



HAL
open science

Chimie de coordination du baryum : synthèse et applications en catalyse

Erwann Le Coz

► **To cite this version:**

Erwann Le Coz. Chimie de coordination du baryum : synthèse et applications en catalyse. Chimie de coordination. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1S052 . tel-02456011

HAL Id: tel-02456011

<https://theses.hal.science/tel-02456011>

Submitted on 27 Jan 2020

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

Erwann LE COZ

**Chimie de Coordination du Baryum : Synthèse et Applications
en Catalyse**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 02 Octobre 2019
Unité de recherche : UMR 6226 CNRS Institut des Sciences Chimique de Rennes
UFR Science et Propriétés de la Matière

Rapporteurs avant soutenance :

Lutz GADE	Professeur, Universität Heidelberg
Michel ETIENNE	Professeur, Université Toulouse 3

Composition du Jury :

Lutz GADE	Professeur, Universität Heidelberg Rapporteur
Michel ETIENNE	Professeur, Université Toulouse 3 Président du jury, rapporteur
Yann SARAZIN	Chargé de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 Directeur de thèse
J.-F. CARPENTIER	Professeur, Université de Rennes1 Co-directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été financée par le ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et réalisée au sein de l'Equipe Organometallics : Materials & Catalysis (UMR 6226 du CNRS) de l'Université de Rennes 1, sous la direction de Jean-François Carpentier, Professeur à l'Université de Rennes 1, et de Yann Sarazin, chargé de recherche à l'Université de Rennes 1. Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants de thèse, Jean-François et Yann, pour m'avoir donné la possibilité de rejoindre ce groupe. Je vous remercie de m'avoir transmis votre goût pour la recherche fondamentale, vos connaissances dans de nombreux domaines de la chimie et votre rigueur dans le travail. Je vous suis également reconnaissant pour la confiance et la liberté que vous m'avez accordées durant ces trois années de collaboration.

Je suis profondément reconnaissant envers le Pr. Michel Etienne et le Pr. Lutz Gade, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie d'autre part le Dr. Adrian et le Pr. Cristian Silvestru pour les travaux fructueux que nous avons réalisés en collaboration ainsi que l'expérience que nous avons partagée au cours de nos différents projets. J'aimerais aussi remercier le Dr. Sven Tobisch (University of St. Andrews, Royaume-Uni), le Pr. Jean-Yves Saillard (Université Rennes 1), le Dr Samia Kahlal (Université Rennes 1), le Dr. Laura Falivene et le Pr. Luigi Cavallo (KAUST, Arabie Saoudite) qui ont effectués les calculs DFT présentés dans ce manuscrit. Cette aide précieuse menée au travers d'une collaboration entre nos équipes m'a permis de comprendre avec un œil nouveau les mécanismes opératoires impliqués dans ces travaux de recherche et de m'ouvrir à d'autres thématiques.

Les résultats obtenus durant cette thèse n'auraient rien été sans l'aide de Clément Orione (CRMPO) pour l'analyse RMN, de Muriel Escadeillas (CRMPO) pour l'analyse élémentaire, de Philippe Jehan et Fabian Lambert (CRMPO) pour l'analyse par spectrométrie de masse. Je remercie également Thierry Roisnel et Vincent Dorcet du service de radiocristallographie de l'Université de Rennes 1.

Au cours de ces trois années de thèse j'ai pu rencontrer de nombreuses personnes (stagiaires, thésards, post-docs ou étudiants de passage) sans qui, cette expérience aurait été complètement différente et que je tiens à remercier.

J'aimerais commencer par remercier les anciens du bureau 911 avec qui j'ai pu partager de bons moments. Eva, qui a su partager sa bonne humeur et sa joie de vivre à tout le monde dans le labo ainsi que son amour du fromage. Lucas, avec son énergie et sa gentillesse. Tu m'as fait redécouvrir internet avec tes vidéos que je recevais le midi par surprise (certaines restent encore obscures pour moi). Romain, sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Merci pour tous ces moments passés ensemble au labo mais aussi à discuter autour d'une bière ou encore à la salle (quand on arrivait à se motiver mutuellement). Nous avons partagé de nombreux délires ensemble dans lesquels nous nous sommes

parfois un peu trop emporté (Ps : notre œuvre d'art est toujours là pour égayer le bureau 911). Hanieh, ces trois années passées à travailler à tes côtés ont été un vrai plaisir. Nous avons pu partager de bons moments et de grandes discussions. Mais aussi les nouveaux occupants du 911. Joanna, avec qui j'ai passé de bons moments et qui a réussi à me supporter pendant presque deux ans malgré les petites frayeurs que j'ai pu lui faire en passant discrètement à l'improviste à sa paillasse. Je te souhaite plein de bonnes choses pour la suite et beaucoup de réussite pour la fin de ta thèse. Peter, avec son goût prononcé pour les petits feux et les cristaux. Valérie et Dimitra qui nous ont rejoints plus tard. Et enfin Rama qui a fini par rejoindre le 911. J'ai appréciés nos petites discussions et ta grande gentillesse.

Je n'oublie pas les personnes du bureau 910. Tout d'abord Xavier, ta joie de vivre et ton petit grain de folie ont été une bouffée d'air frais dans le labo. Je suis content d'avoir pu rencontrer une personne comme toi au cours de ces trois années et surtout ne change pas. Je te souhaite de finir cette thèse en beauté et plein de bonnes choses pour l'avenir. Abdallah, je te remercie de m'avoir fait profiter de ton expérience et de tes conseils mais aussi pour les moments que nous avons partagés. Kana, pour l'énergie que tu as su amener dans le labo. Je te souhaite le meilleur pour cette thèse et aussi beaucoup de courage !

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées et que je n'ai pas encore citées : Orlando, Thierry, Annabella, Liye, Hui, Hassan mais aussi les stagiaires et nos voisins de labo d'à côté, Marc, Julien, Stéphane, Lucie, Gilles, Olivier et Muriel.

Je remercie particulièrement tous les membres de ma famille, notamment mes parents, pour avoir partagé avec moi ces moments et m'avoir suivi et encouragé pendant ces trois ans. Merci pour tout ce que vous avez fait pour me faire devenir la personne que je suis aujourd'hui.

Pour finir, je voudrais remercier mon plus grand soutien au cours de cette thèse, Noémie. Tu as su me soutenir, m'encourager, me supporter mais aussi m'écouter râler quand les choses n'allaient pas comme je le souhaitais au labo. Donc pour cela j'aimerais juste te dire merci et je t'aime.

Table des matières

1. Chapitre I : Etude Bibliographique.....	1
1.1 Introduction Générale.....	3
1.2 Synthèse et stabilisation de complexes du groupe 2.....	5
1.2.1 Stratégies de synthèse des complexes.....	5
1.2.1.1 Synthèse de complexes homoleptiques.....	5
1.2.1.2 Synthèse de complexes hétéroleptiques.....	7
1.2.2 Stabilisation de complexes hétéroleptiques.....	8
1.2.2.1 Stabilisation stérique.....	8
1.2.2.2 Stabilisation électronique.....	11
1.2.3 Stabilisation de complexes de basse coordinance.....	11
1.2.3.1 Interactions secondaires : Définition.....	12
1.2.3.2 Interactions secondaires : Quantification.....	12
1.2.3.3 Interactions secondaires $M \cdots C(\pi)$	13
1.2.3.4 Interactions secondaires $M \cdots F$	13
1.2.3.5 Interactions secondaires $M \cdots H-E$ ($E = C, Si$).....	14
1.3 Application en catalyse.....	15
1.3.1 Polymérisation.....	15
1.3.1.1 Polymérisation par ouverture de cycle.....	15
1.3.1.2 Polymérisation du styrène.....	16
1.3.2 Hydroélémentation.....	17
1.3.2.1 Hydroamination.....	18
1.3.2.2 Hydrophosphination.....	19
1.3.2.3 Hydrosilylation.....	20
1.3.2.4 Hydroboration.....	21
1.3.3 Couplages déshydrogénants.....	22
1.3.3.1 Couplage $Si-H/H-N$	23
1.3.3.2 Couplage $B-H/H-N$	26
1.4 Résumé et présentation des travaux de thèse.....	27
1.5 Références.....	29
2. Chapitre II : Complexes Baryum-Borylates: Synthèse et Application en Catalyse de Couplage Déshydrogénant BO-H/H-Si.....	37
2.1 Synthèse de complexes baryum-borylates.....	39
2.1.1 Introduction.....	39

2.1.2 Stratégie de synthèse générale.....	41
2.1.3 Synthèse de proligand	43
2.1.4 Synthèse et caractérisation des complexes borylates de baryum.....	43
2.1.4.1 $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)(thf)_2]$ (1).....	43
2.1.4.2 $[Ba\{\mu_2-N(SiMe_3)_2\}(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)]_2$ (2).....	44
2.1.4.3 $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)(tol)]$ (3).....	46
2.1.4.4 $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)]$ (4).....	48
2.1.4.5 $[LO^{NO_4}\{Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)]$ (5).....	52
2.1.4.6 <i>Interprétation</i>	54
2.2 Synthèse de borasiloxanes par catalyse de couplage déshydrogénant	55
2.2.1. Introduction.....	55
2.2.2. Système catalytique à base de baryum pour le déshydrocouplage BO–H/H–Si.....	57
2.2.2.1 <i>Influence de l'identité du précatalyseur</i>	57
2.2.2.2 <i>Réactivité et sélectivité du précatalyseur $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$</i>	61
2.2.3. Etude cinétique du couplage déshydrogénant BO–H/H–Si.....	65
2.2.3.1. <i>Détermination de la loi de vitesse de la réaction</i>	66
2.2.3.2 <i>Détermination des paramètres d'activation</i>	72
2.2.3.3 <i>Etude des effets électroniques sur la réactivité – équation de Hammett</i>	74
2.2.4 Etude mécanistique théorique par calcul DFT.....	76
2.2.4.1 <i>Détermination des espèces catalytiques potentielles</i>	76
2.2.4.2 <i>Mécanisme potentiel impliquant une espèce dimérique</i>	78
2.2.4.3 <i>Mécanisme potentiel impliquant une espèce monomérique</i>	79
2.2.4.3 <i>Conclusion sur les calculs DFT</i>	80
2.3 Conclusion générale.....	81
2.4 Partie expérimentale.....	83
2.5 Références.....	91
3. Chapitre III : Complexes Baryum-Silanolates: Synthèse et Application en Couplage Déshydrogénant.....	95
3.1 Synthèse de complexes baryum-silanolates.....	97
3.1.1 Introduction.....	97
3.1.2 Synthèse de proligands silanols.....	99
3.1.3 Synthèse et caractérisation de complexes silanolates.....	100

3.1.3.1	$[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}.thf]$ (6)	100
3.1.3.2	$[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}]$ (7)	101
3.1.3.3	$[Ba\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ (8)	105
3.2	Synthèse de siloxanes dissymétriques par couplage déshydrogénant	107
3.2.1.	Introduction	107
3.2.2.	Etude expérimentale du système catalytique pour le couplage SiO–H/H–Si	109
3.2.2.1	Etude de l'influence de la nature du précatalyseur sur la réactivité	109
3.2.2.2	Réactivité et sélectivité du système	113
3.2.3	Etude cinétique du couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si	119
3.2.3.1.	Détermination de la loi de vitesse de la réaction	120
3.2.3.2.	Détermination des paramètres d'activation	124
3.3	Conclusion générale	125
3.4	Partie expérimentale	127
3.5	Références	133
4.	Chapitre IV : Baryum-borylates et silanolates de Basse Coordinance:	
	Etude Structurale	137
4.1	Introduction	139
4.2	Synthèse de complexes de type alcoolates de basse coordinance	141
4.2.1	Complexes baryum-borylates	141
4.2.1.1	Synthèse d'acides boriniques	141
4.2.1.2	Synthèse et caractérisation des complexes-borylates	143
4.2.1.3	Bilan intermédiaire	152
4.2.2	Synthèse de complexes alcoolates mixtes	153
4.2.2.1	Complexes de baryum silanolates et/ou borylates	153
4.2.2.2	Complexes de baryum hétéroleptiques phénolates/borylates et phénolates/silanolates	157
4.3	Mise en perspective des résultats expérimentaux	159
4.4	Calculs théoriques	161
4.4.1	Etudes des ligands anioniques	161
4.4.2	Etudes des complexes	166
4.4.3	Conclusion	167

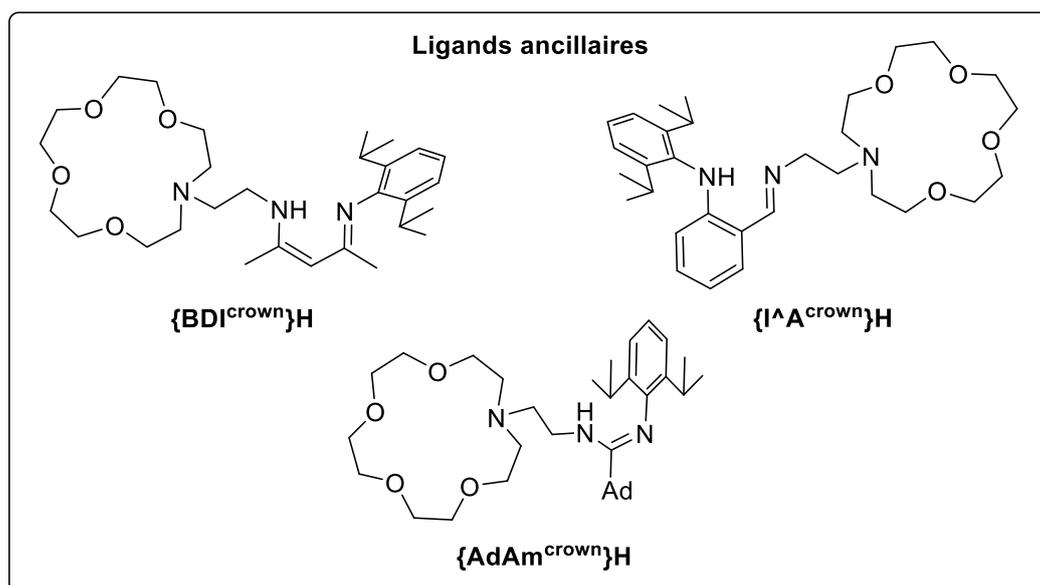
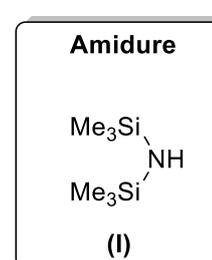
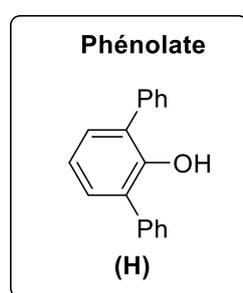
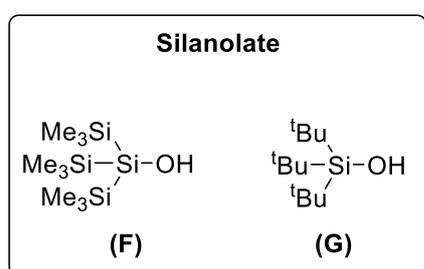
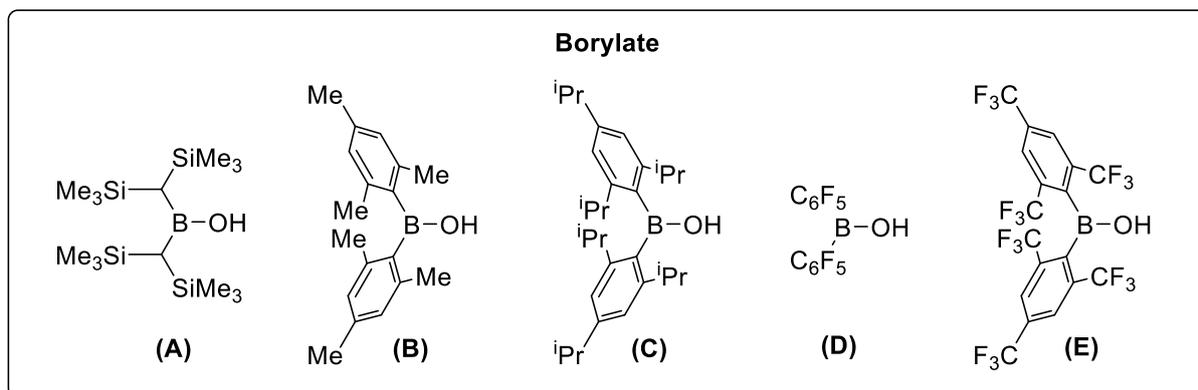
4.4 Conclusion générale.....	167
4.5 Partie expérimentale.....	169
4.6 Références.....	175
5. Chapitre V : Synthèse de nouveaux ligands ancillaires et de complexes hétérobimétalliques de calcium et baryum.....	177
5.1 Synthèse de nouveaux ligands ancillaires adaptés à la chimie du baryum.....	179
5.1.1 Introduction.....	179
5.1.2 Synthèse et caractérisation des proligands.....	181
5.1.2.1 Proligands cibles.....	181
5.1.2.2 Synthèse des proligands.....	182
5.1.3 Synthèse et caractérisation des complexes de baryum.....	186
5.1.3.1 Synthèse des complexes $[\{AdAm^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ et $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$	186
5.1.3.2 Caractérisation du complexe $[\{Am^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (16).....	187
5.1.3.3 Caractérisation du complexe $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (17).....	189
5.1.4 Application en hydrophosponation intermoléculaire de vinylarènes.....	191
5.1.4 Conclusion et perspectives.....	193
5.2 Synthèse de complexes hétérobimétalliques	194
5.2.1 Introduction.....	194
5.2.2 Synthèse et caractérisation.....	196
5.2.2.1 Stratégie de synthèse.....	196
5.2.2.2 Synthèse de complexes hétérobimétalliques Ca/Li et Ba/Li.....	197
5.2.2.3 Caractérisation du complexe $[Li(tmeda)_2]^+ \cdot Ca(CHPh_2)_3(thf)^-$ (19).....	198
5.2.2.4 Caractérisation du complexe $[Ba(CHPh_2)_2(tmeda)]$ (20).....	200
5.2.3 Conclusion et perspectives.....	201
5.3 Partie expérimentale.....	203
5.4 Références.....	213
6. Conclusion générale.....	217
7. Annexes.....	225

Liste des abréviations

Ad	Adamenthyle
Ae	Alcalino-Terreux
BDI	β -diketimate
Bn	Benzyle
Bu	Butyle
C₆D₆	Benzène deutéré
Conv.	Conversion
Cp	Cyclopentadiène
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
Dipp	2,6-diisopropylphényle
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
Eq	Equivalent
Et	Ethyle
fmes	2,4,6-tris(trifluorométhyl)phényle
g	Grammes
h	Heures
iPr	Isopropyle
K	Kelvin
{Lig}	Ligand ancillaire
Me	Méthyle
Mes	2,4,6-triméthylphényle
Nu	Nucléophile
N'	HN(SiMe ₃) ₂

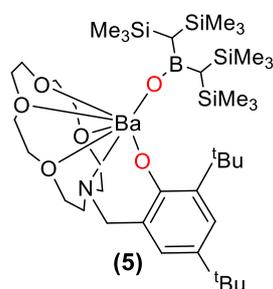
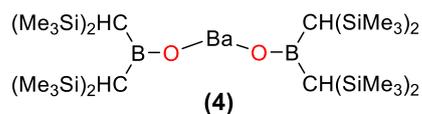
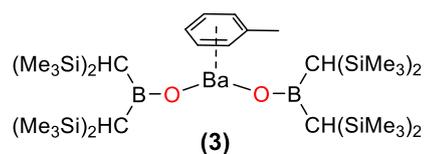
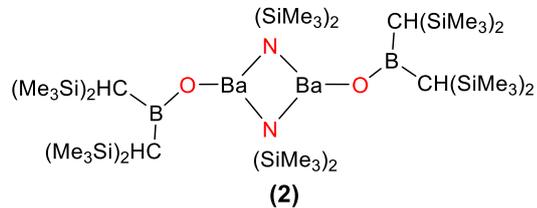
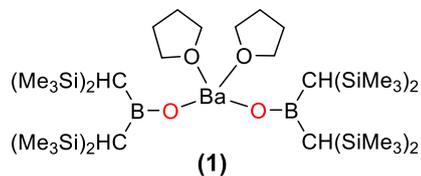
pKa	Constante d'acidité
Ph	Phényle
pmdeta	N,N,N',N'',N'''-Pentaméthylédiéthylènetriamine
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TA	Température ambiante
tBu	Tert-butyle
thf	Tétrahydrofurane
thf-d8	Tétrahydrofurane deutéré
tmeda	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
tripp	2,4,6-triisopropylphényle
TOF	Turn Over Frequency
TON	Turn Over Number

Liste des Ligands

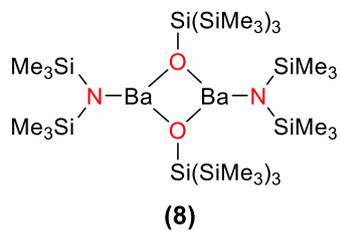
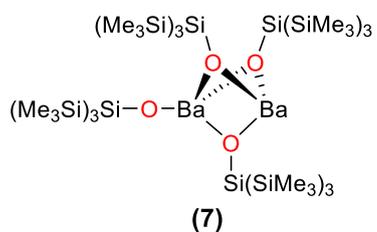
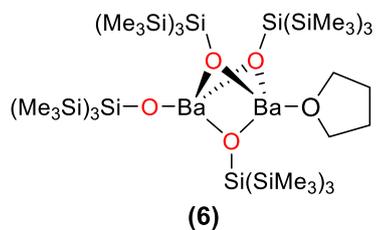


Liste des Complexes

Chapitre II

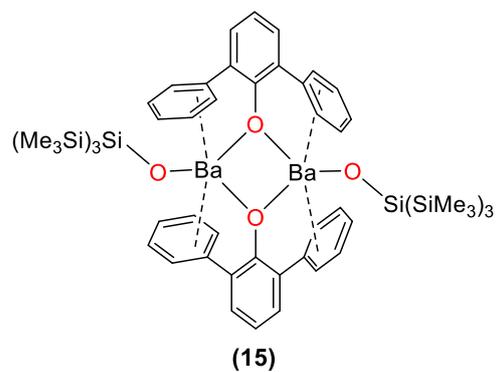
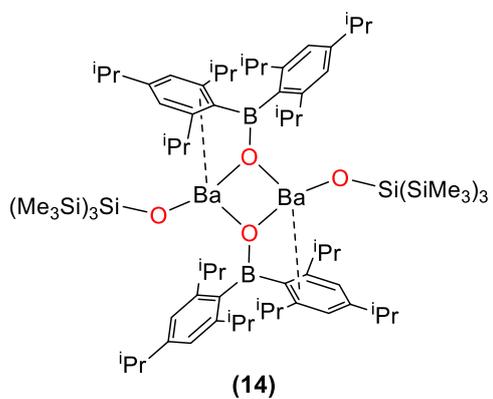
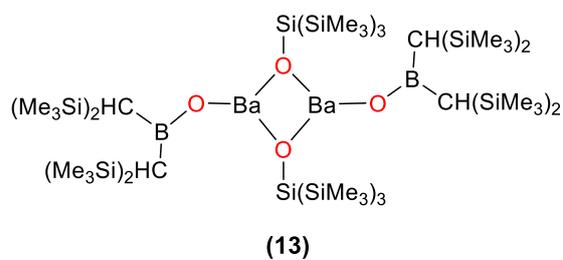
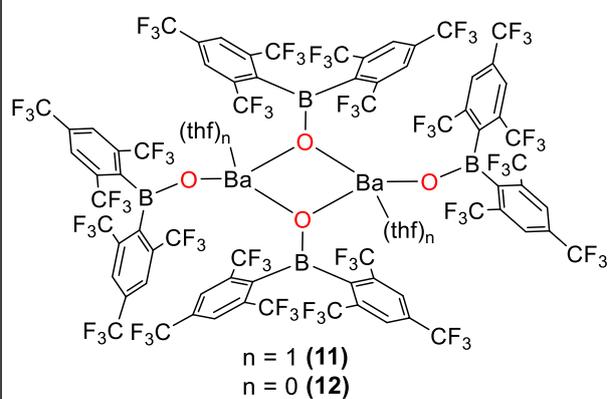
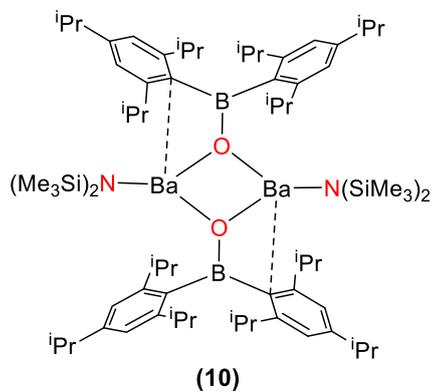
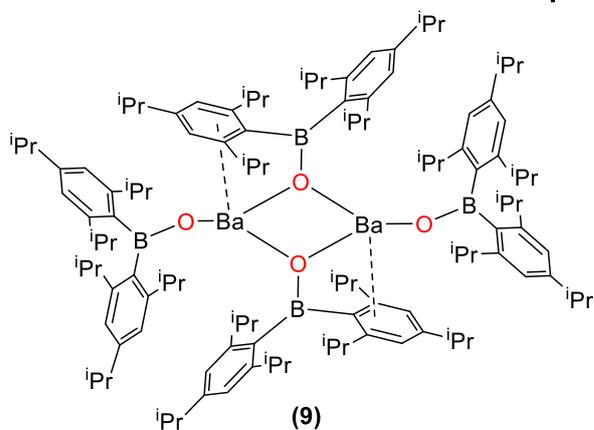


Chapitre III



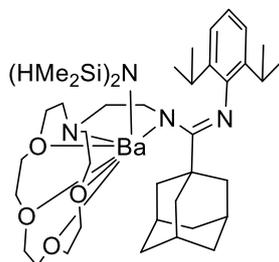
Liste des Complexes

Chapitre IV

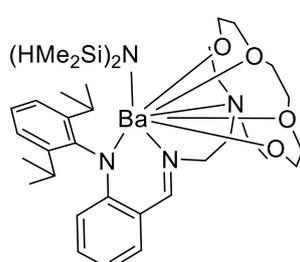


Liste des Complexes

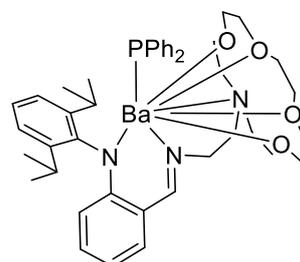
Chapitre V



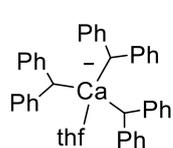
(16)



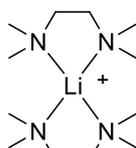
(17)



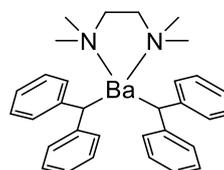
(18)



(19)



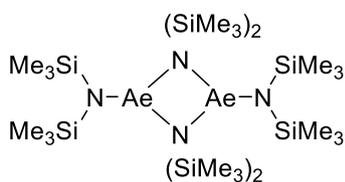
(20)



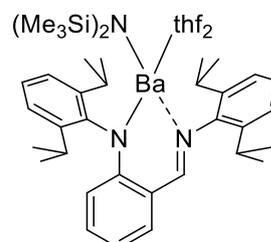
Précurseurs et Précatalyseurs



Ae = Ca **CaN'₂.thf₂**
 Sr **SrN'₂.thf₂**
 Ba **BaN'₂.thf₂**



Ae = Ca **CaN'₂**
 Sr **SrN'₂**
 Ba **BaN'₂**



BaN'Ln

Chapitre I : Etude Bibliographique

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Introduction Générale

La chimie des métaux alcalino-terreux lourds (calcium, strontium et baryum) a longtemps été décrite comme difficile et imprévisible contrairement à la chimie du magnésium, leur plus léger congénère. En effet, la chimie des métaux alcalino-terreux en général a longtemps été restreinte aux travaux de Grignard sur ses réactifs éponymes qui lui ont valu le prix Nobel en 1912.^[1] Malgré certains efforts, il est rapidement apparu que la formation de tels composés avec les métaux alcalino-terreux lourds était beaucoup plus difficile et reflétait une réactivité bien différente de celle du magnésium.^[2] L'extrême sensibilité à l'air et à l'humidité de ces produits est probablement la première source du problème. Leur faible stabilité thermique ajoute ensuite une source de complexité.

Les métaux du groupe 2 et plus particulièrement le calcium, le strontium et le baryum sont caractérisés par leur large rayon ionique ($\text{Ca}^{2+} = 1,00 \text{ \AA}$; $\text{Sr}^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$; $\text{Ba}^{2+} = 1,35 \text{ \AA}$ pour un nombre de coordination de 6),^[3] une forte électropositivité, forte polarisabilité ainsi qu'une forte acidité de Lewis. Toutes ces propriétés intrinsèques aux métaux alcalino-terreux suivent une tendance monotone en descendant la colonne du tableau périodique : toutes augmentent, sauf l'acidité de Lewis qui elle diminue du fait du volume croissant du cation (Figure 1.1). La grande majorité des complexes basés sur des métaux alcalino-terreux présentent un degré d'oxydation +2 très stable leur conférant une configuration électronique s^0d^0 . Seules quelques exceptions possédant un degré d'oxydation +1 ont pu être observées dans le cas du magnésium et du calcium.^[4] Du fait de leur large rayon ionique et de leur forte électropositivité, les métaux alcalino-terreux lourds et plus spécialement le calcium sont souvent comparés aux lanthanides trivalents ($\text{La}^{3+} = 1,03 \text{ \AA}$; $\text{Nd}^{3+} = 0,98 \text{ \AA}$; $\text{Sm}^{3+} = 0,96 \text{ \AA}$).^[3] De même que les complexes avec les métaux du groupe 2, les complexes de lanthanides Ln^{3+} présentent une configuration électronique s^0d^0 . Les cations de ces deux familles de métaux interagissent de préférence avec des ligands durs et présentent un fort caractère oxophile. Leurs réactivités chimiques sont de fait souvent voisines.

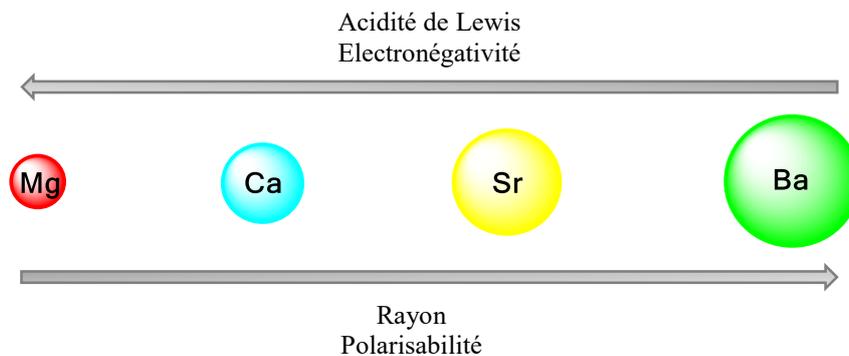


Figure 1.1. Différence entre les propriétés des métaux alcalino-terreux.

Malgré l'extrême sensibilité des complexes de métaux alcalino-terreux à l'air et l'humidité ainsi que leur forte tendance à la formation d'agrégats faiblement solubles, l'un des plus gros défis de cette chimie reste la formation de complexes hétéroleptiques de type $[\{\text{Lig}\}\text{AeNu}]$ ($\{\text{Lig}\}$ = ligand ancillaire monoanionique, Nu = nucléophile monoanionique). En effet, tout comme le comportement dynamique des Grignards $[\text{NuMgX}]$ illustré par l'équilibre de Schlenk, les complexes $[\{\text{Lig}\}\text{AeNu}]$ présentent une forte tendance à la redistribution de façon irréversible vers les espèces homoleptiques $[\{\text{Lig}\}_2\text{Ae}]$ et $[\text{AeNu}_2]_n$ thermodynamiquement plus stables (Figure 1.2).



Figure 1.2. Redistribution de ligands pour les complexes hétéroleptiques de métaux alcalino-terreux.

Cette facile tendance à la redistribution de ligands est attribuée au fort caractère ionique des liaisons métal-ligand dues aux propriétés des métaux du groupe 2 (large rayon ionique et électropositivité) qui augmentent en descendant dans le groupe. Avec l'augmentation du caractère ionique des liaisons métal-ligand, une tendance suivant l'ordre $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ peut être observée pour la redistribution de ligands. Par exemple, les complexes $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]$ et $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2.\text{thf}]$ sont inertes vis-à-vis de la redistribution (cinétiquement stables) alors que les complexes $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{SrN}(\text{SiMe}_3)_2.\text{thf}]$ et $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_3)_2.\text{thf}]$ se réarrangent en solution (Figure 1.3).^[6]

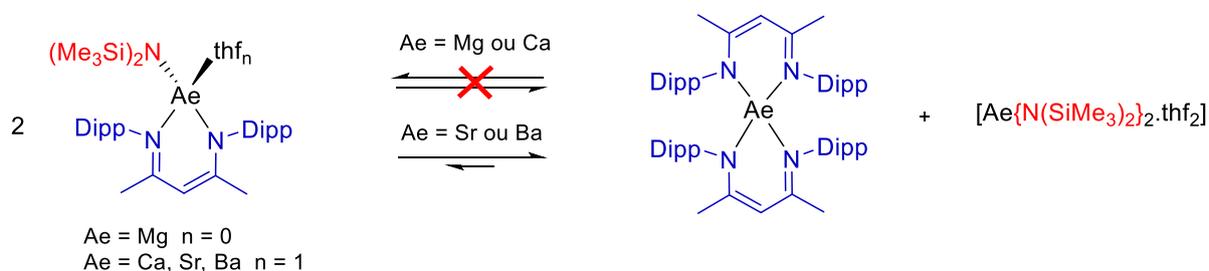


Figure 1.3. Redistribution de ligands pour les complexes hétéroleptiques $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{Ae-N}(\text{SiMe}_3)_2.(\text{thf})_n]$.^[6]

Ce chapitre a pour but de montrer un aperçu des différentes méthodes de synthèse de complexes basées sur les métaux du groupe 2 ainsi que les méthodes élaborées au cours du temps pour la stabilisation de ces complexes. Pour finir, l'application de ce type de complexes en catalyse homogène est illustrée avec les réactions les plus utilisées.

1.2 Synthèse et stabilisation de complexes du groupe 2

1.2.1 Stratégies de synthèse des complexes

S'il existe des précurseurs commerciaux pour la chimie organométallique du magnésium, ce n'est actuellement pas le cas pour la chimie des métaux alcalino-terreux lourds, malgré leur intérêt grandissant. Cette absence représente un problème important et c'est pourquoi, de nombreuses méthodes de synthèse ont été élaborées pour un accès facile à différents types de précurseurs homo- et hétéroleptiques. Dans cette partie, nous décrivons les méthodes de synthèse les plus utilisées.

1.2.1.1 Synthèse de complexes homoleptiques

Malgré un grand nombre de méthodes de synthèse pouvant être employées, seules six des plus pertinentes et des plus utilisées dans la littérature seront présentées. Ces différentes techniques pour la synthèse de complexes de type $[AeR_2.L_n]$ sont illustrées dans le Schéma 1.1 et seront brièvement discutées.

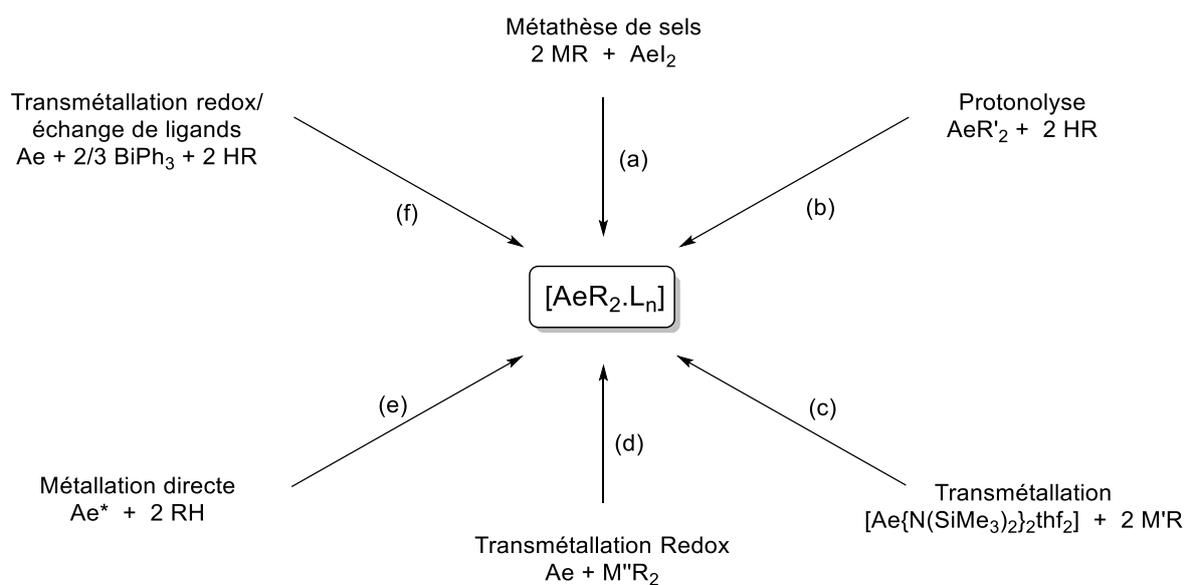


Schéma 1.1. Illustration des méthodes pour la synthèse de précurseurs de type $[AeR_2.L_n]$ ($Ae = Ca, Sr$ ou Ba ; $M' = Li, Na$ ou K ; $M'' = Hg$ ou Sn ; $R =$ alkyle, aryle).

(a) La métathèse de sels est une des méthodes les plus anciennes et a permis la synthèse de nombreux types de complexes au fil des années.^[7] La mise en œuvre de cette réaction est relativement simple et ne nécessite que l'utilisation d'halogénures de métaux alcalino-terreux ($[AeX_2]$) commerciaux pour la majorité et deux équivalents des complexes organo-alcalins ($[MR]$) généralement faciles d'accès. Néanmoins, malgré une mise en place facile, différents paramètres sont à prendre en compte comme le solvant, l'halogénure et le métal alcalin utilisé. Lorsque la combinaison de ces éléments n'est pas optimale, des réactions incomplètes peuvent entraîner la formation de complexes « ate »

souvent difficile à détecter et à éliminer. Par exemple, pour les métaux alcalino-terreux lourds, le choix d'iodures $[AeI_2]$ et de précurseurs de potassium $[KR]$ est généralement la meilleure combinaison.

- (b) La protonolyse est une des méthodes les plus propres et faciles à mettre en œuvre. Cependant, cette méthode reste très dépendante de la différence de pKa entre le précurseur $[AeR'_2]$ et le proligand RH. En règle générale, les précurseurs utilisés sont des amidures de types $[Ae\{N(SiMe_3)_2\}_2.thf_n]$ (Ae = Ca, Sr ou Ba; n = 0 ou 2) très attractifs pour leur forte solubilité dans les solvants organiques classiques et ne générant que des sous-produits volatiles faciles à éliminer.^[8] Mais l'utilisation de ces amidures reste restreinte aux substrats possédant un pKa inférieur à $HN(SiMe_3)_2$ (pKa = 26, DMSO).^[9] Néanmoins, l'utilisation de précurseurs possédant des groupements au pKa plus élevé tels que les benzyles $^-CH_2Ph$ (pKa = 41, DMSO)^[10] peut être une alternative.
- (c) La transmétallation est généralement utilisé pour la synthèse de complexes présentant une faible solubilité. En effet, ce principe d'échange de ligands entre deux différents métaux est basé sur un équilibre pouvant être déplacé facilement par la précipitation d'un produit. Ce principe a notamment été illustré par Harder avec la synthèse de dibenzylbaryum ($[BaBn_2]$) mais aussi par Anwander avec la synthèse de diméthylcalcium ($[CaMe_2]_n$) (Schéma 1.2).^[11,12]

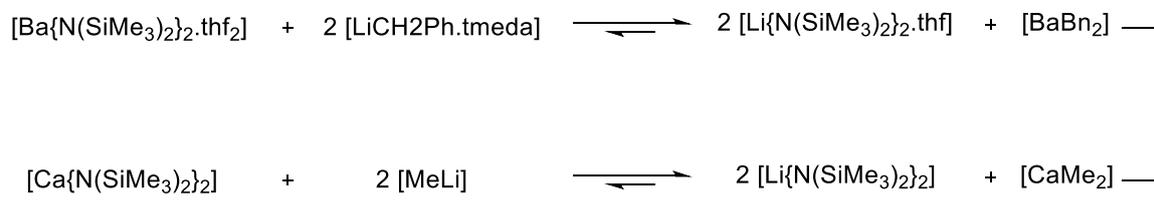


Schéma 1.2. Synthèse du dibenzylbaryum par transmétallation.^[11,12]

- (d) La transmétallation redox est une voie classique pour préparer des composés organométalliques impliquant des métaux électropositifs. Cette méthode a permis la synthèse de nombreux complexes en utilisant des précurseurs de mercure ou d'étain.^[13] Contrairement à de nombreuses autres, elle permet d'isoler facilement des complexes exempts de co-ligands, notamment de solvants donneurs tels que le thf ou le diéthyl éther. Cependant, la toxicité des précurseurs de mercure et, dans une plus faible mesure, d'étain reste un problème pour ces réactions.
- (e) La métallation directe est une méthode possédant de nombreux avantages. Contrairement aux précédentes méthodes décrites, celle-ci ne nécessite pas la synthèse de précurseurs en amont permettant une synthèse à partir de produits commerciaux directement. De plus, le seul produit secondaire généré au cours de la réaction est du dihydrogène ce qui facilite la purification.

Cependant, tout comme la protonolyse, cette méthode est fortement dépendante du pKa des substrats utilisés. Les ligands fortement acides peuvent être utilisés directement avec le métal à plus ou moins haute température.^[14] Quant aux substrats possédant un pKa plus élevé, une activation du métal en présence d'ammoniac anhydre est nécessaire pour le bon fonctionnement de la réaction.^[15]

- (f) La méthode de transmétallation redox/échange de ligand est une méthode de substitution à la transmétallation redox qui a l'inconvénient d'utiliser des réactifs généralement très toxiques. Cette technique met en œuvre dans un premier temps une réaction de transmétallation redox entre un métal alcalino-terreux et BiPh₃ afin de générer des complexes diphényles de type [AePh₂]. Ces derniers étant peu stables, l'étape de transmétallation redox doit être suivie directement d'une étape de protonolyse avec pour seuls sous-produits deux équivalents de benzène. Cette réaction permet la synthèse de différents types de produits^[16] tout en utilisant une complexe de bismuth moins toxique que le mercure ou l'étain, stable à l'air et l'humidité mais aussi avec un coût très faible.

1.2.1.2 Synthèse de complexes hétéroleptiques

Contrairement à la synthèse de complexes homoleptiques, très peu de méthodes permettent la synthèse de complexes hétéroleptiques [$\{\text{Lig}\}\text{Ae}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$] (Lig = ligand ancillaire; Ae = Ca, Sr ou Ba) ; du moins, leur caractère de généralité est très limité. Ici seules deux de ces méthodes seront présentées.

- (a) La première méthode est la protonolyse. Dans le cas des complexes hétéroleptiques, cette méthode nécessite généralement l'utilisation d'un mélange équimolaire du précurseur métallique [$\text{Ae}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$] (Ae = Ca, Sr ou Ba) et du proligand $\{\text{Lig}\}\text{H}$ choisi (Schéma 1.3). De même que pour les composés homoleptiques, le pKa du proligand est un facteur important pour le bon déroulement de cette réaction.

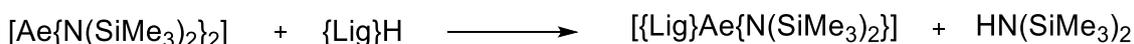


Schéma 1.3. Synthèse de complexe hétéroleptique par protonolyse.

- (b) La seconde méthode est la métathèse de sels qui peut être réalisée selon deux protocoles différents. Dans un premier temps, la métathèse entre l'halogénure [AeI_2] et un mélange contenant un équivalent de chacun des précurseurs [$\text{K}\{\text{Lig}\}$] et [$\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$] permet d'obtenir le complexe hétéroleptique souhaité (Schéma 1.4). Cependant, cela nécessite la synthèse et l'insolation au préalable du précurseur [$\text{K}\{\text{Lig}\}$]. Mais il est possible, si le pKa du proligand le permet, de réaliser cette réaction en « one pot » en mélangeant deux équivalents de [$\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$] avec un équivalent du proligand $\{\text{Lig}\}\text{H}$ et un équivalent de [AeI_2].

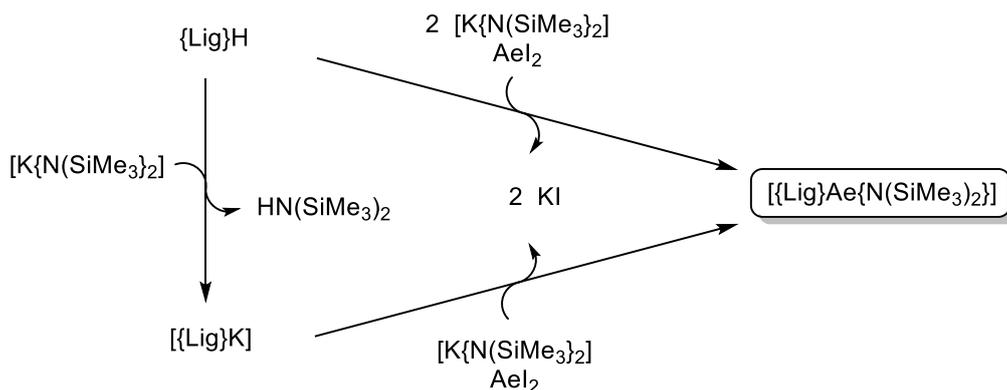


Schéma 1.4. Synthèse de complexe hétéroleptique par métathèse de sels.

1.2.2 Stabilisation de complexes hétéroleptiques

Les complexes hétéroleptiques de type $[\{\text{Lig}\}\text{AeNu}]$ ($\{\text{Lig}\}$ = ligand ancillaire, Nu = nucléophile, généralement tous deux monoanioniques) ont démontré des résultats très encourageants en tant que précatalyseurs pour différents types de transformations organiques (hydroélémentation, polymérisation par ouverture de cycle, etc...). Cependant, comme on l'a mentionné précédemment, ce type de complexe est fortement sujet à la redistribution de ligands, ce qui dans la majorité des cas, peut entraîner une forte diminution de la réactivité ou de la sélectivité du système initialement mis en jeu.

Dans la chimie des métaux alcalino-terreux, l'équilibre de Schlenk entre les complexes hétéroleptiques et homoleptiques est généralement déplacé vers la formation des espèces homoleptiques. Cela s'explique par leur meilleure stabilité thermodynamique mais aussi par la formation d'espèces polynucléaires de faible solubilité entraînant un déplacement de l'équilibre par leur précipitation. Afin de remédier à ce problème d'échange de ligands en solution, deux stratégies ont été employées pour la synthèse de complexes de type $[\{\text{Lig}\}\text{AeNu}]$. Ces méthodes font intervenir soit une stabilisation stérique en employant des ligands volumineux, soit une stabilisation électronique avec la coordination intramoléculaire ou intermoléculaire d'hétéroatomes. Il faut cependant noter que l'utilisation des ligands présentés dans cette partie a permis majoritairement la stabilisation de complexes hétéroleptiques de calcium et dans de plus rares cas de strontium et de baryum.

1.2.2.1 Stabilisation stérique

La stabilisation stérique des complexes hétéroleptiques réside dans l'utilisation de ligands suffisamment volumineux pour pouvoir « encapsuler » le centre métallique. En effet, l'utilisation d'un tel ligand peut limiter ou empêcher de façon complète la formation du complexe $[\{\text{Lig}\}_2\text{Ae}]$ ce qui déplace l'équilibre vers la formation des espèces hétéroleptiques (Schéma 1.5). Suivant ce principe, un grand nombre de ligands ancillaires multidentates et encombrants ont été développés pour la stabilisation de complexes hétéroleptiques. Ces différents types de ligands seront illustrés ci-dessous, et divisés en deux familles distinctes : ligands bidentates et ligands tridentates.

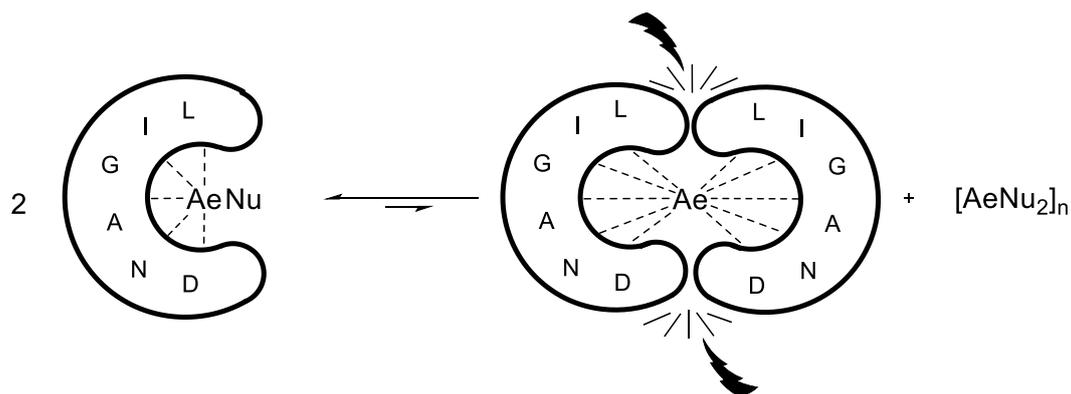


Schéma 1.5. Illustration du principe de stabilisation stérique des complexes hétéroleptiques.

Ligands monoanioniques bidentates

La famille des ligands ancillaires monoanioniques bidentates présente un grand nombre d'entités différentes ; on peut notamment compter les β -dikétimines (BDI),^[17-21] les iminoanilides^[22] et amidinates^[23] parmi les ligands les plus utilisés. Cependant, d'autres ligands tels que les triazénides,^[24] aminotroipimines,^[25] bis(imino)acenaphtène,^[26] bis(oxazoliny)ate,^[27] bis(NHC)borates^[28] et iminopyrrolyles^[29] permettent aussi la synthèse de complexes hétéroleptiques (Figure 1.4).

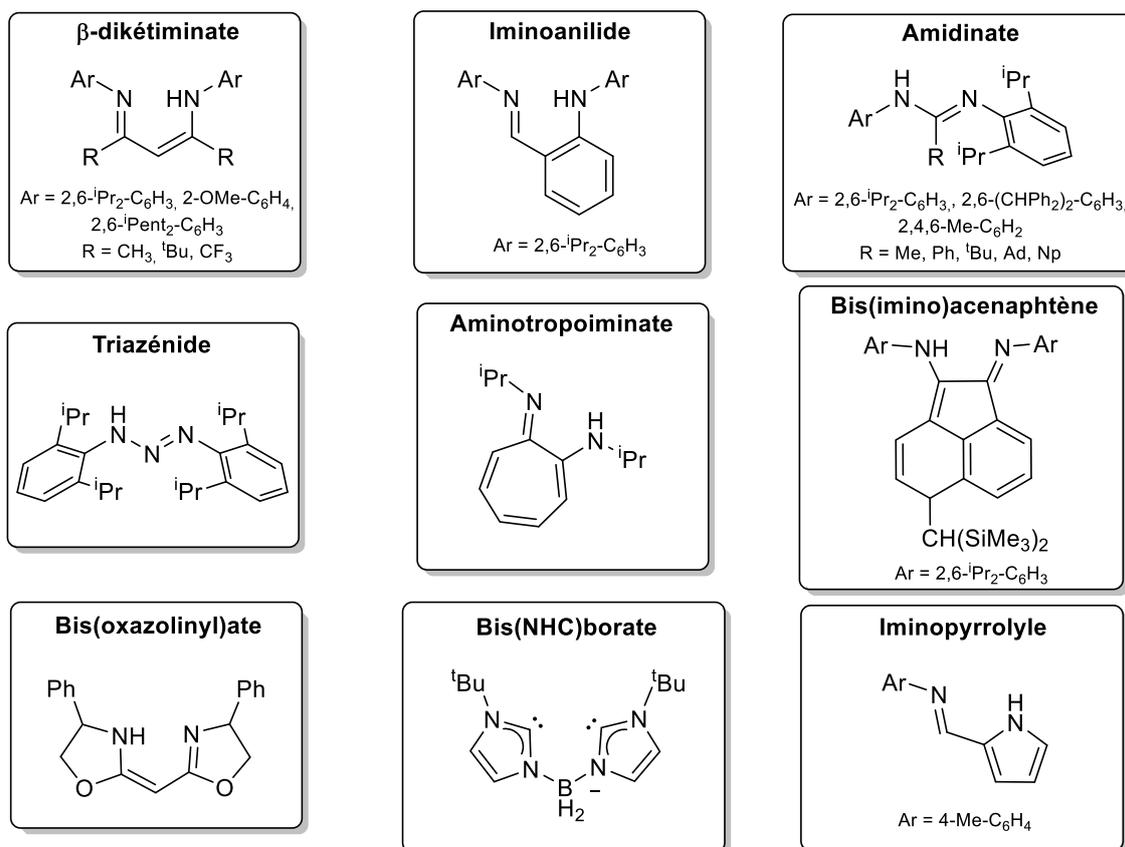


Figure 1.4. Ligands monoanioniques bidentates utilisés pour la stabilisation des complexes hétéroleptiques des alcalino-terreux.

Ligands monoanioniques tridentates

En règle générale, les ligands tridentates utilisés pour la stabilisation de complexes hétéroleptiques présentent de fortes similitudes avec les architectures bidentates discutées précédemment et pour lesquelles un substituant a été ajouté ou modifié afin d'améliorer son potentiel d'encapsulation. Parmi ces ligands modifiés, on peut observer les amino- β -dikétimines, les imidoamidates, les pyridylamidates, les bis(imino)pyrrolyles ainsi que différents ligands scorpionates. Cependant, d'autres ligands portant une architecture différente sont aussi à prendre en compte comme les bis(oxazoliny)amidures ou les iminophénolates.

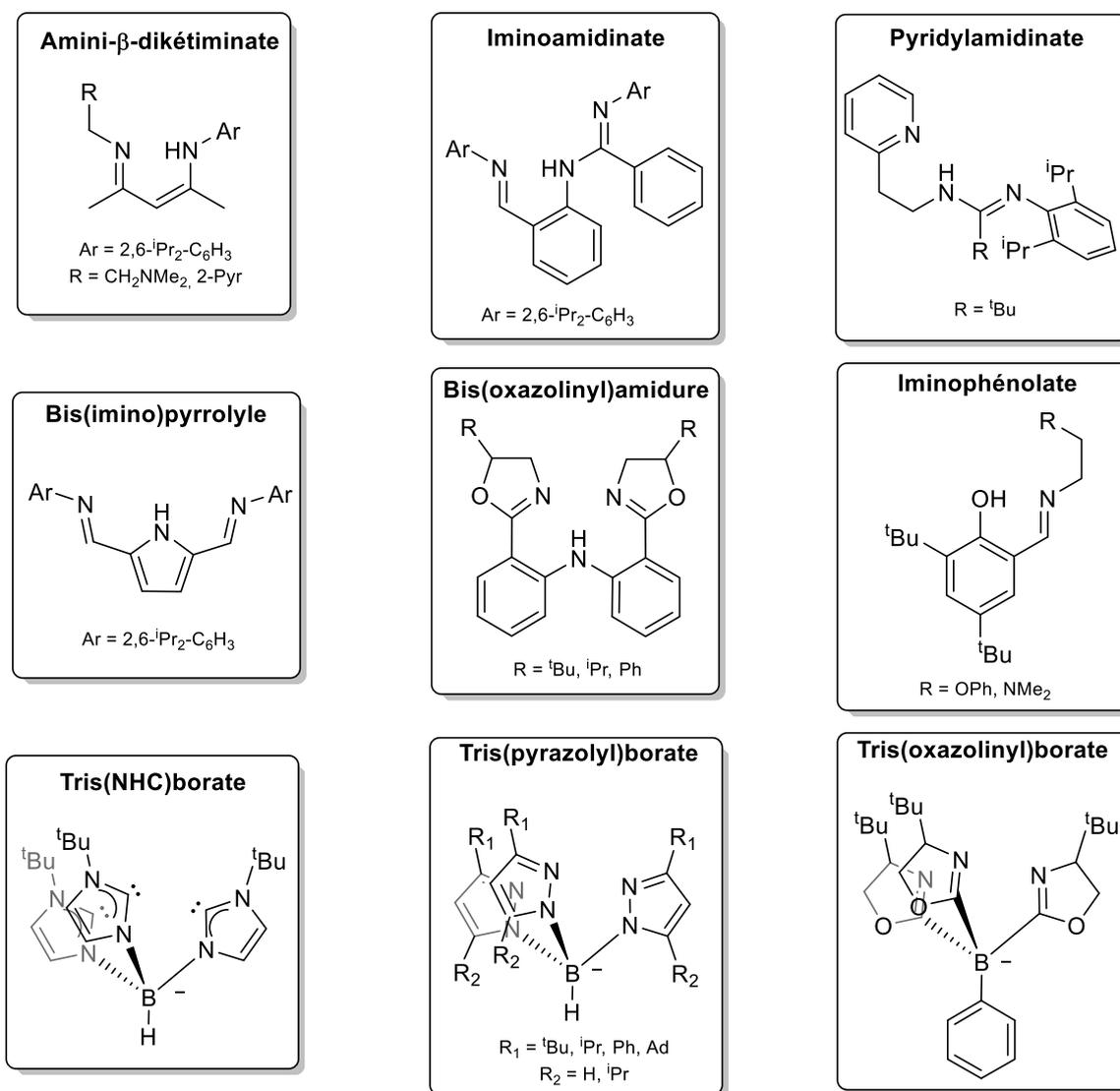


Figure 1.5. Ligands monoanioniques tridentates utilisés pour la stabilisation des complexes hétéroleptiques des alcalino-terreux.

1.2.2.2 Stabilisation électronique

La stabilisation de complexes hétéroleptiques peut se faire de façon stérique comme il a été démontré précédemment, mais aussi de façon électronique. Cette seconde méthode consiste à fournir au métal une densité électronique complémentaire par la coordination d'hétéroatomes ou l'utilisation d'interactions secondaires (§ 1.2.3) afin d'apporter une meilleure stabilisation thermodynamique aux complexes. Pour cela, deux approches ont été envisagées : l'utilisation de ligands multidentates neutres ou l'utilisation de ligands multidentates mono-anioniques.

L'utilisation de ligands neutres ne présente que peu d'occurrences dans la littérature pour la stabilisation de complexes hétéroleptiques et se cantonne aux dérivés des polyéthers et des polyamines^[30] ainsi qu'aux macrocycles tels que les éthers couronnes ou les aza-éthers couronnes.^[31]

Dans les cas des ligands mono-anioniques, le choix de ligands reste tout aussi restreint. Cette famille de ligands comporte seulement certains phénolates^[32] et alcoolates^[33] multidentates mais aussi des macrocycles azotés^[34] (Figure 1.6).

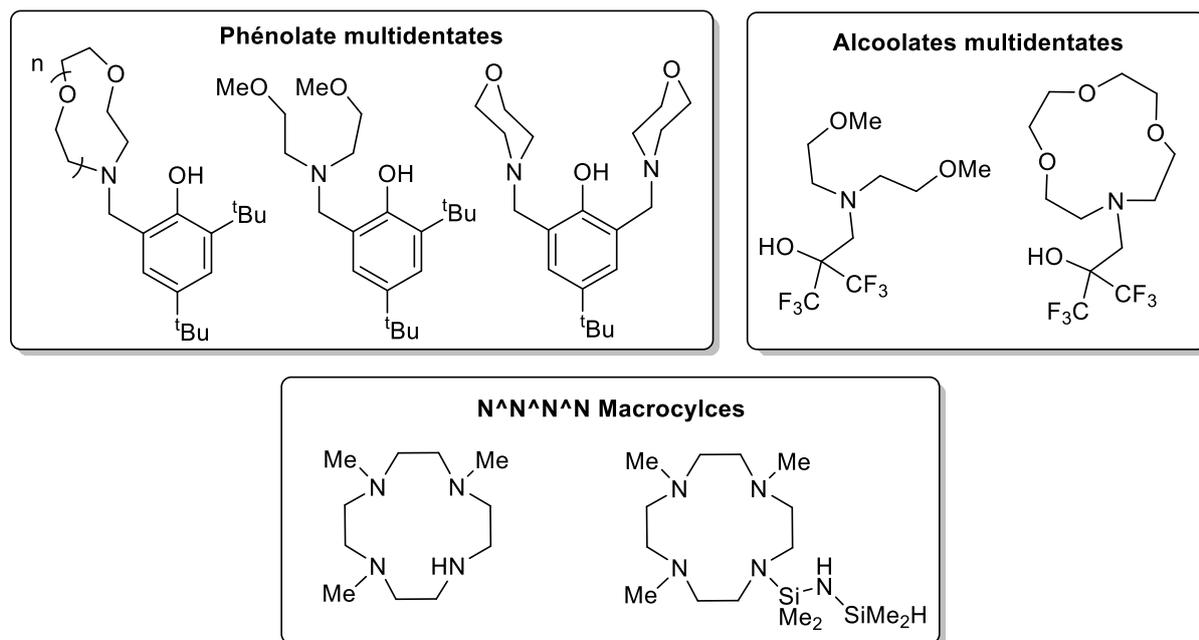


Figure 1.6. Ligands multidentates utilisés pour la stabilisation des complexes hétéroleptiques d'alcalino-terreux.

1.2.3 Stabilisation de complexes de basse coordination

Le large rayon ionique des métaux alcalino-terreux couplé à une forte électropositivité et un caractère oxophile prononcé leur donne une très forte affinité pour les nombres de coordination élevés (8 à 12).^[5a] De ce fait, la synthèse de complexes de basse coordination représente un défi important dans la chimie des métaux du groupe 2. A cause de leur fort besoin en densité électronique pour se stabiliser, la synthèse de complexes de calcium, strontium et plus spécialement de baryum mène généralement à la formation

d'espèces pontées, agrégées, polynucléaires^[5] mais aussi de plus basse nucléarité nécessitant la présence de base(s) de Lewis pour se stabiliser. La formation de ce type de composés pose un réel problème pour leur utilisation. En effet, ces phénomènes peuvent être néfastes pour la solubilité des espèces mises en jeu mais aussi inhiber leur réactivité avec une forte saturation de leur sphère de coordination limitant l'approche et la coordination de substrats.

Au fil du temps, l'utilisation d'interactions secondaires/non-covalentes s'est fortement démarquée pour la stabilisation de complexes de basse nucléarité et de basse coordinance. Il faut noter que ces interactions peuvent aussi être utilisées pour la stabilisation de complexes hétéroleptiques.

1.2.3.1 Interactions secondaires : Définition

Les interactions secondaires, contrairement aux interactions covalentes primaires, sont plus faibles car elles ne font intervenir aucun partage d'électron à proprement dit entre les deux éléments impliqués. Ces interactions plus faibles entre un métal déficient en électrons et un atome ou groupe d'atomes contenant une densité électronique avec une charge neutre forment ainsi un motif accepteur-donneur. Ce phénomène peut être vu sous la forme d'une interaction électrostatique contrairement aux interactions primaires.

1.2.3.2 Interactions secondaires : Quantification

Les interactions secondaires étant nettement plus faibles énergétiquement que les interactions primaires, leur pertinence doit être considérée par rapport au système. Comme les composés de métaux alcalino-terreux présentent souvent des liaisons métal-ligand faibles et hautement polarisées, l'interaction secondaire joue un rôle important. Cependant, peu de théorie et aucune convention n'existe en termes de quantification et d'évaluation de ces interactions. De façon générale, ces interactions sont détectées le plus facilement par DRX (donc à l'état solide) car elles induisent des déformations structurales significatives dans les complexes ainsi qu'une proximité notable entre les éléments impliqués. Cependant, malgré le fait qu'elles soient plus ou moins faciles à détecter, la quantification de ces interactions reste difficile.

Dans la littérature, certains chercheurs rapportent que la mesure de la différence entre les distances interatomiques observées par DRX et la somme de rayon de Van der Waals des atomes impliqués permet de quantifier de telles interactions.^[35] Cette méthode reste néanmoins problématique dans le cas des interactions agostiques à cause de la difficulté à obtenir une localisation précise des hydrogènes par DRX.

Afin de remédier à ce problème de quantification, une méthode semi-empirique dénommée « Bond Valence Sum Analysis » introduite par Brown et Altermatt,^[36] puis développée plus tard par Brese et O'Keefe,^[37] peut être utilisée. Cette méthode basée sur le principe de Pauling^[38] postule que la

valence d'un élément est constitué de différentes valences « élémentaires » (v) de ses liaisons qui peuvent être additionnées. Cette valence de liaison peut être calculée par l'équation (1.1).

$$v = \exp \left[\frac{R_{Met-X} - d_{Met-X}}{B} \right] \quad (1.1)$$

avec R_{Met-X} = distance métal-élément théorique ; d_{Met-X} = distance métal-élément observée par DRX ; B = constante.

D'autres méthodes telles que la RMN ou la spectroscopie infrarouge peuvent aussi se révéler informatives dans certains cas de figures. En effet, la présence d'interactions secondaires en solution peut être déterminée par RMN avec une perte de symétrie de la molécule, un déplacement des signaux RMN ou une modification des constantes de couplage. Quant aux interactions secondaires à l'état solide, elles peuvent impacter les bandes de vibration des liaisons concernées et donc permettre une identification par la spectroscopie infrarouge.

1.2.3.3 Interactions secondaires $M \cdots C(\pi)$

Les interactions $M \cdots C(\pi)$ peuvent dans notre cas se séparer en deux catégories distinctes : les interactions avec des fragments anioniques et les interactions avec des fragments neutres. Les interactions avec des fragments anioniques peuvent être observées lors de l'utilisation de ligands tels que les allyles,^[39] les cyclopentadiényles,^[40] les cyclooctadiényles,^[41] les fluorényles,^[42] les benzyles^[43] ainsi que les indényles.^[44] Les interactions $M \cdots C(\pi)$ observées pour ces ligands sont généralement plus intenses que celles des fragments neutres grâce à la conjugaison avec la charge anionique. En effet, pour les fragments neutres tels que les aryles^[45] ou les oléfines^[46] ces interactions sont plus électrostatiques et donc plus faibles.

1.2.3.4 Interactions secondaires $M \cdots F$

Les interactions secondaires $M \cdots F$ représentent un moyen facile et attrayant pour une stabilisation efficace de complexes du groupe 2, quoique difficilement contrôlable. Les métaux électropositifs et oxophiles comme les métaux alcalins et les alcalino-terreux sont des éléments de choix pour l'utilisation de telles interactions.^[35c] La forte polarité de la liaison C-F et son faible pouvoir coordinant en font un bon candidat pour la formation d'interactions électrostatiques.

Cependant, dans la chimie des métaux du groupe 2, l'utilisation d'interactions secondaires $M \cdots F$ a longtemps été sous-exploitée voire même évitée malgré un fort potentiel. Pendant de nombreuses années, il semble en effet que les ligands fluorés ont été écartés par peur de réactions parasites impliquant des activations C-F. Cependant, ce phénomène d'activation C-F reste très rare, et les exemples de Hill et Xi permettent de l'illustrer.^[47] Depuis, l'utilisation ces interactions s'est popularisée pour la synthèse et la stabilisation de différents types de complexes. Pour commencer,

Caulton et Ruhlandt-Senge ont démontré qu'il était possible de saturer la sphère de coordination de métaux oxophiles avec des ligands per-fluorés comme le per-fluoro tert-butanol.^[48] L'utilisation d'alcools per-fluorés a aussi permis par la suite la synthèse et la stabilisation de complexes hétéroleptiques^[46c-d,49] mais aussi de complexes cationiques.^[8] Aussi, notre groupe a récemment démontré que l'amine $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ pouvait permettre la synthèse de complexes homo- et hétéroleptiques stables de basse coordinance grâce à la présence d'interactions $\text{M}\cdots\text{F}$ multiples.^[50]

1.2.3.5 Interactions secondaires $\text{M}\cdots\text{H}-\text{E}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$)

Les interactions agostiques $\text{M}\cdots\text{H}-\text{E}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$) sont connues et étudiées depuis maintenant des dizaines d'années. De manière générale, ces interactions sont décrites comme une interaction covalente entre une liaison $\text{C}-\text{H}$ ou $\text{Si}-\text{H}$ et un centre métallique formant un motif 3-centres 2-électrons.^[51] Cependant, cette description ne s'applique pas dans les cas des complexes d^0 pour lesquels l'interaction $\text{M}\cdots\text{H}-\text{E}$ ne fait pas intervenir formellement d'électrons et donc ne peut être pas qualifiée de covalente. Les interactions agostiques sont généralement considérées comme faibles avec une énergie de 1-10 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (selon des calculs DFT).^[32a]

Comme il a été mentionné précédemment, l'observation d'interactions agostiques est généralement compliquée à démontrer par DRX. Néanmoins, dans le cas des interactions $\text{M}\cdots\text{H}-\text{Si}$ certaines alternatives existent comme la mesure de la constante de couplage $^1J_{\text{Si-H}}$ par RMN ^1H et la mesure des bandes de vibration de la liaison $\text{Si}-\text{H}$ ($\nu_{\text{Si-H}}$) par spectroscopie infrarouge. Cette méthode a été notamment illustrée par Anwender pour les lanthanides^[52] et notre groupe pour les alcalino-terreux avec le silazane $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ permettant de déterminer une échelle d'intensité pour l'interaction $\text{M}\cdots\text{H}-\text{Si}$ (Figure 1.7).^[32a]

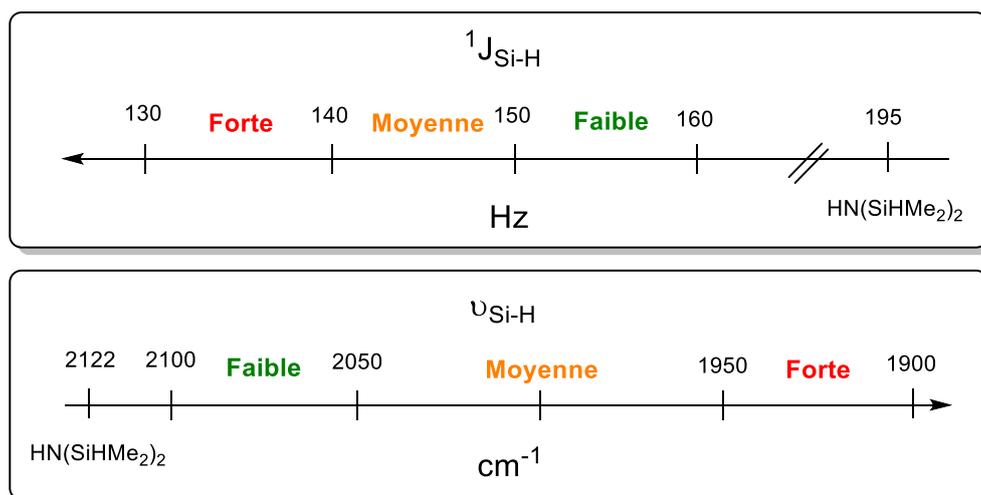


Figure 1.7. Echelle d'intensité des interactions agostiques $\text{M}\cdots\text{H}-\text{Si}$ pour l'utilisation du silazane $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$.

Différents exemples de structures comportant des interactions $M \cdots C-H$ ^[52] avec notamment les complexes de type $M[N(R)\{N(SiMe_3)_2\}]_2(L)_n$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = TMS, Mes, Dipp$) peuvent être observées dans la littérature mais aussi pour les interactions $M \cdots Si-H$ ^[32a,32c,49,53] avec l'utilisation de plus en plus fréquente du silazane $HN(SiHMe_2)_2$.

1.3 Application en catalyse

La catalyse est au cœur de l'industrie chimique mondiale et permet l'atténuation de ses besoins énergétiques. Comme pour l'hydroformylation des alcènes ou la carbonylation du méthanol catalysées au rhodium, qui comptent parmi les plus grands procédés industriels en catalyse homogène, une grande partie de la catalyse actuelle est assurée par la réactivité de métaux précieux tels que le platine, le palladium, le rhodium et l'iridium. Cependant, ces éléments sont très coûteux, peu abondants et généralement toxiques. C'est pourquoi la chimie des métaux de transition plus légers ainsi que des métaux du bloc-*s* et du bloc-*p* se développe de plus en plus. Suivant cette idée, les métaux alcalino-terreux représentent une bonne alternative avec une plus forte abondance, un coût plus faible et une très faible toxicité dans le cas du magnésium et du calcium. Dans cette partie, les principales réactions catalysées par des métaux alcalino-terreux seront exposées.

1.3.1 Polymérisation

1.3.1.1 Polymérisation par ouverture de cycle

Avec la diminution des ressources de combustibles fossiles, les polymères basés sur des alcènes devront être remplacés petit à petit par des matériaux issus de matières premières renouvelables. C'est pourquoi, les polymères oxygénés représentent une bonne alternative. Nombre de ces polymères sont également biodégradables. Les applications médicales de ces composés exigent que le catalyseur soit entièrement éliminable du produit fini ou, si ce n'est pas le cas, qu'il soit biocompatible. L'utilisation de métaux biocompatibles comme le magnésium et le calcium semble donc être un choix intéressant pour la formation de tels produits. De plus, les métaux alcalino-terreux ont démontrés une excellente réactivité pour les réactions de polymérisation par ouverture de cycle sur de nombreux substrats comme les lactides, l' ϵ -caprolactone ou le triméthylène carbonate (Figure 1.8).

La polymérisation du lactide a longtemps été dominée par l'étain et le zinc ainsi que d'autres métaux de transition. Cependant, au cours des dernières décennies, la recherche s'est orientée de plus en plus et avec beaucoup de succès vers des catalyseurs biocompatibles à base de métaux alcalins et alcalino-terreux pour ces réactions de polymérisation. En 2001, Feijin et Westerhausen ont étudié le potentiel de $[Ca(OMe)_2]$ disponible dans le commerce ainsi que d'espèces alcoolates générées in situ à partir de $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2(THF)_2]$, montrant que ces dernières sont des précatalyseurs efficaces pour la polymérisation vivante du L-LA, sans racémisation.^[54] Il a été démontré par Chisholm que les

complexes hétéroleptiques pouvaient être employés pour polymérisation du lactide permettant un stéréocontrôle de la polymérisation avec le complexe $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{thf}]$.^[55] Ces résultats ont été suivis par l'utilisation d'autres complexes hétéroleptiques portant des ligands tels que les β -diketonates,^[56] β -(phosphinimino)méthanides^[57] ou phénolates multidentates^[32a,32b] ainsi que de complexes cationiques^[8c,21a] pour la polymérisation d'esters cycliques.

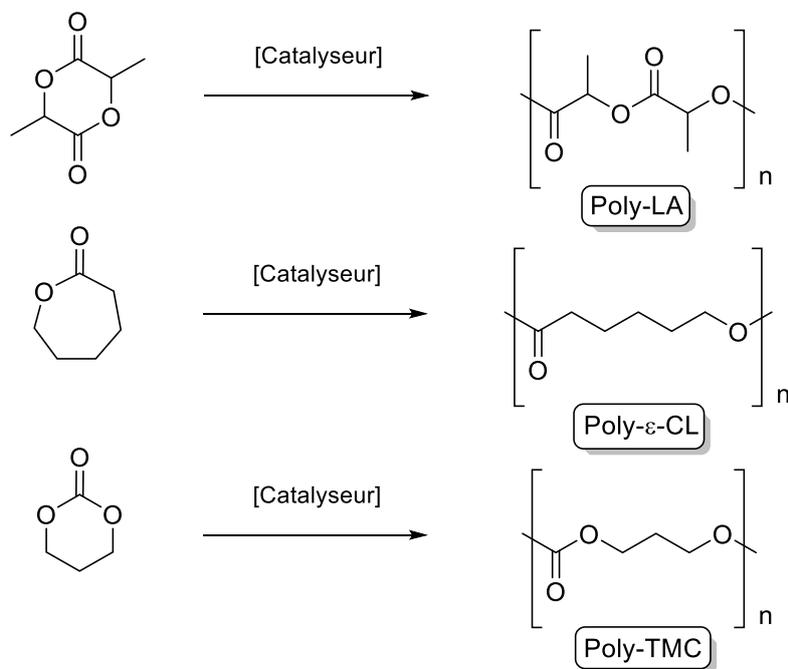


Figure 1.8. La synthèse catalytique de polylactide (Poly-LA), de polycaprolactone (Poly- ϵ -CL) et de polycarbonate (Poly-TMC).

1.3.1.2 Polymérisation du styrène

La polymérisation des alcènes par les métaux alcalino-terreux se restreint à l'utilisation de monomères activés, notamment des styréniques et diènes conjugués. En 2000, Harder et Weeber ont rapporté le premier catalyseur au dibenzylbaryum pour la polymérisation du styrène.^[58] La réaction, cependant, n'était ni vivante ni stéréosélective, et présentait une initiation lente ainsi qu'une grande labilité du ligand sur le catalyseur. Ces travaux ont été poursuivis par Harder avec l'utilisation de complexes de calcium plus faciles à manipuler et moins sujets à la redistribution de ligands. Pour cela, différents ligands benzyles stabilisés ont été utilisés. Le ligand $\{\text{PhC}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$ pour commencer s'est avéré inefficace dans la polymérisation du styrène à cause d'une trop forte stabilisation des deux groupements SiMe_3 . C'est pourquoi, Harder et son groupe se sont par la suite orientés vers des ligands benzyles bidentates ne portant qu'une seule fonction SiMe_3 (Figure 1.9)

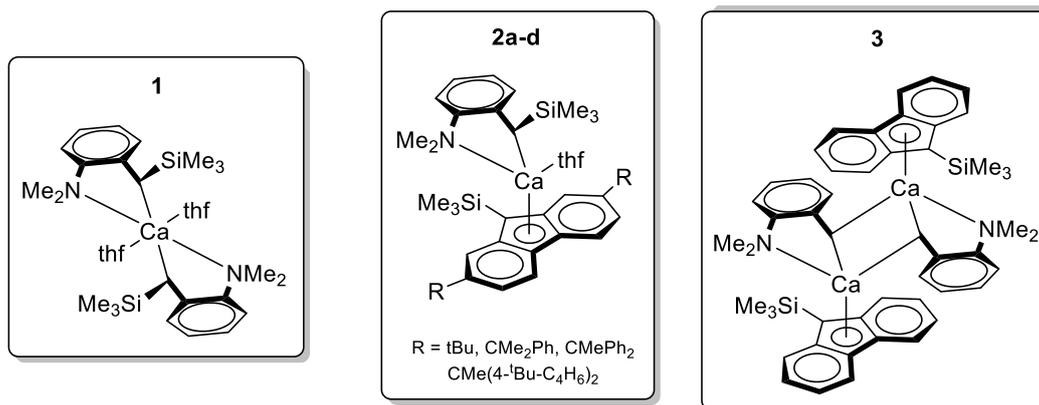


Figure 1.9. Exemples de complexes homo- et hétéroleptiques utilisés pour la polymérisation du styrène.

Bien que très actif pour la réaction de polymérisation anionique vivante, le précatalyseur homoléptique **1**, n'a démontré aucune stéréosélectivité en produisant du polystyrène largement atactique. L'absence de stéréosélectivité dans le cas des complexes homoléptiques est attribuée à une inversion de la stéréochimie du carbone situé en bout de chaîne. Les versions hétéroleptiques **2a-d** et **3** ont quant à elles, permis la production de polymères présentant une syndiotacticité pouvant atteindre 94 % à 20 °C.^[59] Ces résultats ont permis de constater que lors de l'utilisation de complexes hétéroleptiques portant un ligand spectateur, la stéréosélectivité augmentait de façon significative (mécanisme par contrôle de bout de chaîne). De plus, il a été démontré dans le cas des complexes **2a-d** que l'augmentation de l'encombrement stérique des substituants sur le ligand fluorényle permettait un meilleur contrôle de la sélectivité.

1.3.2 Hydroélémentation

Les réactions d'hydroélémentation sont devenues très populaires pour la formation de liaisons C–E (E = N, P, B ou Si). Elles impliquent la réaction d'une fonction E–H avec une insaturation (alcène, alcyne, allène, etc...) ; légèrement exothermiques mais défavorisées d'un point de vue entropique, elles présentent une économie d'atome parfait avec l'absence de tout sous-produit (Figure 1.10). De manière générale, les catalyseurs à base de métaux alcalino-terreux se sont révélés efficaces mais aussi fortement sélectifs. Tout comme les lanthanides, les métaux du groupe 2 permettent la formation sélective de produits d'addition « anti-Markovnikov ». Parmi les réactions étudiées, seules les réactions d'hydroamination, hydrophosphination, hydrosilylation et hydroboration seront commentées dans cette partie.

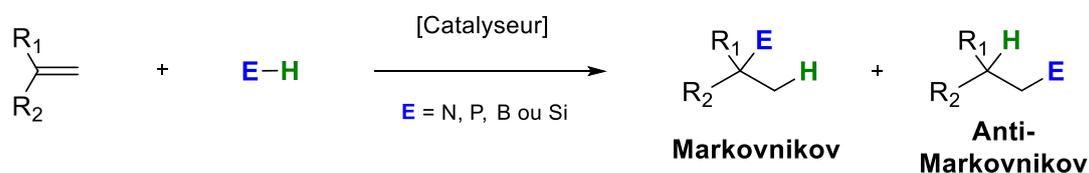


Figure 1.10. Réactions d'hydroélémentation intermoléculaire d'oléfines.

1.3.2.1 Hydroamination

L'hydroamination, produisant des composés azotés attractifs pour la chimie organique par la réaction d'une liaison N–H avec une insaturation, a suscité un grand intérêt au cours de la dernière décennie.^[60] Suite aux découvertes de Marks sur les précatalyseurs à base de lanthanides,^[61] des complexes construits autour des métaux couvrant presque tout le tableau périodique ont servi à réaliser ces réactions. En 2005, Hill et ses collaborateurs ont démontré que les complexes de métaux du groupe 2 comptaient parmi les précatalyseurs les plus efficaces pour l'hydroamination anti-Markovnikov.^[62] Suite à cela, deux types de réactions ont alors été étudiés avec les métaux alcalino-terreux : l'hydroamination intermoléculaire entre une oléfine activée telle que le styrène et une amine, et l'hydroamination intramoléculaire d'un aminoalcène.

Contrairement aux réactions intermoléculaires, les réactions intramoléculaires sont favorisées d'un point de vue entropique et sont donc plus faciles à réaliser (Figure 1.11). Pour cette raison, ces réactions se sont développées très vite et ont permis de mettre en lumière un grand nombre de précatalyseurs efficaces pour cette transformation. En effet, les travaux initiés en 2005 ont été suivis de nombreuses études menées par les groupes Hill,^[20e,24b,28,63] Roesky,^[25,64] Tamm,^[65] Harder^[27] et notre groupe.^[66]

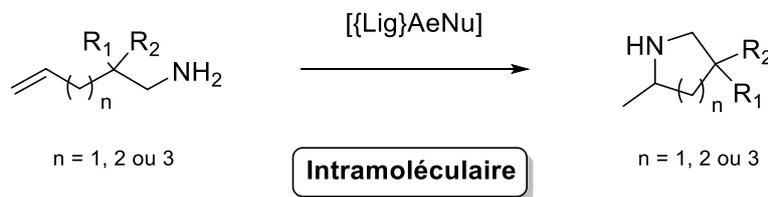


Figure 1.11. Réaction d'hydroamination intramoléculaire.

Les différentes études menées sur cette réaction intramoléculaire ont permis de déterminer certains points importants sur l'effet de la nature du substrat ou du précatalyseur sur la réactivité mais aussi sur la nature du produit final :

- a) La formation des amines cycliques suit les règles de Baldwin permettant la formation de produits *n*-exo-trig ($n = 5, 6$ ou 7).
- b) La cyclisation des amines est favorisée par la présence de substituants en β de l'azote en favorisant les conformations réactives dans l'état de transition (effet Thorpe-Ingold). Quant à la substitution interne de l'alcène, elle a démontré une certaine diminution de la réactivité.
- c) La nature du centre métallique impacte fortement la réactivité avec une diminution de la réactivité en descendant dans le groupe 2 ($\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$).

Les réactions d'hydroamination intermoléculaires catalysées par des métaux alcalino-terreux, ont quant à elles, été étudiées plus tard. En 2009, Hill a rapporté le premier exemple d'hydroamination intermoléculaire d'alcènes activés avec des complexes de calcium, strontium et baryum dans des conditions relativement douces (5 mol% de charge catalytique, 60 °C) avec une excellente régiosélectivité anti-Markovnikov (Figure 1.12).^[67] Ces travaux ont été étendus avec l'utilisation de complexes hétéroleptiques portant des ligands β -dikétimines, imino-anilides ou phénolates démontrant des activités intéressantes.^[22a,22b] Contrairement à sa version intramoléculaire, l'hydroamination intermoléculaire a montré une activité croissante avec l'augmentation de la taille du métal utilisé : $Mg \ll Ca < Sr < Ba$.

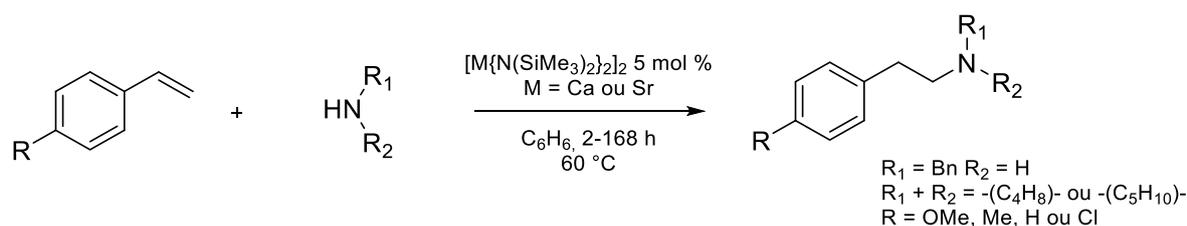


Figure 1.12. Réaction d'hydroamination intermoléculaire de dérivés styréniques.^[67]

1.3.2.2 Hydrophosphination

La formation de liaisons C–P par hydrophosphination intermoléculaire a attiré beaucoup d'attention ces dernières années, car elle permet un accès propre à des dérivés phosphines très utiles en chimie organique ainsi qu'en chimie organométallique.^[68] À l'origine, ce type de catalyse était très dépendant du rhodium, palladium et platine. Plus récemment, une variété limitée de précatalyseurs compétents à base de cuivre,^[69] de fer^[65c] et d'étain^[70] ont été développés. Cependant, les métaux alcalino-terreux ont récemment démontré une efficacité surprenante pour la catalyse des réactions d'hydrophosphination. L'activité et la polyvalence de ces métaux sont notamment dues au fait que ce sont des métaux durs contrairement aux métaux de transitions et donc moins sujet à la coordination excessive (et donc désactivation) des phosphines produites qui sont des ligands relativement mous.

Différents précatalyseurs connus pour être actifs en hydroamination ont aussi révélé de bonnes performances en hydrophosphination avec notamment les complexes hétéroleptiques supportés par des ligands β -dikétimines, iminoanilides et iminoamidates (Figure 1.13).^[22a,71] Une sélectivité parfaite pour la formation de produit anti-Markovnikov a pu être observée pour ce type de réaction. De plus, comme pour l'hydroamination intermoléculaire, une augmentation de la réactivité en passant du calcium au baryum a été observée. En effet, notre groupe a montré que l'augmentation d'activité suivait l'ordre $Ca < Sr < Ba$ avec l'utilisation des complexes imino-anilides $[\{L_N\}Ae\{CH(SiMe_3)_2\}.thf_2]$ ($Ae = Ca$, TOF = 152 mol_{Ca}.mol_{Ae}⁻¹.h⁻¹; $Ae = Sr$, TOF = 550 mol_{Sr}.mol_{Ae}⁻¹.h⁻¹ ou $Ae = Ba$, TOF = 950 mol_{Ba}.mol_{Ae}⁻¹.h⁻¹).

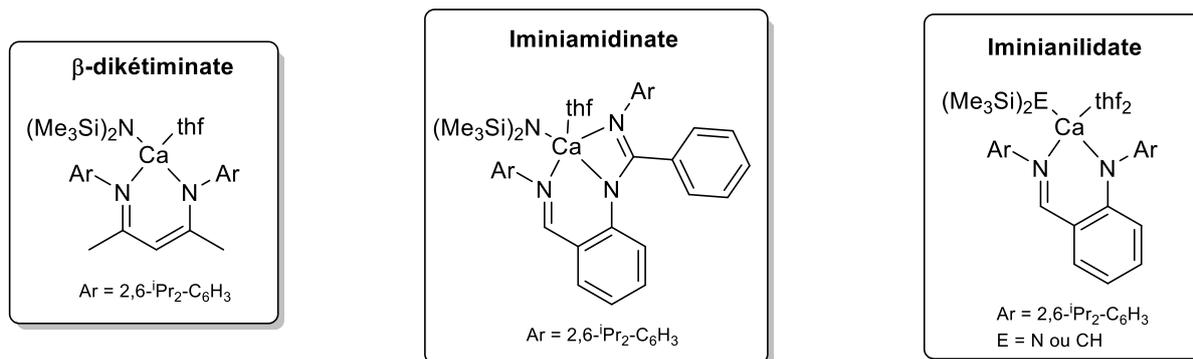


Figure 1.13. Pré-catalyseurs utilisés en hydrophosphination d'alcènes.

1.3.2.3 Hydrosilylation

En 2006, Harder a décrit l'hydrosilylation d'alcènes activés avec des pré-catalyseurs dibenzyles homoleptiques à base de calcium et de strontium dans des conditions de réaction douces (0.5 à 10 mol% de charge catalytique, 25-50 °C).^[72] Cependant, contrairement à l'hydroamination et l'hydrophosphination, cette réaction n'a pas fourni exclusivement les produits d'addition anti-Markovnikov. La régiosélectivité de cette réaction peut être efficacement influencée par le choix du solvant. En effet, l'utilisation de solvants apolaires a permis la formation sélective de produits d'addition Markovnikov alors que l'utilisation de solvants polaires comme le thf, a elle permis l'obtention de produits anti-Markovnikov (Figure 1.14).

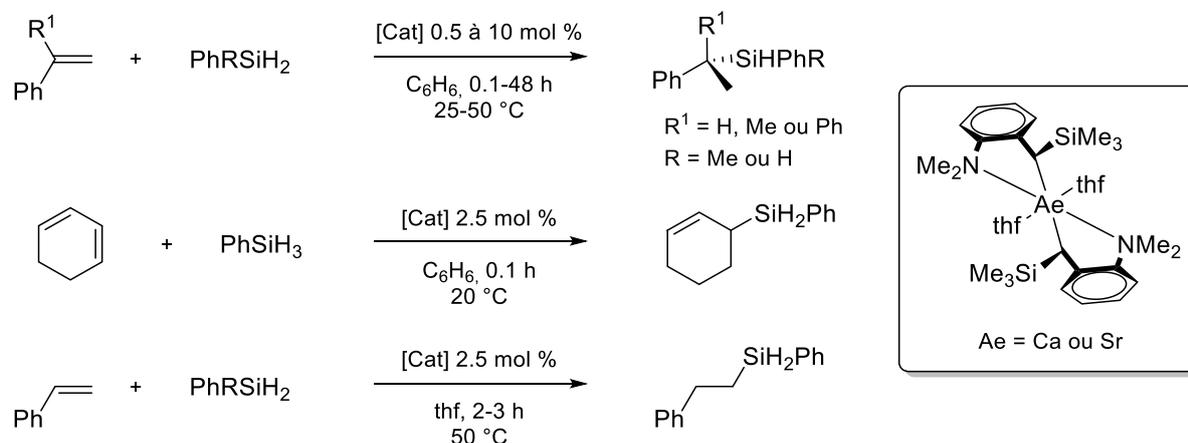


Figure 1.14. Réactions d'hydrosilylation sélectives d'alcènes.

Dans les solvants polaires et apolaires, l'initiation du catalyseur se produit de la même manière, par métathèse de liaison σ du pré-catalyseur avec l'hydrosilane, pour former un hydrure intermédiaire. Par la suite, deux scénarios différents peuvent être envisagés en fonction du solvant (Figure 1.15).

Pour les solvants apolaires (**A**), la réaction se poursuit par une insertion de l'alcène dans la liaison métal-hydrure. Ce, afin de former l'intermédiaire alkyle le plus stable, qui subira ensuite une métathèse

de liaison σ avec un autre équivalent de silane pour reformer le catalyseur et libérer le produit d'addition Markovnikov. Dans le cas des solvants polaires (**B**), une paire d'ions à charge séparée de la forme $[\{\text{Lig}\}\text{Ae}]^+[\text{PhSiH}_4]^-$ peut être formée et par la suite être transformée en un complexe silyle par élimination d'hydrogène. En raison de facteurs stériques, l'insertion d'alcène dans la liaison Ae–Si donnerait donc le produit anti-Markovnikov, ce qui explique le régioisomère observé.

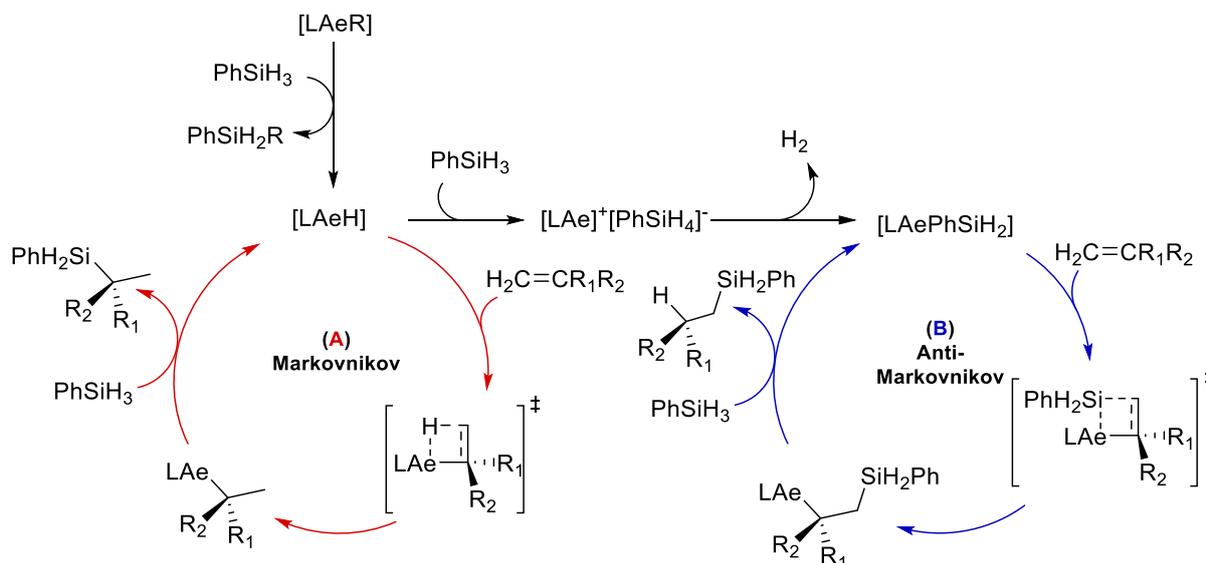


Figure 1.15. Mécanismes réactionnels proposés pour l'hydrosilylation d'alcènes dans des solvants apolaires (A) et des solvants polaires (B).

1.3.2.4 Hydroboration

Le groupe de Harder s'est penché sur l'hydroboration d'alcènes et plus spécialement du diphenyléthylène avec du catécholborane à l'aide d'une gamme de catalyseurs de calcium.^[73] La réactivité obtenue, qui contraste avec celle observée pour les lanthanides, a permis de constater la production de $(\text{Ph}_2\text{CHCH}_2)_3\text{B}$ plutôt que le $\text{Ph}_2\text{CHCH}_2\text{BCat}$ (Figure 1.16). La formation de $(\text{Ph}_2\text{CHCH}_2)_3\text{B}$ est attribuée à la réaction de diphenyléthylène en présence de B_2H_6 formé de façon catalytique par décomposition du catécholborane par l'intermédiaire d'un hydruide de calcium. Ces résultats laissent donc penser que le pré-catalyseur dans cette réaction n'intervient pas dans la réaction d'hydroboration à proprement dit.

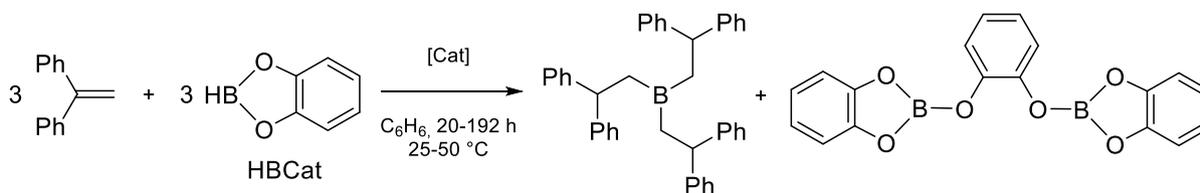


Figure 1.16. Réactions d'hydroboration d'alcènes.^[73]

Hill et son groupe ont également observé une décomposition similaire de HBCat en présence de complexes du groupe 2, ce qui les a amenés à se concentrer sur le pinacol borane (HBpin), moins sujet

à ce type de décomposition. Suite à cela, ce borane a été utilisé pour l'hydroboration de nombreuses fonctions insaturées telles que des cétones,^[74] des aldéhydes,^[74] des imines,^[75] des nitriles,^[76] des isonitriles,^[77] des esters^[78] ou la pyridine^[79] (Figure 1.17).

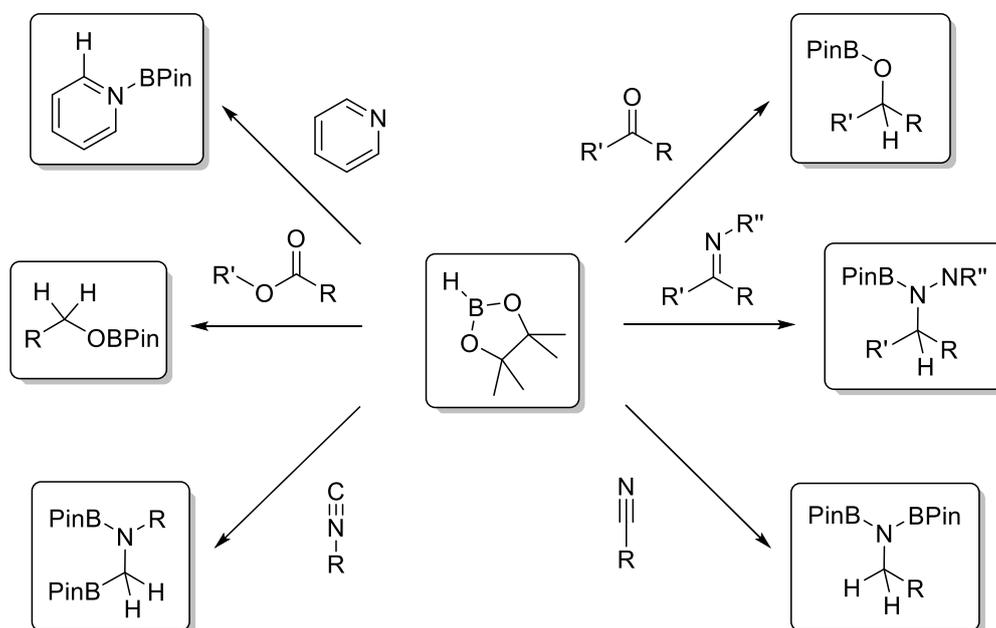


Figure 1.17. Réactions d'hydroboration de différentes fonctions insaturées.^[74-79]

1.3.3 Couplages déshydrogénants

Les réactions permettant la formation de liaisons E-E ou E-E' pour lesquelles E et E' sont des éléments du bloc-*p* électronégatifs (N, O, P) et plus électropositifs (B, Si) attirent de plus en plus l'attention. L'attractivité de ce type de produit provient de leurs propriétés attrayantes en tant que matériaux émissifs, élastomères hautes performances, précurseurs synthétiques pour les céramiques et pour des applications biomédicales.^[80] La formation de liaisons élément-élément a traditionnellement été réalisée en utilisant des méthodes telles que la métathèse de sels et le couplage réducteur. Cependant, depuis les années 80, les couplages déshydrogénants se sont imposés comme une méthode efficace pour la formation de telles liaisons E-E'. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser des réactifs de type E-H qui sont des précurseurs faciles d'accès (commerciallement disponibles ou facile à synthétiser). D'autre part, cette réaction permet une économie atomique élevée avec comme unique sous-produit H₂ (Figure 1.18).

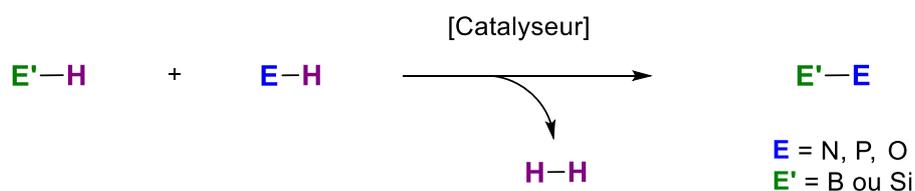


Figure 1.18. Réaction d'hétérocouplage déshydrogénant.

Les premiers travaux concernant la formation catalytique de produits de couplage déshydrogénant remontent aux années 1984 et 1985. Ils ont permis la formation par homocouplage de liaisons B–B entre deux clusters de boranes ainsi que de liaisons Si–Si menant à des oligo- et polysilanes (Figure 1.19).^[81,82] Quelques années plus tard, les premiers systèmes d'hétérocouplage pour la formation de liaisons E–E' (E = Si ; E' = N ou P) ont été rapportés avec l'utilisation du complexe Cp₂TiMe₂ (Figure 1.19).^[83,84]

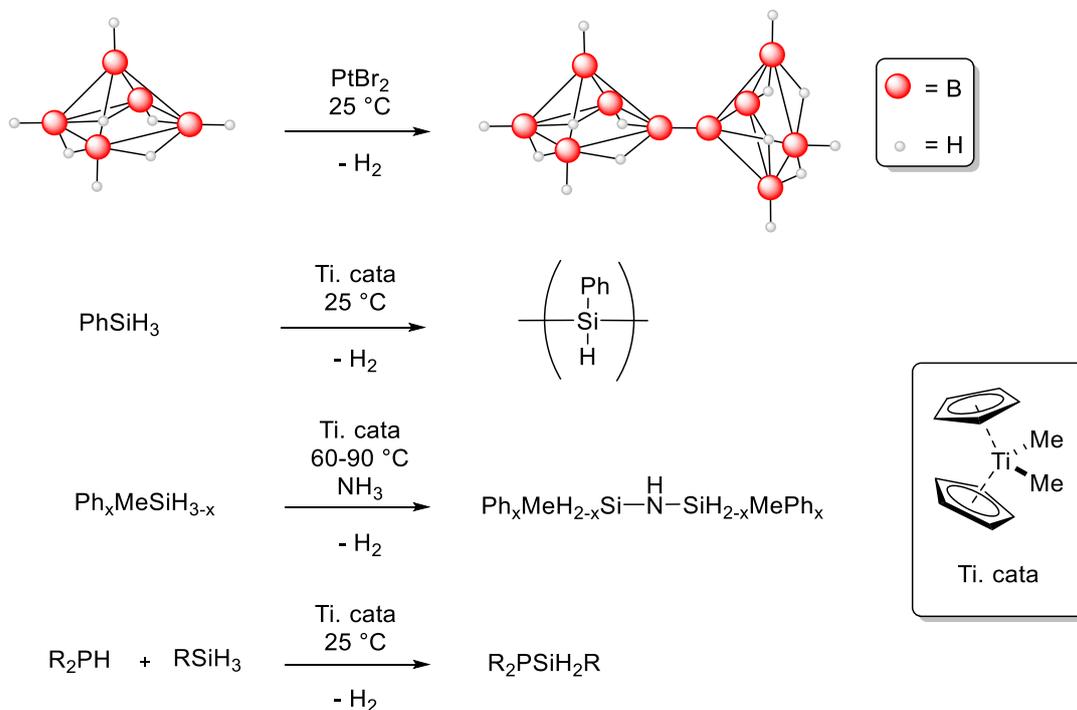


Figure 1.19. Représentation des premiers exemples de couplage déshydrogénant catalytiques.^[81-84]

Depuis, différents précatalyseurs de métaux alcalino-terreux ont émergé pour la formation de liaisons E–E' par couplage déshydrogénant. Ces systèmes se sont notamment illustrés dans la formation de liaisons N–Si (silazanes) et N–B (aminoboranes) qui seront décrites dans cette partie.

1.3.3.1 Couplage Si–H/H–N

Contrairement aux amines classiques (C–N), les silazanes possèdent des propriétés bien différentes grâce à la délocalisation possible des électrons π de l'azote vers le silicium par hyperconjugaison. Ces propriétés permettent aux silazanes d'avoir des applications multiples dans différents domaines comme la chimie organique, la chimie organométallique ou encore la chimie inorganique. Ce type de composés peut servir de ligand en chimie organométallique,^[85] de base,^[86] de groupement protecteur^[87] ou d'agent de silylation.^[88] De plus, les oligo- et polysilazanes sont connus pour être de bon précurseurs pour la synthèse de céramiques de type Si₃N₄ possédant une forte résistance à la corrosion et une bonne stabilité thermique.^[89]

En 2007, Harder a décrit le couplage déshydrogérant d'amines avec des hydrosilanes par le complexe azamétallocyclopropane $[\text{Ca}(\text{hmpa})_3(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})]$ à température ambiante (Figure 1.20). Dans le cadre de cette étude, le précatalyseur de calcium a démontré une activité catalytique et une sélectivité semblables à celles de son analogue $\text{Yb}(\text{II})$.^[90]

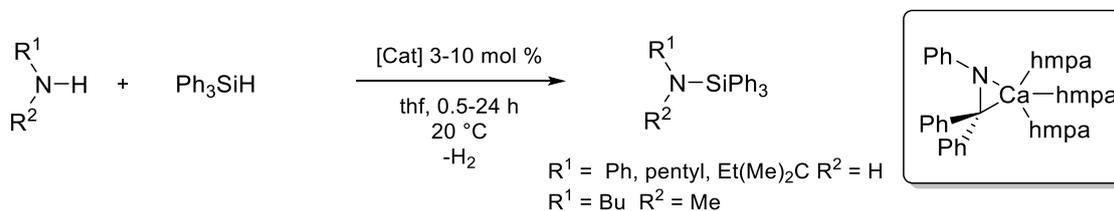


Figure 1.20. Réactions de couplage déshydrogérant catalysé par $[\text{Ca}(\text{hmpa})_3(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})]$.^[90]

Ces travaux ont été suivis par ceux de Sadow avec son précatalyseur $[\{\text{To}^{\text{M}}\}\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($\text{To}^{\text{M}} = \text{tris}(\text{oxazoliny})\text{borate}$; Figure 1.6) pour le couplage d'hydrosilanes avec des amines primaires, de l'hydrazine ou de l'ammoniaque mais aussi par Hill présentant le couplage d'un grand nombre d'amines et d'hydrosilanes avec les complexes homoleptiques $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca}$ ou Sr).^[91] Plus récemment, notre groupe a étudié le couplage entre le pyrrolidine ou la tert-butylamine et différents hydrosilanes de façon expérimentale mais aussi théorique par calculs DFT.^[92] Ces études ont mis en évidence de nombreux aspects de cette réaction. En effet, deux mécanismes réactionnels ont pu être confrontés pour ce type de réaction (Figure 1.21).

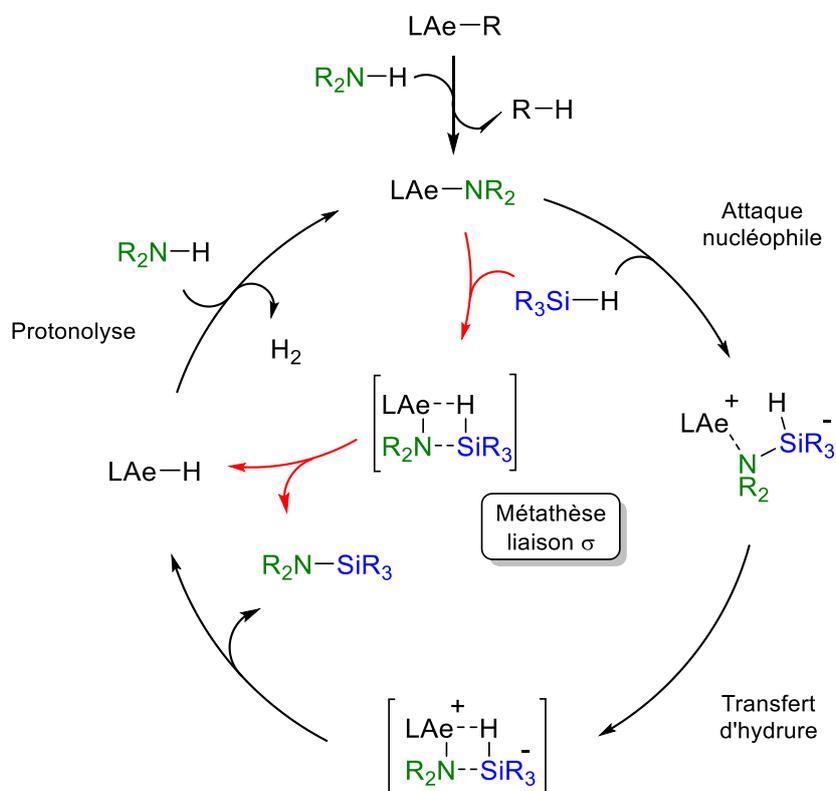


Figure 1.21. Mécanismes réactionnels proposés pour le couplage déshydrogérant N-H/H-Si.

Le premier mécanisme (Figure 1.21, cycle en noir) proposé par Sadow passe par une attaque nucléophile du groupement amidure du catalyseur sur l'hydrosilane permettant de former un intermédiaire réactionnel portant un silicium pentavalent (« silicate »). Cette étape est suivie par un transfert d'hydrure de l'atome de silicium vers le métal permettant la formation du produit souhaité et d'un complexe métal-hydrure. Enfin, une dernière étape de protonolyse permet de reformer le complexe amidure initial en dégageant un équivalent de H_2 . Ce mécanisme réactionnel a été confirmé par notre groupe avec l'appui d'une étude mécanistique complète ainsi que des calculs DFT. Le second mécanisme considéré mais réfuté pour ce système, a été quant à lui proposé initialement par Hill pour le couplage de la *N,N*-diéthyl amine avec le phénylsilane (Figure 1.21, cycle en rouge). Il fait intervenir une métathèse de liaisons σ entre le catalyseur amidure et l'hydrosilane. Cette réaction permet la formation du silazane ainsi que d'un complexe métal-hydrure. Cette métathèse est ensuite suivie d'une étape de protonolyse comme dans le premier mécanisme afin de régénérer le complexe amidure initial.

Il faut cependant noter que ce type de réaction ne se cantonne pas à la formation de petites molécules. En effet, différentes études menées dans notre groupe ont démontrées qu'il était possible de synthétiser des disilazanes originaux ainsi que des oligo- ou polycarbosilazanes.^[93,94] L'utilisation de la chimiosélectivité du couplage déshydrogénant N-H/H-Si avec les amines primaires a notamment permis la formation de disilazanes linéaires ou cycliques par un procédé multi-étapes (Figure 1.22).

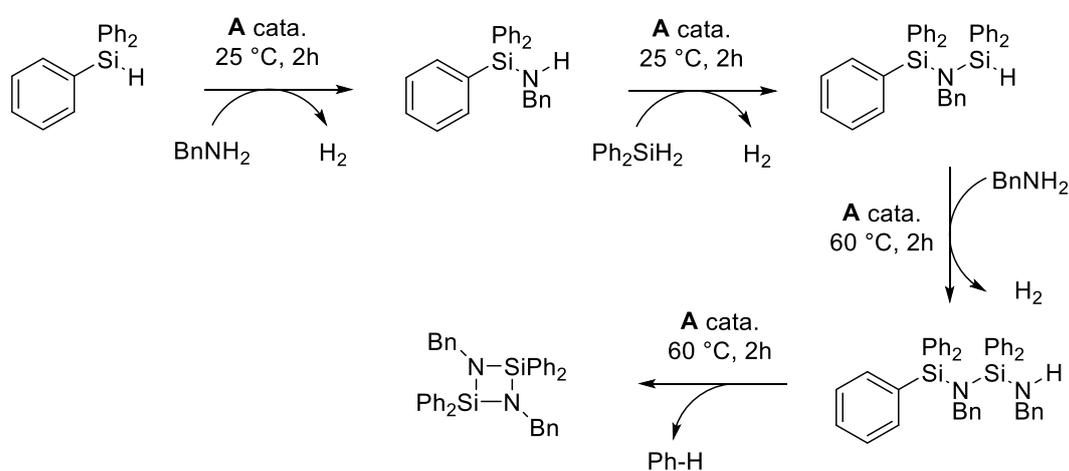


Figure 1.22. Synthèse séquentielle de silazanes et cyclo-silazanes catalysée par $[Ba\{CH(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_3]$ (A).

Deuxièmement, l'utilisation de monomères disubstitués tels que le diphenylsilane et la *p*-xylylènediamine a permis la synthèse de polycarbosilazanes présentant des masses molaires allant jusqu'à $9800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 1.23). Des structures linéaires ou cycliques ont été obtenues pour ces polymères en fonction du ratio de monomères introduits.

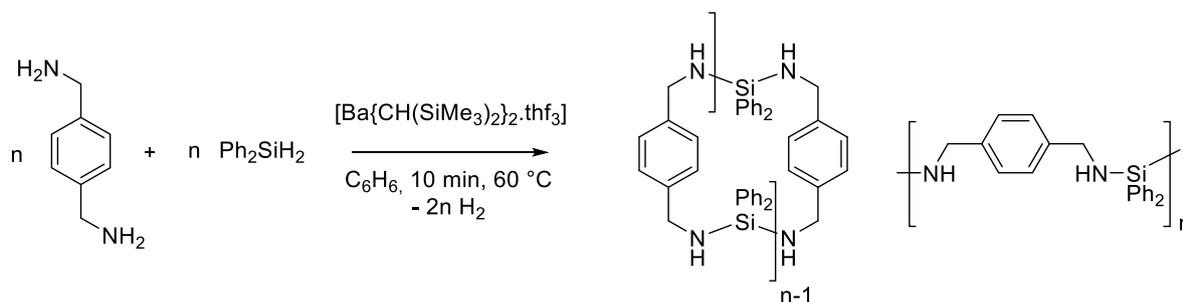


Figure 1.23. Déshydrogénation du diphenylsilane avec la p-xylylènediamine par catalysées $[\text{Ba}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 \cdot (\text{thf})_3]$.

1.3.3.2 Couplage B–H/H–N

Du fait de l'utilisation possible des amino-boranes (notamment $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$) comme moyen de stockage pour l'hydrogène,^[95] la formation de liaisons B–N par couplage déshydrogénant a reçu beaucoup d'attention.^[96] Les premiers exemples de couplages déshydrogénants catalysés pour la formation d'amino-boranes sont apparus dans les années 2000. Divers systèmes catalytiques ont ensuite été développés à base de métaux comme le rhodium,^[97] le titane,^[98] le zirconium^[99] ou l'iridium.^[100] Cependant, il a fallu attendre 2009 avec les travaux de Harder pour voir les premiers systèmes basés sur des métaux alcalino-terreux.

Les travaux de Harder sont relatifs à la formation du bis(anilino)borane $[\text{HB}\{\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\}_2]$ à partir de l'aniline-borane $[\text{H}_3\text{B.H}_2\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ catalysé par le complexe de magnésium $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Figure 1.24).^[101] Au cours de cette réaction, un complexe hétéroleptique borohydrure de magnésium a été identifié comme intermédiaire réactionnel ainsi que le sous-produit BH_3 sous forme de B_2H_6 . L'espèce active amido-borane $[(\text{BDI}^{\text{Dipp}2})\text{MgNH}(\text{Dipp})\text{BH}_3]$ a pu être isolée et caractérisée par réaction du très réactif $[(\text{BDI}^{\text{Dipp}2})\text{MgH}]_2$ et de $[\text{H}_3\text{B.H}_2\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$.

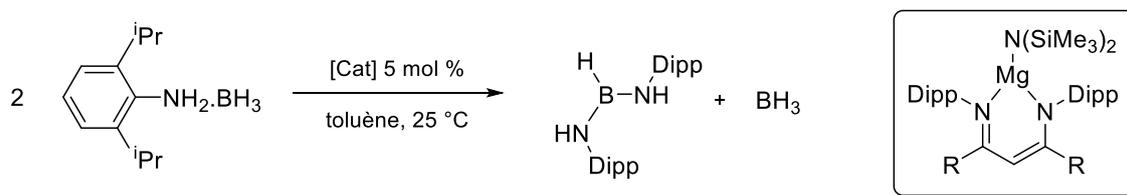


Figure 1.24. Réactions de couplage déshydrogénant catalysé par $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]$.^[101]

Le groupe de Hill a par la suite fait de grands progrès dans le couplage déshydrogénant des amino-boranes secondaires en utilisant des métaux alcalino-terreux. Ils ont rapporté un certain nombre d'amido-boranes secondaires comme intermédiaires catalytiques probables.^[102] L'étude de la réaction de couplage de $\text{Me}_2\text{NH.BH}_3$ en présence du précatalyseur $[\text{Mg}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 \cdot \text{thf}]_2$ a montré la formation sélective du produit cyclique $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2$. Enfin, l'utilisation du complexe hétéroleptique $[(\text{BDI}^{\text{Dipp}2})\text{Mg}^n\text{Bu}]$ en présence de $\text{Me}_2\text{NH.BH}_3$ lors de réactions stœchiométriques a démontré la

formation de $(Me_2NBH_2)_2$ et du complexe hydrure $[(BDI^{Dipp2})Mg(\mu-H)(thf)]_2$. Ces différentes informations ont permis de proposer un mécanisme réactionnel impliquant la formation de l'espèce catalytique amido-borane à partir du précatalyseur et de $Me_2NH.BH_3$ suivi dans un premier temps par une β -élimination du produit $Me_2N=BH_2$ (Figure 1.25). Une fois formé, $Me_2N=BH_2$ peut de nouveau réagir avec l'espèce catalytique amido-borane par insertion dans la liaison M–N suivie d'une δ -élimination offrant le produit cyclique observé.

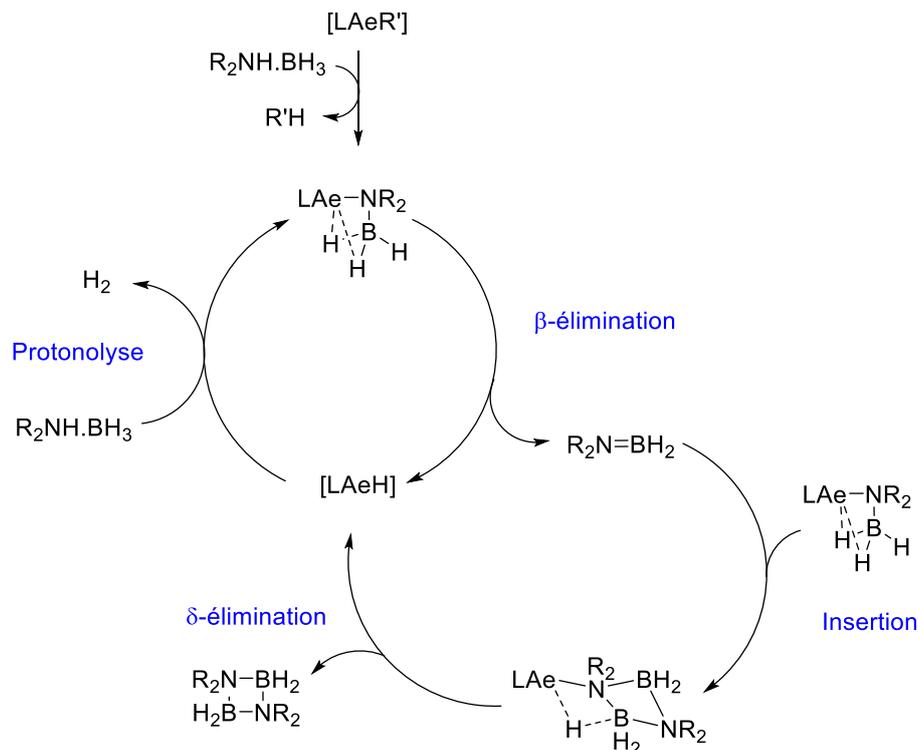


Figure 1.25. Mécanismes réactionnels proposés pour le couplage déshydrogénant N-H/H-B.

1.4 Résumé et présentation des travaux de thèse

Pour résumer, ce chapitre rappelle dans un premier temps les propriétés générales des métaux alcalino-terreux en présentant leurs caractéristiques, les problèmes liés à leur chimie mais aussi différents moyens de s'affranchir de ces problèmes. En effet, le caractère fortement électropositif, oxophile et polarisable de ces métaux ainsi que leur large rayon ionique leur offre une réactivité tout à fait unique avec une forte acidité de Lewis ainsi qu'un fort caractère nucléophile de leurs ligands. Cependant, avec ces avantages, de nombreux inconvénients apparaissent. Les complexes basés sur les métaux du groupe 2 sont fortement sujets à la redistribution de ligands en solution rendant la synthèse et la stabilisation de complexes hétéroleptiques compliqué, a fortiori ceux de basse coordinance. Néanmoins, de nombreuses méthodes ont été élaborées au cours du temps pour résoudre ces problèmes. On parle par exemple de l'utilisation de ligands ancillaires pour stabiliser les complexes hétéroleptiques ou d'interactions secondaires pour les complexes de basse coordinance. De plus, de nombreuses réactions catalysées par

des complexes de métaux alcalino-terreux ont été illustrées afin de mieux comprendre et d'évaluer le potentiel de tels complexes en catalyse homogène. Parmi ces réactions on peut retrouver les réactions de polymérisation ainsi que les réactions d'hydroélémentation et pour finir les couplages déshydrogénants.

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude de nouveaux complexes moléculaires d'alcalino-terreux et plus spécialement de baryum. Contrairement au magnésium et au calcium, la synthèse de complexes moléculaires de baryum reste limitée et inexplorée. En effet, son rayon ionique et son électropositivité plus élevés que celles de ses congénères du groupe 2 cause généralement la formation d'espèces peu solubles et dont la composition est difficilement contrôlable (redistribution de ligands, agrégation et haut nombre coordination). Cependant, malgré une stabilité et une solubilité limitées, les complexes de baryum démontrent de manière générale une meilleure activité en catalyse homogène. C'est pourquoi, nous avons tenté de préparer de nouveaux complexes de baryum bien définis et stables en solution afin d'étudier leur comportement en catalyse. Pour cela, nous avons exploré la synthèse de complexes de basse coordinance ainsi que de complexes hétéroleptiques supportés par de nouveaux ligands ancillaires en nous aidant des différentes méthodes de stabilisation présentées dans ce chapitre (stabilisation stérique, stabilisation électronique ou interactions secondaires).

Dans les chapitres II, III et IV, nous décrirons l'utilisation de ligands de type alcoolates pauvres en électrons ainsi que l'utilisation d'interactions secondaires pour la synthèse de complexes homo- et hétéroleptiques de baryum possédant des nombres de coordination faibles. L'étude de ces complexes de basse coordinance basée sur les résultats expérimentaux et théoriques (DFT) est présentée dans le chapitre IV. Les Chapitres II et III présentent aussi le développement et l'étude de deux nouveaux systèmes de couplage déshydrogénant. Ces nouveaux systèmes basés sur les couplages BO-H/H-Si et SiO-H/H-Si catalysés par des complexes d'alcalino-terreux permettent la formation de borasiloxanes et de siloxanes dissymétriques. Pour finir, le chapitre V détaille la synthèse de nouveaux ligands ancillaires ainsi que leur utilisation dans l'optique de synthétiser de complexes de baryum hétéroleptiques. De plus, la synthèse et la caractérisation des complexes préparés dans ce chapitre sera suivis de tests préliminaires en hydrophosphination afin d'évaluer leurs capacités face à des réactions modèles.

1.5 Références

- [1] M. V. Grignard, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1900, **T. 130**, 1322.
- [2] (a) E. Beckmann, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1905, **38**, 904; (b) H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2463.
- [3] R. Shannon, *Acta Cryst. Sect. A*, 1976, 751.
- [4] (a) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science*, 2007, **318**, 1754; (b) M. Westerhausen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2185; (c) S. Krieck, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2977.
- [5] (a) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Clarendon: Oxford, 1984 ;(b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1023; (c) W. D. Buchanan, D. G. Allis, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4449.
- [6] A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, 2005, 278.
- [7] (a) M. J. McCormick, R. A. Williams, L. J. Levine, T. P. Hanusa, *Polyhedron*, 1988, **7**, 725; (b) C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.*, 1997, 1961; (c) . M. Boncella, C. J. Coston, J. K. Cammack, *Polyhedron*, 1991, **10**, 769; (d) P. S. Tanner, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Polyhedron*, 1995, **14**, 331; (e) C. Ruspic, S. Harder, *Organometallics*, 2005, **24**, 5506; (f) A. D. Frankland, M. F. Lappert, *Dalton Trans.*, 1996, 4151.
- [8] (a) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 176, 157; (b) W. D. Buchanan, M. A. Guino-o, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7144; (c) Y. Sarazin, B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9069.
- [9] G. Lessene, M. Bordeau, C. Biran, D. de Montauzon, J. Gerval, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **490**, 79.
- [10] D. Ripin, D. Evans, <http://daecr1.harvard.edu/pKa/pKa.html>.
- [11] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics*, 2000, **19**, 1325.
- [12] B. M. Wolf, C. Stuhl, C. Maichle-Mössmer, Reiner Anwander, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2373.
- [13] (a) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Moseler, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron*, 1990, **9**, 2959; (b) M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 96; (c) S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5871; (d) K. Takahashi, Y. Kondo, R. Asami, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1978, 577; (e) F. M. Younis, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 19; (f) C. Müller, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 4637.

- [14] (a) A. P. Purdy, C. F. George, J. H. Callahan, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2812; (b) A. P. Purdy, A. D. Berry, R. T. Holm, M. Fatemi, D. K. Gaskill, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2799.
- [15] (a) B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, B. Singh, *Dalton Trans.*, 1978, 657; (b) P. Jutzi, W. Leffers, G. Mueller, B. Huber, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 879; (c) S. R. Drake, D. J. Otway, *Chem. Commun.*, 1991, 517. (d) S. R. Drake, D. J. Otway, S. P. Perlepes, *Main Group Met. Chem.*, 1991, **14**, 243; (e) P. Jutzi, W. Leffers, G. Mueller, B. Huber, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 879. (f) S. R. Drake, D. J. Otway, *Polyhedron*, 1992, **11**, 745.
- [16] (a) M. M. Gillett-Kunnath, J. G. MacLellan, C. M. Forsyth, P. C. Andrews, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.*, 2008, 4490; (b) Y. Takahashi, A. O'Brien, G. B. Deacon, P. C. Andrews, M. Wolf, A. Torvisco, M. M. Gillett-Kunnath, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 11480.
- [17] (a) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.*, 2003, 48; (b) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6717;
- [18] (a) S. P. Sarish, S. Nembenna, S. Nagendran, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 157; (b) S. Nembenna, H. W. Roesky, S. Nagendran, A. Hofmeister, J. Magull, P.-J. Wilbrandt, M. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2512;
- [19] (a) C. Ruspic, S. Harder, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 10426; (b) J. Spielmann, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1480; (c) J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47, 9434; (d) A. Causero, G. Ballmann, J. Pahl, C. Farber, J. Intemann, S. Harder, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1822;
- [20] (a) P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics*, 2014, **33**, 5716; (b) M. D. Anker, M. Arrowsmith, P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. Liptrot, M. F. Mahon, C. Weetman, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 2826; (c) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Organometallics*, 2011, **30**, 1493; (d) M. S. Hill, M. Hodgson, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, J. Arnold, P. Scott, N. C. Tomson, R. G. Bergman, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7783; (e) A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. R. Crimmin, M. S. Hill, J. R. Lachs, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4445; (f) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, M. S. Hill, S. L. Lomas, D. J. Macdougall, M. F. Mahon, *Organometallics*, 2013, **32**, 4961; (g) A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 2005, **24**, 1184; (h) M. D. Anker, C. E. Kefalidis, Y. Yang, J. Fang, M. S. Hill, M. F. Mahon, L. Maron, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 10036; (i) A. S. S. Wilson, C. Dinoi, M. S. Hill, M. F. Mahon, L. Maron, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 15500; (j) A. S. S. Wilson, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Organometallics*, 2018, **38**, 351.
- [21] (a) B. Liu, V. Dorcet, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3023; (b) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 2784.

- [22] (a) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 13445; (b) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 4943; (c) P. Bellham, M. D. Anker, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, M. F. Mahon, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 13969.
- [23] (a) C. Loh, S. Seupel, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhause, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1312; I. V. Basalov, O. S. Yurova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 1236; (c) A. Causero, G. Ballmann, J. Pahl, H. Zijlstra, C. Farber, S. Harder, *Organometallics*, 2016, **35**, 3350; (d) A. Causero, H. Elsen, G. Ballmann, A. Escalona, S. Harder, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10386; (e) C. N. de Bruin-Dickason, T. Sutcliffe, C. A. Lamsfus, G. B. Deacon, L. Maron, C. Jones, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 786; (f) B. Freitag, J. Pahl, C. Farber, S. Harder, *Organometallics*, 2018, **37**, 469; (g) C. N. de Bruin-Dickason, G. B. Deacon, C. Jones, P. C. Junk, M. Wiecko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 1030.
- [24] (a) S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5871; (b) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7366.
- [25] S. Datta, P. W. Roesky, S. Blechert, S. Juni, R. V. May, *Organometallics*, 2007, **26**, 4392.
- [26] (a) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics*, 2014, **33**, 206; (b) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics*, 2011, **30**, 1291.
- [27] F. Bush, S. Harder, *Z. Naturforsch.*, 2008, **63b**, 169.
- [28] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, *Organometallics*, 2009, **28**, 1730.
- [29] T. K. Panda, K. K. Yamamoto, H. Kaneko, Y. Yang, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* 2012, **31**, 2268.
- [30] (a) A. Koch, Q. Dufrois, M. Wirgenings, H. Gerls, S. Krieck, M. Etienne, G. Pohnert, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 16840; (b) X. He, J. F. Allan, B. C. Noll, A. R. Kennedy, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6920.
- [31] (a) M. A. Guino, A. Torvisco, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **389**, 122; (b) J. Langer, S. Krieck, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, **636**, 1190.
- [32] (a) Y. Sarazin, D. Roşca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron and J.-F. Carpentier, *Organometallics*, 2010, **29**, 6569; (b) V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 523; (c) B. Liu, T. Roisnel, J.-P. Guegan, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6289; (d) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 2784; (e) I. V. Basalov, B. Liu, T. Roisnel, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Organometallics*, 2016, **35**, 3261.

- [33] S.-C. Roşca, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, 2014, **33**, 5630.
- [34] J.-C. Buffet, J. P. Davin, T. P. Spaniol, J. Okuda, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2253.
- [35] (a) M. M. Gillett-Kunnath, J. G. MacLellan, C. M. Forsyth, P. C. Andrews, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.*, 2008, 4490; (b) M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4862; (c) H. Plenio, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3363.
- [36] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, 1985, **B41**, 244.
- [37] N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, 1991, **B47**, 192.
- [38] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals; an introduction to modern structural chemistry (3rd ed.)*. Ithaca (NY): Cornell University Press., 543.
- [39] (a) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young Junior, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 217; (b) J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 9434; (c) P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 5715; (d) J. P. Davin, J.-C. Buffet, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 12612.
- [40] (a) T. Seifert, P. W. Roesky, *Inorganics*, 2017, **5**, 28; (b) G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, R. P. Kelly, *Organometallics*, 2015, **34**, 2369; (c) H. Sitzmann, F. Weber, M. D. Walter, G. Wolmershauser, *Organometallics*, 2003, **22**, 1931; (d) B. Blom, G. Klatt, D. Gallego, G. Tan, M. Driess, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 639; R. Pal, S. Mebs, M. W. Shi, D. Jayatilaka, J. M. Krzeszczakowska, L. A. Malaspina, M. Wiecko, P. Luger, M. Hesse, Y.-S. Chen, J. Beckmann, S. Grabowsky, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 4906.
- [41] (a) F. M. Sroor, L. Vendier, M. Etienne, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 12587; (b) M. D. Walter, G. Wolmershauser, H. Sitzmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17494.
- [42] (a) F. Feil, C. Muller, S. Harder, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **683**, 56; (b) A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 1242; (c) D. F.-J. Piesik, K. Habe, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5652.
- [43] F. Feil, S. Harder, *Organometallics*, 2000, **19**, 5010.
- [44] (a) P. J. Shapiro, K. M. Kane, A. Vij, D. Stelck, G. J. Matore, R. L. Hubbard, B. Caron, *Organometallics*, 1999, **18**, 3468; (b) J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Organometallics*, 1996, **15**, 2205.
- [45] (a) G. B. Deacon, P. C. Junk, G. J. Moxey, K. Ruhlandt-Senge, C. St. Prix, M. F. Zuniga, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 5503; (b) O. Michel, K. W. Tornroos, C. Maichle-Mossmer, R. Anwander, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 4964; (c) S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5871; (d) G. J. Moxey, A. J. Blake, W. Lewis, D. L. Kays, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 5892;

- (e) D. Kalden, A. Oberheide, C. Loh, H. Gorls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 10944.
- [46] (a) H. Schumann, S. Schutte, H.-J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 6208; (b) S.-C. Rosca, C. Dinoi, E. Caytan, V. Dorcet, M. Etienne, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 6505; (c) S.-C. Rosca, E. Caytan, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, 2017, **36**, 1269; (d) S.-C. Rosca, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **475**, 59.
- [47] (a) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 6339; (b) H. Li, X.-Y. Wang, B. Wei, L. Xu, W.-X. Zhang, J. Pei, Z. Xi, *Nature Commun.*, 2014, **5**, 4508.
- [48] (a) J. A. Samuels, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 929; (b) W. D. Buchanan, M. A. Guino, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7144.
- [49] (a) S.-C. Rosca, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, 2014, **33**, 5630.
- [50] H. Roueindeji, A. Ratsifitahina, T. Roisnel, V. Dorcet, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 8854.
- [51] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1782.
- [52] (a) M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4862; (b) W. Vargas, U. Englisch, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5602; (c) A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, 2005, 278; (d) Y. Sarazin, R. H. Howard, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Dalton Trans.*, 2006, 340.
- [53] K. K. Yan, B. M. Upton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15110.
- [54] (a) Z. Y. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromol.*, 2001, **34**, 3863; (b) Z. Y. Zhong, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.*, 2001, **46**, 51; (c) Z. Y. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *J. Polym. Env.*, 2001, **9**, 31.
- [55] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.*, 2003, 48.
- [56] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sötl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3432.
- [57] M. Kuzdrowska, L. Annunziata, S. Marks, M. Schmid, C. G. Jaffredo, P. W. Roesky, S. M. Guillaume, L. Maron, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 9352.

- [58] A. Weeber, S. Harder, H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics.*, 2000, 1325.
- [59] (a) S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4261; (b) S. Harder, F. Feil, *Organometallics.*, 2002, **21**, 2268; (c) F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3401; (d) D. F. J. Piesik, K. Habe, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5652.
- [60] (a) T. E. Muller, M. Beller, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 675; (b) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *Chem. Cat. Chem.*, 2010, **2**, 1192; (c) J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 4972; (d) L. Huang, M. Arndt, K. Gooben, H. Heydt, L. J. Gooben, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 2596.
- [61] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 673.
- [62] M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2042.
- [63] M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 9670; (b) M. Arrowsmith, A. Heath, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Kohn, *Organometallics*, 2009, **28**, 4550; (c) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9670; (d) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, P. A. Procopiou, *Organometallics*, 2011, **30**, 1493.
- [64] (a) J. Jenter, R. Koppe, P. W. Roesky, *Organometallics* 2011, **30**, 1404; (b) S. Datta, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics*, 2008, **27**, 1207.
- [65] T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 4270.
- [66] N. Romero, S.-C. Rosca, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, L. Vendier, S. Mallet-Ladeira, C. Dinoi, M. Etienne, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 4115; (b) X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultzs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 394.
- [67] A. Barrett, C. Brinkmann, M. Crimmin, M. Hill, P. Hunt, P. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12906.
- [68] (a) M. Tanaka, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **232**, 25; (b) V. Koshti, S. Gaikwad, S. H. Chikkali, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **265**, 52; (c) M. D. Greenhalgh, A. S. Jones, S. P. Thomas, *Chem. Cat. Chem.*, 2015, **7**, 190; (g) V. Rodriguez-Ruiz, R. Carlino, S. Bezzenine-Lafollee, R. Gil, D. Prim, E. Schulz, J. Hannedouche, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12029.
- [69] (a) A. Leyva-Perez, J. A. Vidal-Moya, J. R. Cabrero-Antonino, S. S. Al-Deyab, S. I. Al-Resayes, A. Corma, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 362; (b) N. A. Isley, R. T. H. Linstadt, E. D. Slack, B. H. Lipshutz, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 13196.

- [70] (a) K. A. Erickson, L. S. H. Dixon, D. S. Wright, R. Waterman, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **422**, 141; (b) J. P. W. Stelmach, C. A. Bange, R. Waterman, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 6204.
- [71] (a) M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Organometallics*, 2007, **26**, 2953; (b) H. Hu, C. Cui, *Organometallics*, 2012, **31**, 1208;
- [72] F. Buch, H. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2741.
- [73] S. Harder, J. Spielmann, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **698**, 7.
- [74] M. Arrowsmith, T. J. Hadlington, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4567.
- [75] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 2776.
- [76] C. Weetman, M. D. Anker, M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 628.
- [77] C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 14477.
- [78] D. Mukherjee, A. Ellern, A. D. Sadow, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 959.
- [79] M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Kohn C. Weetman, *Organometallics*, 2011, **30**, 5556.
- [77] (a) J. F. Harrod, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **206**, 493; (b) R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5629; (c) E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 817; (d) R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 775.
- [81] (a) E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 7793; (b) E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7446–7450.
- [82] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **279**, C11.
- [83] (a) J. L. He, H. Q. Liu, J. F. Harrod, R. Hynes, *Organometallics*, 1994, **13**, 336; (b) Y. Blum, R. M. Laine, *Organometallics*, 1986, **5**, 2081–2086; (c) C. Biran, *J. Mol. Catal.*, 1988, **48**, 183.
- [84] R. H. Shu, L. J. Hao, J. F. Harrod, H. G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12988.
- [85] M. Lappert, P. P. Power, A. Protchenko, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*, Wiley, Chichester, 2009.
- [86] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1967.
- [87] (a) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, 3rd ed., Thieme, Stuttgart, 2005, 595; (b) D. W. Robbins, T. A. Boebel, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4068; (c) S. Itagaki, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9269; (d) C. D. F. Kçnigs, M. F. Miller, N.

Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1506; (e) L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2318.

[88] (a) Y. Tanabe, M. Murakami, K. Kitaichi, Y. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 8409; (b) Y. Tanabe, T. Misaki, M. Kurihara, A. Iida, Y. Nishii, *Chem. Commun.*, 2002, 1628.

[89] (a) D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**, C-13; (b) D. Seyferth, G. H. Wiseman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**, C-132; (c) D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, *Organometallics*, 1989, **8**, 1980; (d) E. Duguet, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules*, 1992, **25**, 4835; (e) D. Su, Y. Li, F. Hou, X. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 1311.

[90] F. Buch, S. Harder, *Organometallics*, 2007, **26**, 5132.

[91] (a) J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16782; (b) M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 4212.

[92] C. Bellini, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 4564.

[93] C. Bellini, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 15733.

[94] C. Bellini, C. Orione, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 3744.

[95] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3578.

[96] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 8634.

[97] (a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.*, 2001, 962; (b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9424.

[98] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9582.

[99] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.*, 2007, 3297.

[100] M. C. Denney, V. Pons, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12048.

[101] J. Spielmann, M. Bolte, S. Harder, *Chem. Commun.*, 2009, 6934.

[102] D. J. Liptrot, M. S. Hill, M. F. Mahon, D. J. MacDougall, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 8508.

Chapitre II : Complexes Baryum Borylates: Synthèse et Application en Catalyse de Couplage Déshydrogénant BO-H/H-Si

Une partie de ce chapitre apparait dans :

E. Le Coz, V. Dorcet, T. Roisnel, S. Tobisch, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, “Low-Coordinate Barium Boryloxides: Synthesis and Dehydrocoupling Catalysis for the Production of Borasiloxanes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **130**, 11921.

E. Le Coz, Z. Zhang, T. Roisnel, L. Cavallo, L. Falivene, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, “Barium-catalysed dehydrocoupling of hydrosilanes and borinic acids: A mechanistic insight”, *Chem. Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201904933.

Chapitre II : Complexes Baryum-Borylates: Synthèse et Application en Catalyse de Couplage Déshydrogénant BO-H/H-Si

Ce chapitre décrira la synthèse des premiers exemples de complexes baryum-borylates ainsi que leur caractérisation en solution et à l'état solide. Par la suite, nous présenterons dans une seconde section le développement d'un nouveau système catalytique efficace pour le couplage déshydrogénant BO-H/H-Si basé sur différents complexes de baryum permettant la synthèse de borasiloxanes.

2.1 Synthèse de complexes baryum-borylates

2.1.1 Introduction

La synthèse de nouveaux ligands pour la chimie organométallique est basée sur le contrôle de leurs différentes propriétés, telles que la chiralité, ou plus souvent l'encombrement stérique ou les propriétés électroniques, afin de contrôler la réactivité des complexes associés. Suivant cette logique, un nouveau type de ligands dérivé des alcoolates et de formule générale R_2BO^- (R = alkyle ou aryle), a été développé avec l'incorporation d'un atome de bore directement en position α de l'atome d'oxygène. Dans le cadre de cette thèse, ces ligands, appelés ici borylates ont été utilisés en combinaison avec les métaux alcalino-terreux larges (Ae = Ca, Sr, Ba).

Dans les ligands borylates, les orbitales π de l'oxygène possèdent une bonne géométrie pour se combiner à l'orbitale $2p_z$ vacante du bore, conduisant à une forte réduction de la densité électronique disponible sur l'oxygène par rapport à un ligand alcoolate normal (Figure 2.1). Les orbitales π des ligands alcoolates étant à l'origine de leur fort caractère pontant, l'utilisation de ligands borylates dans le contexte présent de la chimie des métaux alcalino-terreux, et plus spécifiquement du baryum, a pour but de limiter la formation d'espèces pontées polynucléaires ou d'agrégats de type $[Ba(OBR_2)_2]_{\infty}$.

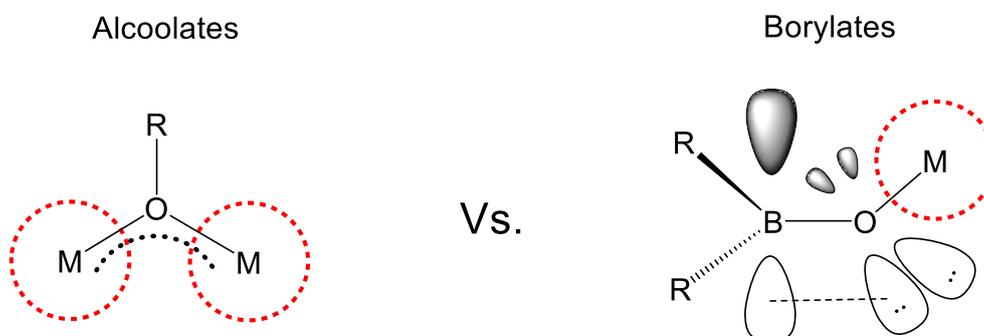


Figure 2.1. Représentation schématique des différences électroniques entre alcoolates et borylates.

Un second aspect intéressant des borylates concerne la possibilité d'introduire et moduler leur encombrement stérique. En effet, la présence d'un atome de bore en position α de l'oxygène offre un espace entre le métal et les groupements R du ligand. Cet éloignement relatif permet notamment l'utilisation de deux groupements R très volumineux afin d'éviter tout phénomène d'agrégation tout en laissant le centre métallique accessible pour la réactivité et, notamment, autoriser l'approche et/ou la coordination de substrats en catalyse homogène (Figure 2.2).

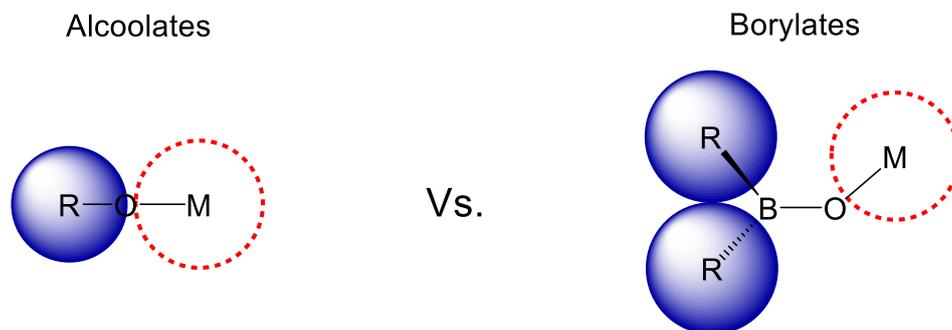


Figure 2.2. Représentation schématique des différences stériques entre alcoolates et borylates.

Les borylates ont été utilisés dans la synthèse de complexes de métaux de transition^[1] tels que les complexes $[M\{OB(mes)_2\}_2Cl_2(thf)_2]$ ($M = Ti, Zr$ ou Hf) (**I**, figure 2.3),^[1a] $[M\{OAr_2\}\{\mu^2OAr_2\}]_2$ ($M = Mn, Ar = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$; $M = Fe, Ar = 2,4,6-Me_3C_6H_2$) (**II**)^[1g] ou $Mo(NR)_2\{OB(mes)_2\}_2$ ($R = tBu$ ou Ph) (**III**).^[1c] Pour les métaux du groupe principal,^[2] quelques exemples ont aussi été rapportés avec notamment les complexes $[Li\{\mu^2OB(mes)_2\}(L)]_2$ ($L = thf, Et_2O$ ou pyr) (**IV**),^[2c] $[Al(\mu^2-OBEt_2)X_2]_2$ ($X = Cl, Br, Me$ ou Et) (**V**)^[2h-k] ou $[M(\mu^2-OBC_8H_{14})X_2]_2$ ($M = Al, Ga$ ou In ; $X = Cl, Br$ ou Me).^[2k]

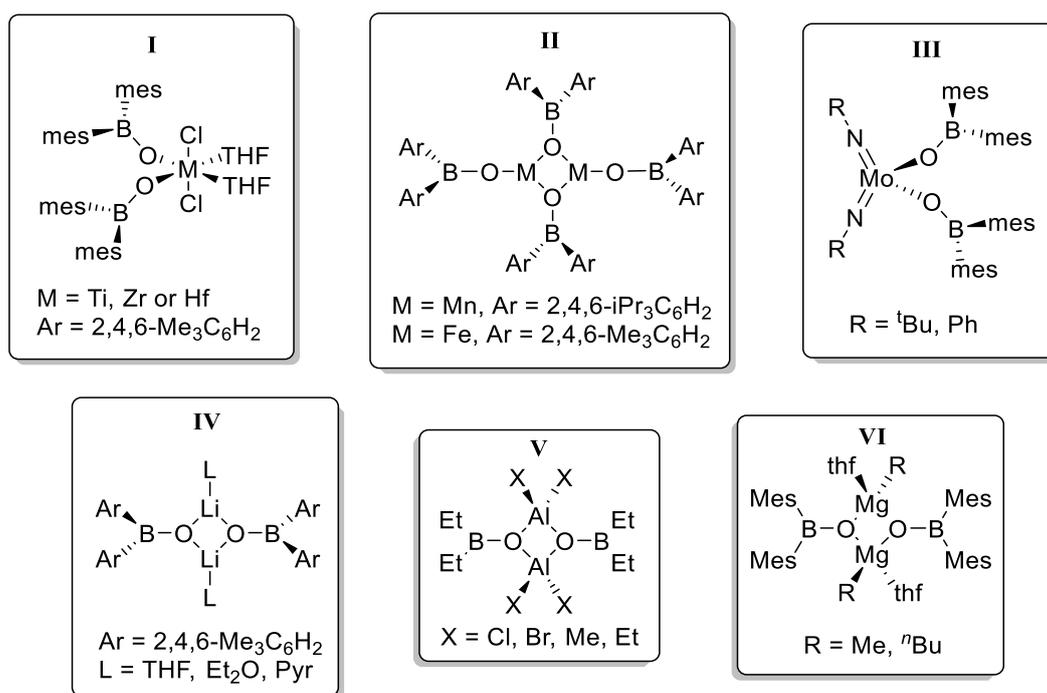


Figure 2.3. Exemples de complexes borylates connus à ce jour.^[1,2]

Néanmoins, si trois complexes de magnésium sont connus,^[2c] $[\text{Mg}\{\text{OB}(\text{mes})_2\}\text{R.tfh}]_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $n\text{Bu}$) (**VI**) et $[\text{Mg}\{\text{OB}(\text{mes})_2\}\text{Br.LiBr}.\text{(Et}_2\text{O)}_2]_2$, aucun exemple n'a été reporté pour les métaux plus larges du groupe 2, Ca, Sr ou Ba. De plus, la synthèse de ces trois complexes de magnésium souffre de problèmes de reproductibilité et de faibles rendements. Suite à ces observations, nous avons décidé de nous intéresser à la synthèse de complexes du calcium, strontium et baryum portant des ligands borylates, et plus spécialement de complexes de baryum. L'idée était ensuite de les utiliser comme catalyseurs lors de réactions de déshydrocouplage entre des acides boriniques (R_2BOH) et des hydrosilanes ($\text{R}'_3\text{SiH}$) pour générer des borasiloxanes de façon efficace et contrôlée; une bibliographie pertinente sera pourvue en section 2.2.

2.1.2 Stratégie de synthèse générale

Parmi les différentes stratégies de synthèse de complexes borylates décrites dans la bibliographie, deux méthodes semblent adaptées à la synthèse de complexes de métaux alcalino-terreux (voir Chapitre I, §1.2.1). Ces méthodes sont respectivement la protonolyse (Schéma 2.1, **A**) et la métathèse de sels (**B**).

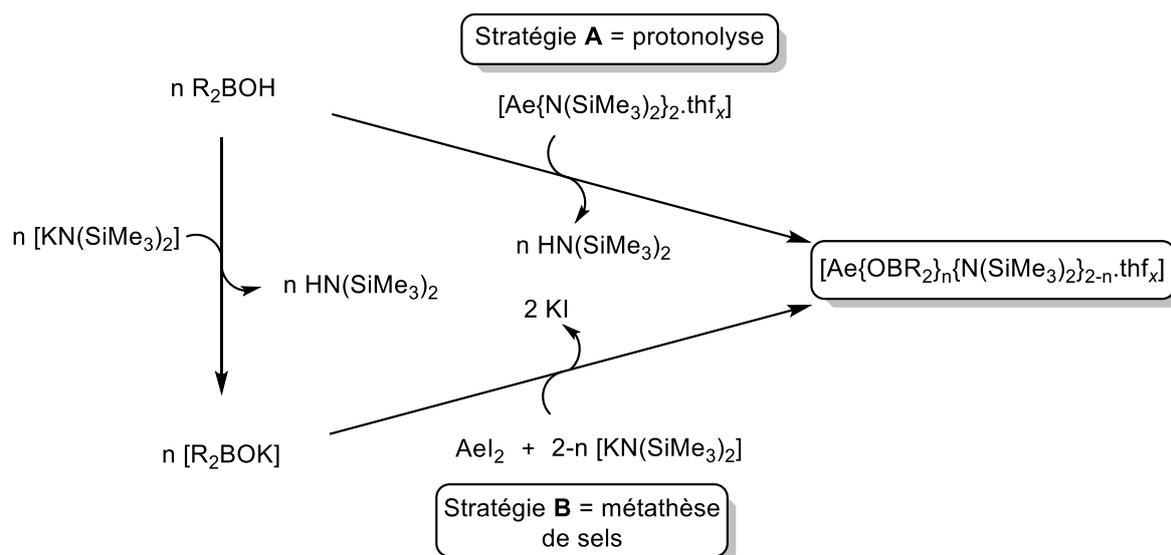


Schéma 2.1. Stratégies de synthèse des complexes borylates d'alcalino-terreux.

Notre choix pour cette étude s'est préférentiellement porté sur la protonolyse en utilisant les précurseurs amidures de type $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2.\text{tfh}_x]$ ($x = 0$ ou 2). C'est une méthode facile à mettre en œuvre et également très propre avec comme seul sous-produit $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, un produit volatil facilement éliminé sous vide. De plus, la protonolyse s'est révélée être une méthode efficace pour la synthèse de complexes hétéroleptiques basés sur des ligands alcoolates fluorés ou des phénolates possédant des pK_a proches des borylates. Parmi ces complexes, nous pouvons notamment citer $[\{\text{RO}_2^{\text{F}}\}\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{R})_2\}]$ ($\{\text{RO}_2^{\text{F}}\}\text{H} = (\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$, $\text{R} = \text{H}$, Me)^[3a] et $[\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{AeN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ ($\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{H} = 2\text{-}\{(1,4,7,10\text{-tetraoxa-13-azacyclopenta-decan-13-yl)methyl}\}\text{-4,6-di-tert-butylphenol}$, $\text{Ae} = \text{Ca}$, Sr et Ba).^[3b]

2.1.3 Synthèse de proligand

Nous nous sommes d'abord ici intéressés à l'utilisation de l'acide borinique $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**).^[4a] Le choix de ce proligand a été motivé par différents facteurs. L'utilisation du groupement alkyle $\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$ très volumineux confère une forte stabilité face à l'oxydation en acide boronique $\text{RB}(\text{OH})_2$, et aussi face à la déshydratation, contrairement à des composés moins encombrés de type R_2BOH ($\text{R} = \text{}^n\text{Pr}$ ou $\text{}^n\text{Bu}$).^[4b-d] De plus, la présence de groupement SiMe_3 induit généralement une bonne solubilité, une stabilisation électronique (stabilisation des charges négatives en position α du silicium) ainsi qu'une source d'interactions secondaires $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ ^[5] utiles pour la stabilisation de complexes de basse coordinance.

L'acide borinique $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**) a été préparé selon un protocole modifié par rapport à l'original proposé par Smith en 1978.^[4a] Sa synthèse se fait selon un protocole en deux étapes illustré dans le Schéma 2.2. La première étape donne l'accès à l'intermédiaire $\text{ClB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ en faisant réagir deux équivalents de $[\text{Li}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ en présence d'un équivalent de BCl_3 dans le toluène avec un rendement de 80% (le rendement peut atteindre 90 à 95% à l'échelle d'un ou deux grammes). L'absence d'éther ainsi qu'une bonne stœchiométrie permettent de s'affranchir d'une sublimation en fin de réaction, offrant des rendements plus élevés que dans l'article original.^[4a] La seconde étape, consiste à hydrolyser $\text{ClB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$. Pour cela, le réactif est agité pendant 12 h dans un mélange eau/dioxane (1:1) fournissant **A** avec un rendement de 95% après le traitement de la réaction.

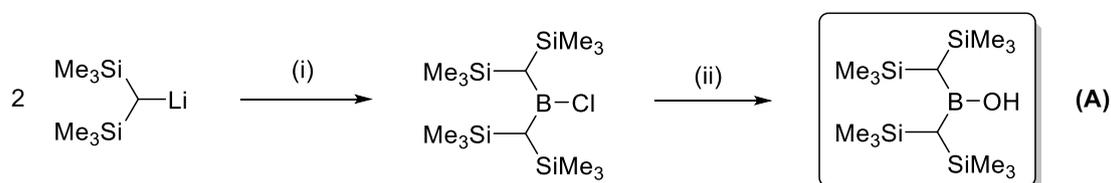


Schéma 2.2. Synthèse de l'acide borinique $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, BCl_3 , reflux, 12 h, 80%; (ii) dioxane : H_2O (1 : 1), 25 °C, 12 h, 95%.

L'acide borinique **A**, isolé sous la forme d'un solide blanc cristallin présente une très solubilité dans les solvants organiques classiques. Il a été caractérisé entièrement par spectroscopie RMN et DRX (Annexe 7.1) à partir de monocristaux obtenus par sublimation ($2 \cdot 10^{-2}$ Torr, 90 °C).

2.1.4 Synthèse et caractérisation des complexes borylates de baryum

2.1.4.1 $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2.(thf)_2]$ (**1**)

La réaction d'aminolyse entre $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2.thf_2]$ (**BaN'2.thf₂**) et **A** dans un rapport 2:1 dans le toluène mène à la formation du complexe monomérique $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2.(thf)_2]$ (**1**) sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 89% (Schéma 2.3).

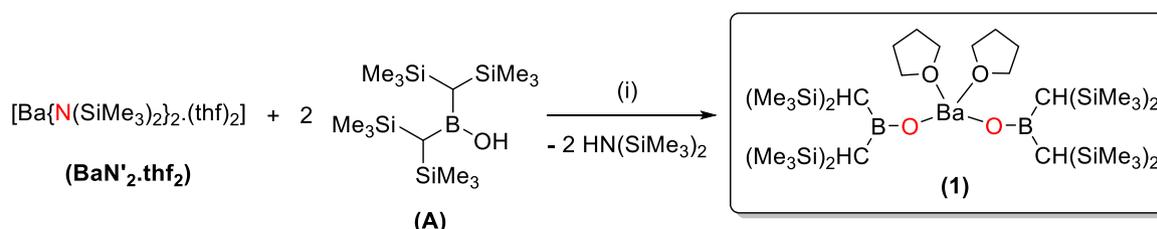


Schéma 2.3. Synthèse du complexe $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2.(thf)_2]$ (**1**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, 89%.

Le complexe **1** se présente sous la forme d'un adduit thf pour lequel les deux molécules de thf coordinées n'ont pu être éliminées sous vide. Le spectre RMN 1H de ce composé nous montre bien la présence de deux molécules de thf restant coordinées au baryum. La RMN ^{11}B quant à elle, montre une résonance pour **1** avec un déplacement chimique $\delta_{11B} = 43.82$ ppm fortement blindé en comparaison de l'acide borinique de départ **A** ($\delta_{11B} = 53.76$ ppm).

La structure moléculaire de **1** a été obtenue par DRX à partir de monocristaux incolores formés dans une solution saturée dans le pentane à -43 °C (Figure 2.4). L'unité asymétrique contient deux molécules de **1** fortement similaires, et une seule sera discutée ici. Le complexe **1** est monomérique avec un centre métallique dans une géométrie tétraédrique déformée similaire à celle du complexe amidure **BaN'2.thf₂**. Dans **1**, des distances interatomiques Ba–O relativement courtes de 2.420(5) Å et 2.395(5) Å peuvent être observées pour les ligands borylates ainsi que des angles B–O–Ba très importants (B1–O1–Ba1 154.63(48)° et B2–O2–Ba1 171.10(53)°), bien plus obtus que la valeur théorique de l'angle B–O–H de **A** d'environ 112°. De plus, les fragments $\{(SiMe_3)_2CH\}_2BO^-$ présentent une diminution de la distance B–O (B1–O1 1.350(10) Å et B2–O2 1.320(10) Å) par rapport au proligand **A** (1.380(2) Å).

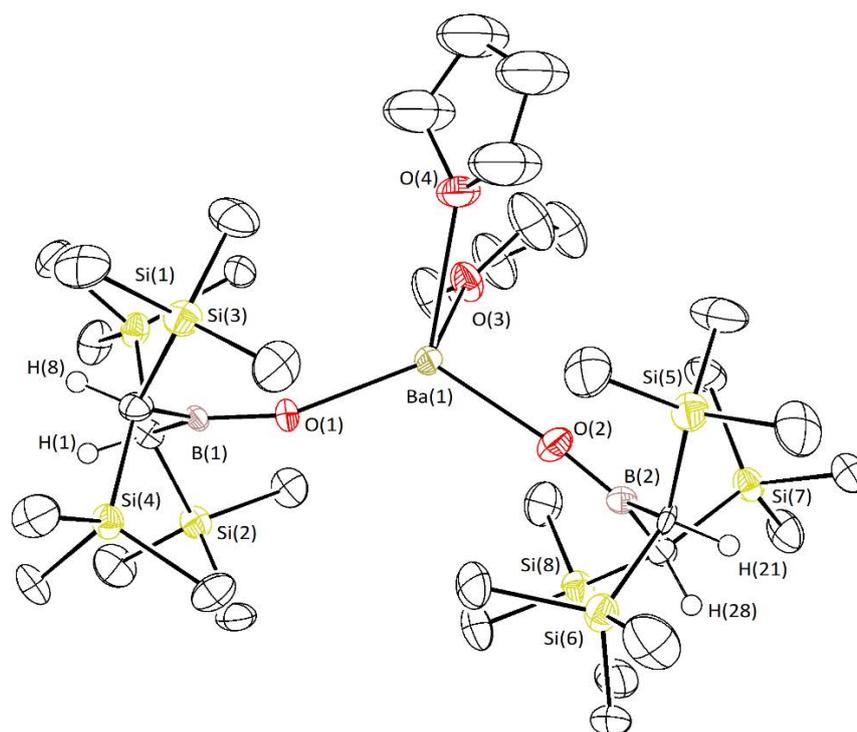


Figure 2.4. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2).\text{(thf)}_2]$ (**1**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Tous les hydrogènes *CH* ont été éliminés pour plus de clarté sauf les *BCH*. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés: Ba1-O2 = 2.395(5), Ba1-O1 = 2.420(5), Ba1-O4 = 2.734(6), Ba1-O3 = 2.826(6), O1-B1 = 1.350(10), O2-B2 = 1.320(10), O2-Ba1-O1 = 114.53(18), O2-Ba1-O4 = 105.42(20), O1-Ba1-O4 = 110.64(20), O2-Ba1-O3 = 108.87(18), O1-Ba1-O3 = 129.27(17), O4-Ba1-O3 = 80.58(18), B1-O1-Ba1 154.63(48), B2-O2-Ba1 171.10(53), O1-B1-C8 = 123.01(67), O1-B1-C1 = 118.88(66), C8-B1-C1 = 118.11(61), O2-B2-C21 = 121.80(68), O2-B2-C28 = 120.20(66), C21-B2-C28 = 117.90(61).

2.1.4.2 $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)]_2$ (**2**)

Suivant les mêmes conditions réactionnelles (toluène, 25 °C), un mélange équimolaire entre **A** et **BaN'2.thf2** a permis d'obtenir le complexe dimérique $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)]_2$ (**2**) avec un rendement de 85% (Schéma 2.4). En outre, la simple transmétallation entre **BaN'2.thf2** et **1** donne accès elle aussi au complexe **3**. Cette seconde réaction présente l'avantage, contrairement à la protonolyse, de ne générer aucun sous-produit (Schéma 2.4). Ces deux méthodes, permettent d'obtenir **2** sous la forme d'un solide blanc avec des rendements compris entre 85 et 95% selon la méthode utilisée. Ce complexe, contrairement à **1**, est obtenu sans coordination de thf tout en partant du précurseur **BaN'2.thf2** qui, lui, contient deux thf coordonnés. Ce comportement est inhabituel dans le cas du baryum, pour lequel il est généralement très difficile de se séparer de solvant tel que le thf (ou d'autres fortes bases de Lewis) une fois coordiné au métal. Ce phénomène inusuel est lié à la structure dimérique de **2** couplé au fort encombrement du ligand **A**. Le complexe possède une bonne stabilité en solution, avec notamment l'absence de redistribution de ligands contrairement aux phénomènes communément observés avec les complexes hétéroleptiques alcoolates d'alcalino-terreux classiques.

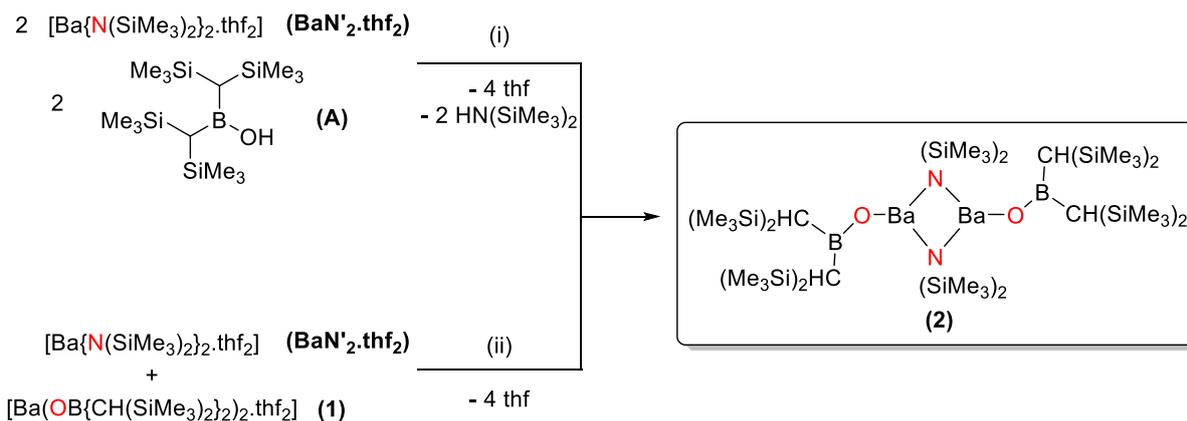


Schéma 2.4. Synthèse du complexe [Ba{μ₂-N(SiMe₃)₂}(OB{CH(SiMe₃)₂})₂] (2). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, 85%; (ii) toluène, 25 °C, 2 h, 95%.

Le spectre RMN ¹H de **2** ne présente aucune particularité notable mais confirme l'absence totale de thf coordonné (brut réactionnel). Quant au spectre RMN ¹¹B, il présente le même blindage important que **1** en comparaison de **A**, avec un déplacement chimique δ_{11B} = 43.67 ppm.

Contrairement à **1**, la structure du complexe **2** se présente sous la forme d'un dimère centrosymétrique (Figure 2.5). Ce dimère comporte deux amidures pontants et deux borylates terminaux formant un environnement tricoordiné autour de chaque atome de baryum, ainsi qu'un cœur Ba₂N₂ rhomboïdal. Du fait de leur forte densité électronique située sur l'oxygène et de l'accessibilité de leurs orbitales π, les ligands alcoolates sont plus enclins à ponter que les amidures. Dans des cas similaires de complexes hétéroleptiques dimériques amidure/alcoolate,^[3a,6,7] tels que [Ca{N(SiMe₂R)₂}]₂ (RO₂^FH = (MeOCH₂CH₂)₂NCH₂C(CF₃)₂OH, R = H, Me)^[3a] et [Ae(demamp)(N(SiMe₃)₂)₂] (demampH = (Me₂NCH₂CH₂)MeNCH₂C(Me)₂OH Ae = Ca, Sr, Ba),^[7] les édifices dinucléaires sont toujours pontés par l'atome d'oxygène O_{alkoxo}, ce qui fait de **2** un cas unique. En effet, ce complexe représente le seul exemple de dimère hétéroleptique de type amidure/alcoolate ponté par ses ligands amidures. Sa structure, pontée par les ligands amidures, met en évidence l'encombrement stérique du ligand A⁻ ainsi que la densité électronique limitée disponible sur l'atome d'oxygène O_{borylate}, comme évoqué dans les Figures 2.1 et 2.2.

L'environnement tricoordiné autour de l'atome de baryum en fait un des rares exemples de la famille des composés de basse coordinance de baryum (N.C. < 4). En effet, seuls cinq exemples de complexes de baryum tricoordinés tels que [Ba{μ²-N(SiMe₃)₂}{N(SiMe₃)₂}]₂^[9] ou [(Me₄thf)Ba{N(SiMe₃)₂}]₂^[8d] étaient connus jusque-là.^[8-9] Cet environnement autour du baryum définit une géométrie trigonale plane déformée (Σ_θ(Ba1) = 348.28°) où l'on peut voir l'oxygène des ligands terminaux sortir du plan moyen Ba₂N₂. Elle est fortement similaire à celle observée dans [Ba{μ²-N(SiMe₃)₂}{N(SiMe₃)₂}]₂^[9] pour laquelle l'éloignement de la géométrie trigonale plane reste modéré (Σ_θ(Ba) = 351.62°). La similitude entre les deux complexes peut aussi s'observer au niveau des angles

et distances au cœur de la structure. Ainsi, l'angle $N1-Ba1-N1^i$ ($82.34(5)^\circ$) et les distances $Ba-N_{amide}$ ($2.799(4)$ et $2.846(4)$ Å) dans **2** sont comparables aux valeurs dans $[Ba\{\mu^2-N(SiMe_3)_2\}\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ ($N1-Ba1-N1^i$ ($81.89(11)^\circ$) et $Ba-N_{amide}$ $2.721(2)$ et $2.891(2)$ Å).

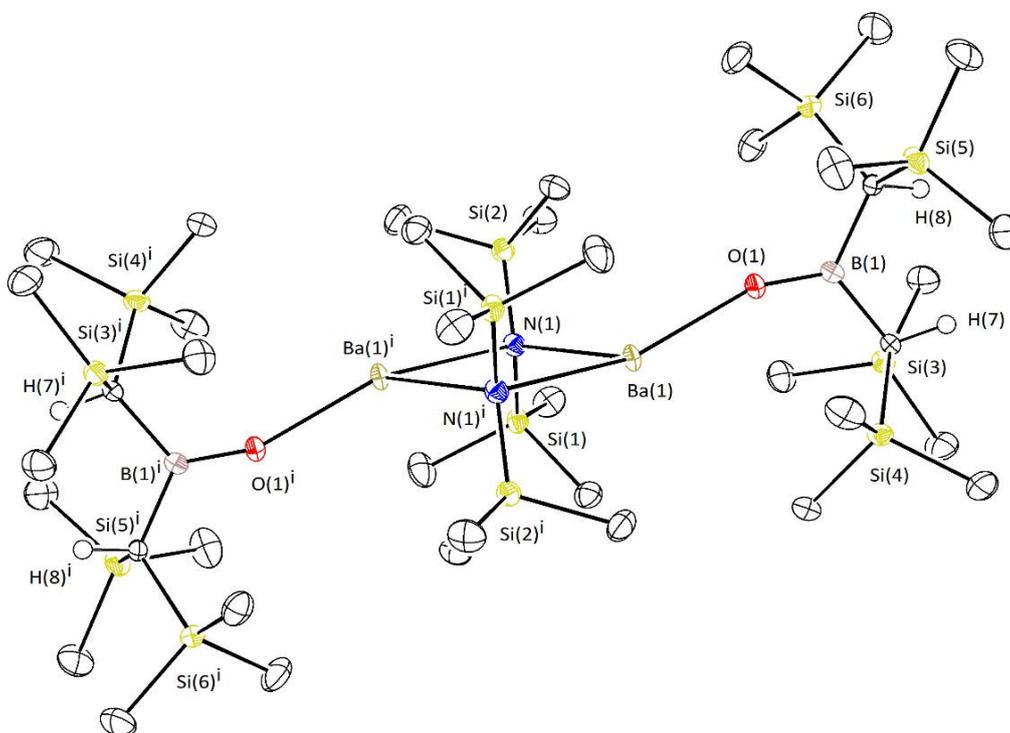


Figure 2.5. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[Ba\{\mu_2-N(SiMe_3)_2\}-(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2]$ (**2**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes *CH* ont été éliminés pour plus de clarté sauf les *BCH*. Distance (Å) et angles ($^\circ$) sélectionnés : $Ba1-O1 = 2.400(2)$, $Ba1-N1 = 2.721(2)$, $Ba1-N1^i = 2.891(2)$, $O1-B1 = 1.332(3)$; $O1-Ba1-N1 = 121.64(5)$, $O1-Ba1-N1^i = 144.18(5)$, $N1-Ba1-N1^i = 82.34(5)$, $B1-O1-Ba1 = 160.00(14)$, $O1-B1-C8 = 123.38(18)$, $O1-B1-C7 = 120.05(18)$, $C8-B1-C7 = 116.57(17)$.

2.1.4.3 $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2.(tol)]$ (**3**)

Suite à la synthèse du composé **1**, nous avons cherché à en obtenir une version sans thf coordonné. La synthèse d'un tel complexe pourrait apporter un appréciable gain de réactivité comparé à l'adduit thf, en augmentant l'acidité de Lewis du métal. Elle permettrait aussi d'obtenir un complexe plus polyvalent, qui après transformation donnerait accès à des complexes sans thf.

Les premiers essais pour la synthèse d'un tel complexe ont été réalisés dans le toluène à température ambiante selon deux approches. La première faisant réagir **2** avec **A** selon un rapport 1:2 et la seconde, le précurseur sans thf $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ (**BaN¹₂**) avec quatre équivalents de **A** (Schéma 2.5). Ces deux réactions ont permis d'isoler un seul et même produit sous la forme de cristaux incolores. Le produit obtenu, le complexe $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2.(tol)]$ (**3**), possède une molécule de toluène coordonnée au baryum. Toutes les tentatives d'ôter le toluène se sont révélées infructueuses. Sa présence a d'abord été déterminée par RMN 1H dans le C_6D_6 ; cependant, avec des déplacements chimiques de

$\delta_{1H} = 7.13, 7.02$ et 7.11 ppm, le toluène semble labile dans ce solvant. L'obtention de **3** est un premier pas vers notre objectif, car même si une molécule de solvant reste présente, les interactions $Ba \cdots C(\pi)$ restent plus faibles et donc inhibent moins la réactivité du métal que la forte coordination de deux molécules de thf. La présence de ces interactions qui sont généralement considérées comme faibles pour les métaux alcalino-terreux du fait de l'absence de rétrodonation $d-\pi^*$,^[10] démontre le caractère électrophile élevé de **3**, et un besoin important de densité électronique pour stabiliser le complexe. Tout comme pour **1** et **2**, un déplacement chimique caractéristique à $\delta_{11B} = 46.13$ ppm est observé en RMN ¹¹B.

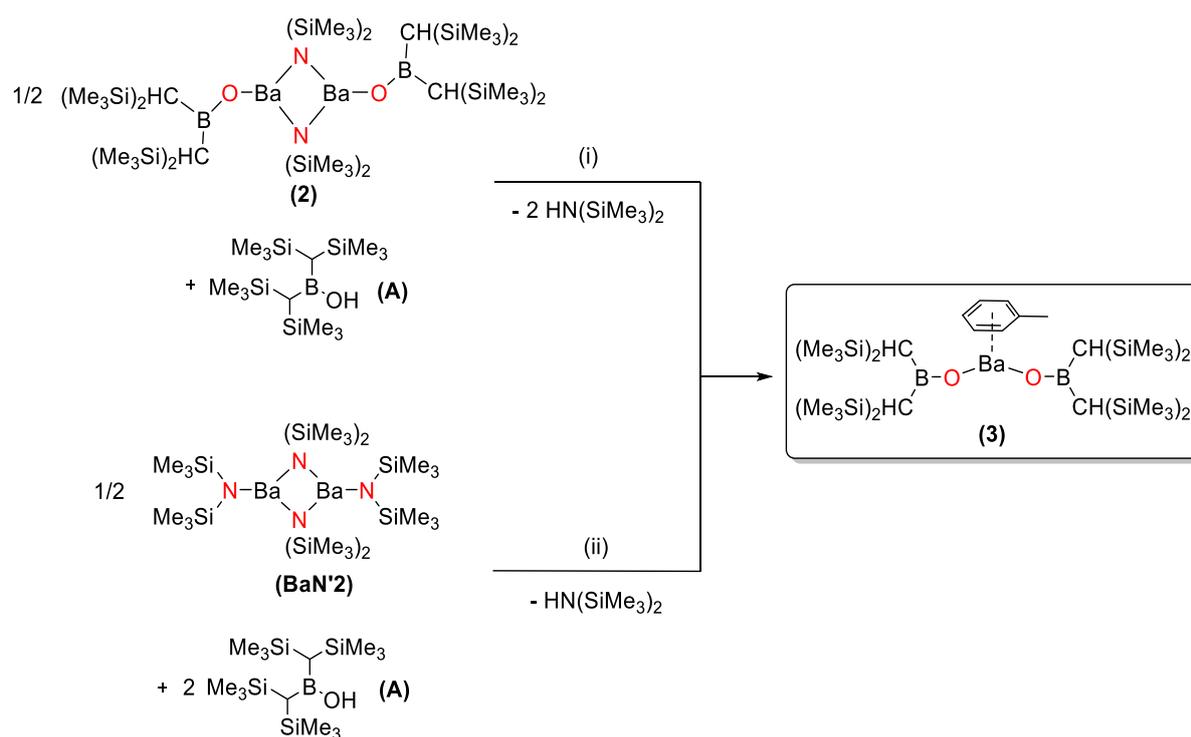


Schéma 2.5. Synthèse de $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2 \cdot (tol)]$ (**3**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, 90%; (ii) toluène, 25 °C, 2 h, 77%.

Des monocristaux préparés à partir d'une solution saturée dans le toluène à -43 °C ont été utilisés par DRX pour obtenir la structure du complexe **3** à l'état solide (Figure 2.6). C'est, comme son homologue **1**, un composé monomérique où le baryum est dans un environnement tricoordiné avec deux ligands borylates et une molécule de toluène coordonnée de façon η^6 . Cet environnement, en fait un des rares exemples de baryum tricoordiné dans la littérature comme pour **2**. De plus, il présente une géométrie trigonale plane parfaite ($\Sigma_0(Ba1) = 360^\circ$) entre les ligands borylates et le centroïde du toluène. Une telle géométrie pour le baryum a seulement été reportée au préalable dans le cas du complexe hétérobimétallique $[K(IPr)_2]^+[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_3]^-$.^[10b] Les faibles distances $Ba-C(\pi)$ dans **3** ($Ba-C = 3.341(3)-3.515(3)$ Å et Ba -centroïde = $3.138(4)$ Å) démontrent une forte interaction du toluène, expliquant pourquoi il ne peut être éliminé sous vide.

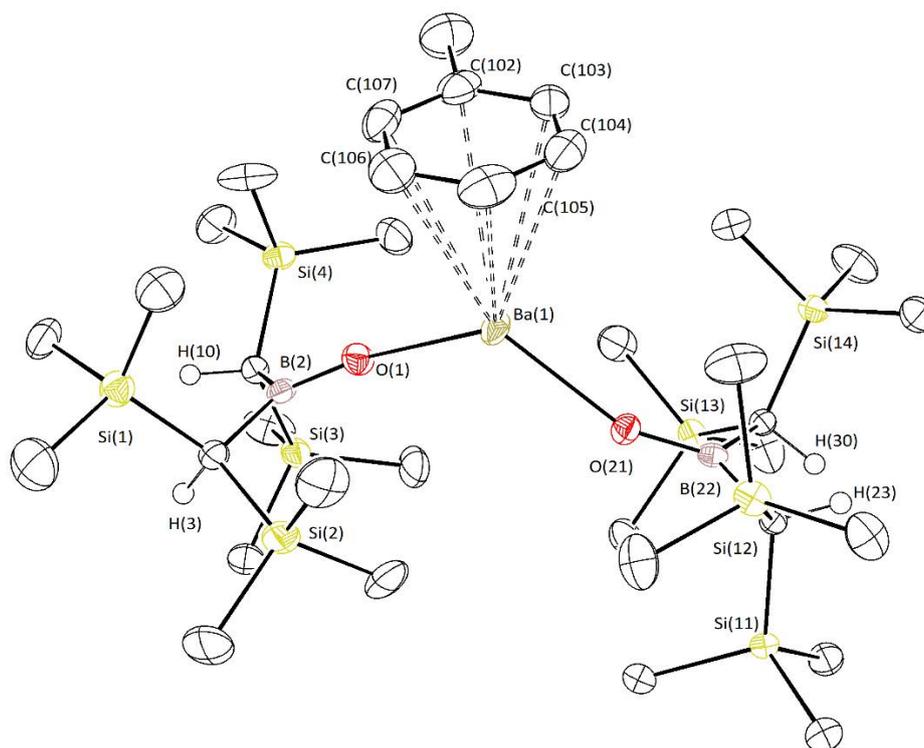


Figure 2.6. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2]$ (**3**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté sauf les BCH. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : Ba1-O1 = 2.385(1), Ba1-O21 = 2.392(1), B2-O1 = 1.334(3), B22-O21 = 1.334(3), O1-Ba1-O21 = 121.355(51), B2-O1-Ba1 = 167.12(14), B22-O21-Ba1 = 158.61(13), O1-B2-C3 = 120.06(19), O1-B2-C10 = 121.44(19), C10-B2-C3 = 118.42(17), O21-B22-C23 = 122.46(18), O21-B22-C30 = 120.70(18), C23-B22-C30 = 116.84(16).

2.1.4.4 $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2]$ (**4**)

Après avoir obtenu le composé **3**, les deux réactions précédentes ont été répétées dans l'éther de pétrole afin d'éliminer tout élément potentiellement coordinant du milieu réactionnel. Suite à ces nouvelles réactions, le composé $[Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)_2]$ (**4**) a été isolé avec un rendement entre 50 et 60% (après recristallisation) en fonction de la méthode utilisée. Le complexe **4**, obtenu sur la forme d'un solide blanc est partiellement soluble dans les hydrocarbures aliphatiques et possède une forte solubilité dans tout autre solvant organique. Sa RMN 1H et ^{11}B dans le C_6D_6 présente les résonances caractéristiques du ligand $\{(SiMe_3)_2CH\}_2BO^-$ observées dans les complexes précédents.

La structure de **4** a été obtenue par DRX à partir de monocristaux incolores formés dans une solution saturée d'éther de pétrole -43 °C (Figure 2.7). Elle montre la présence de deux molécules identiques du complexe dans l'unité asymétrique. Le complexe **4** présente un environnement simplement dicoordiné autour du baryum, ce qui en fait le complexe de baryum au plus bas nombre de coordination possible, le premier exemple de ce type à ce jour. En effet, malgré quelques exemples dans le cas du magnésium^[11] et seulement deux dans le cas du calcium, $[Ca\{N(SiPr_3)_2\}_2]$ ^[11g] et

$[\text{Ca}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$,^[12] la synthèse de complexes dicoordinés pour les métaux du groupe 2 reste problématique. De plus, la difficulté pour synthétiser et stabiliser de telles espèces augmente avec la taille du métal utilisé et son électropositivité (Figure 2.8).

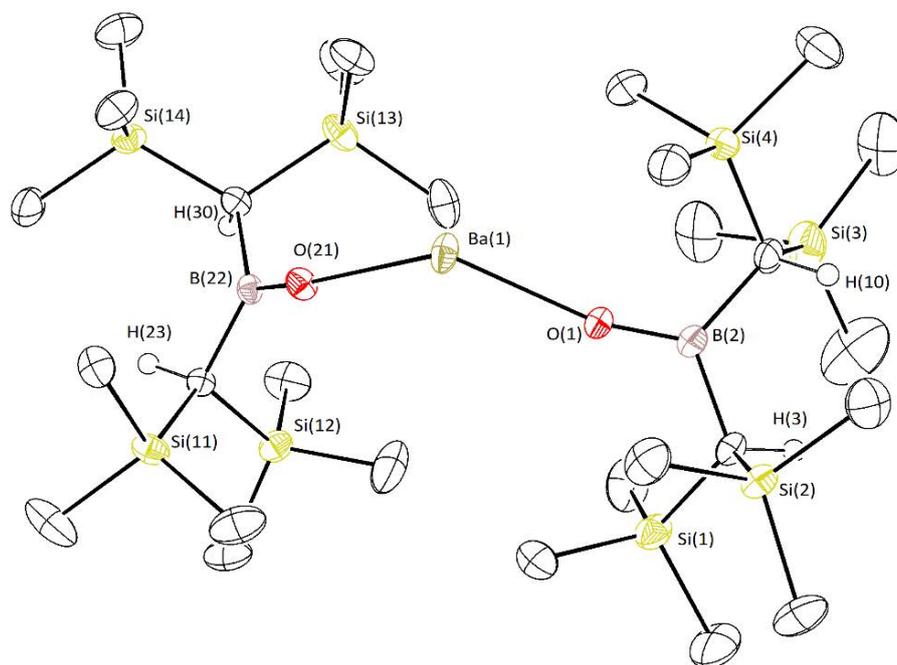


Figure 2.7. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (**4**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté sauf les BCH . Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : $\text{Ba1-O1} = 2.384(2)$, $\text{Ba1-O21} = 2.410(2)$, $\text{O1-B2} = 1.333(3)$, $\text{O21-B22} = 1.331(3)$; $\text{O1-Ba1-O21} = 130.59(6)$, $\text{B2-O1-Ba1} = 162.85(16)$, $\text{B22-O21-Ba1} = 156.46(15)$, $\text{O1-B2-C3} = 120.70(2)$, $\text{O1-B2-C10} = 120.10(2)$, $\text{C3-B2-C10} = 119.20(2)$, $\text{O21-B22-C23} = 121.00(2)$, $\text{O21-B22-C30} = 120.30(2)$, $\text{C23-B22-C30} = 118.71(19)$.

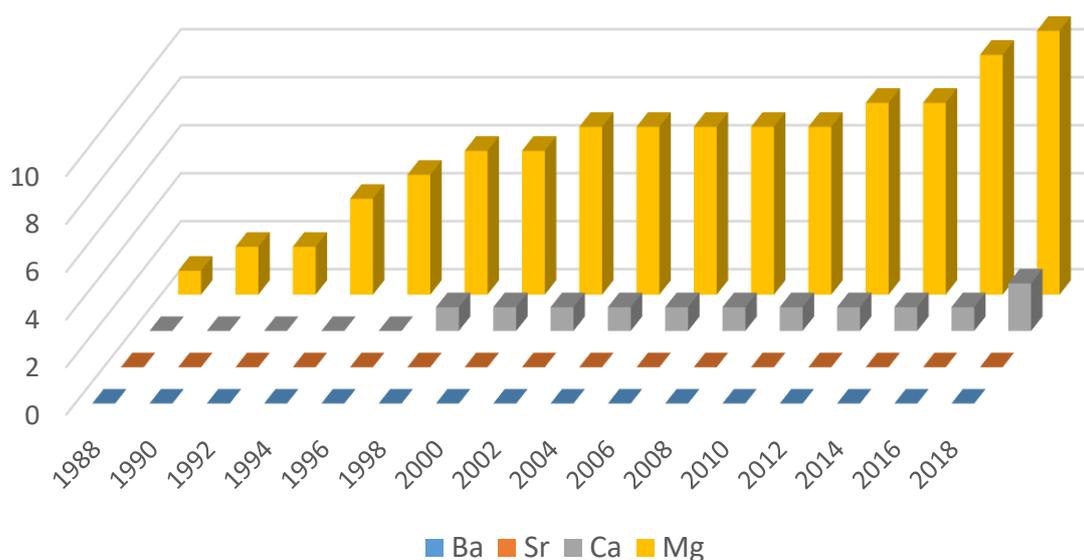


Figure 2.8. Histogramme représentant le nombre de complexe dicoordiné connu en fonction du temps pour les différents métaux alcalino-terreux.

Malgré un baryum simplement dicoordiné, l'angle O1–Ba1–O21 de $130.59(6)^\circ$ dans **4** est loin de la valeur théorique de 180° que l'on peut observer dans les complexes de magnésium $[\text{Mg}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$,^[11d] $[\text{Mg}\{\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\}_2]$ ^[11i] et $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiPh}_3)_2\}_2]$.^[11g] Dans des exemples analogues tels que les complexes $[\text{AeCp}^*_2]$ (Ae = Ca, Sr, Ba)^[13c-e] et $[\text{AeX}_2]$ (Ae = Ca, Sr, Ba ; X = F, Cl),^[13f-g] cette géométrie coudée a été attribuée à une forte polarisation du centre métallique (Figure 2.9).^[13a] En effet, un édifice linéaire de type $\text{X}^-\text{Ae}^{2+}\text{X}^-$ construit autour d'un métal polarisable et possédant des liaisons fortement ioniques adoptera spontanément une géométrie coudée générant un dipôle favorisant une meilleure interaction avec les ligands chargés négativement.

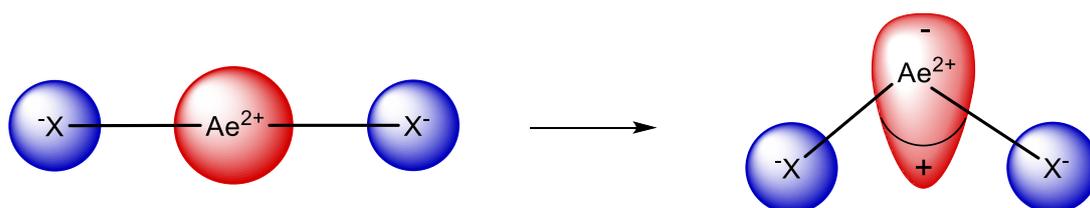


Figure 2.9. Effet de la polarisation des métaux alcalino-terreux sur l'angle X-Ae-X permettant une interaction favorable entre les ligands anioniques et la partie positive du dipôle.

Cependant, plus récemment, elle a aussi été attribuée à une participation des orbitales d dans l'hybridation du métal. La diminution de l'écart énergétique entre les orbitales $(n-1)d$ et ns due aux effets relativistes peut induire une hybridation sd (géométrie coudée) plus favorable que l'hybridation sp (géométrie linéaire) (Figure 2.10).

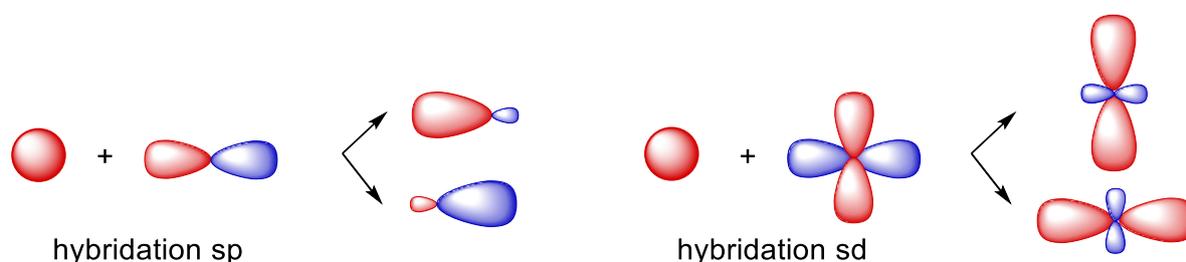


Figure 2.10. Représentation des orbitales hybridées sp et sd.

Enfin, d'autres paramètres peuvent aussi entrer en compte tels que des interactions secondaires $\text{Ba}\cdots\text{H}_3\text{C}$ et des forces de dispersions^[13b] qui ont été observées de façon expérimentale. La structure moléculaire de **4** confirme l'existence de huit interactions agostiques $\text{Ba}\cdots\text{H}_3\text{C}$ intra- et intermoléculaires provenant des groupements SiMe_3 (Annexe 7.2). Pour ces interactions agostiques $\text{Ba}\cdots\text{H}_3\text{C}$, on peut observer des distances interatomiques Ba–H comprises entre $2.799(3)$ et $3.119(3)$ Å, ainsi que des distances Ba–C comprises entre $3.258(3)$ et $3.886(3)$ Å pour les carbones portant ces hydrogènes. De plus, de faibles distances H–H inter-ligands (entre $2.625(1)$ – $2.684(1)$ Å) peuvent être observées entre les groupements SiMe_3 . Ces distances interatomiques relativement courtes peuvent être associées à une attraction provenant de forces de dispersion de London.^[13] Ces interactions $\text{H}\cdots\text{H}$, tout

comme la présence d'interactions agostiques permettent potentiellement d'expliquer la géométrie fortement coudée du complexe **4**.

Afin de mieux comprendre la structure de **4**, l'influence des interactions $Ba \cdots H_3C$ et $H \cdots H$ dans le complexe ont été évaluées par calculs DFT, en collaboration avec les Dr. Sven Tobish. Elles ont d'abord été sondées au moyen de la méthode QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules). Le QTAIM est un modèle caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité de charge. Ce modèle est utilisé pour définir ou non un chemin de liaison entre deux atomes proches dans l'espace et identifier une interaction. Dans **4** aucun chemin de liaison décrivant une interaction $Ba \cdots H_3C$ n'a pu être trouvé. Cela nous a incité à évaluer dans quelle mesure les forces dispersives influent sur l'écart énergétique entre **4**, avec un angle $O1-Ba1-O21$ observé de $130.59(6)^\circ$, et un hypothétique complexe **4'** présentant un alignement linéaire $O1-Ba1-O21$ (Figure 2.11), qui est donc moins sujet aux interactions $Ba \cdots H_3C$ ainsi qu'à une attraction inter-ligands. L'emploi de DFT, avec et sans correction de dispersion sur les deux différents modèles, nous a permis de mettre en évidence que **4** était plus stable que son homologue linéaire (Figure 2.11). De plus, ces calculs ont révélé un écart d'énergie important en raison d'une plus grande stabilisation de **4** par les forces dispersives (Figure 2.11). Cela mène à la conclusion que les interactions $Ba \cdots H_3C$ sont probablement vitales pour la stabilité de **4**.

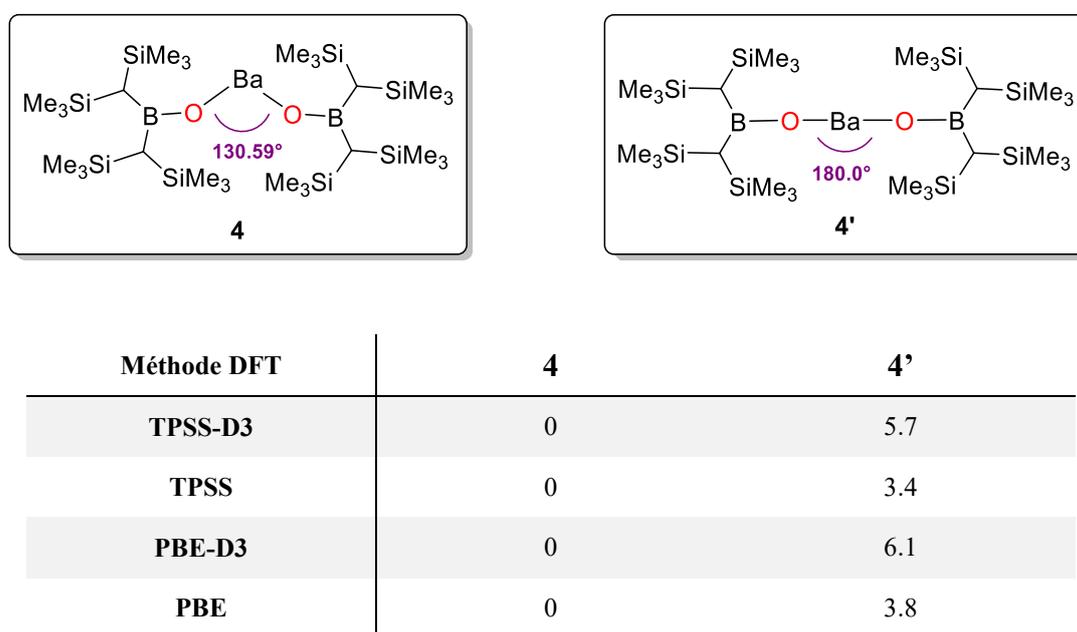


Figure 2.11. Différences d'énergie (ΔH en $kcal.mol^{-1}$) entre les complexes **4** et **4'** calculées par DFT avec et sans correction de dispersion.

2.1.4.5 [$\{LO^{NO_4}\}Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)\]$ (**5**)

Dans l'optique d'utiliser les complexes borylates en catalyse, nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'un complexe hétéroleptique borylate portant un ligand ancillaire multidentate. Les catalyseurs homogènes hétéroleptiques [$\{Lig\}AeNu$] présentent en effet généralement une bonne polyvalence et des turnovers élevés en limitant la désactivation de l'espèce active. Dans cette optique, nous avons choisi le ligand 2- $\{(1,4,7,10\text{-tetraoxa-13-azacyclopenta-decan-13-yl)methyl}\}$ -4,6-di-tert-butylphenol (= $\{LO^{NO_4}\}H$) déjà utilisé pour la synthèse et la stabilisation de complexes alcalino-terreux hétéroleptiques,^[14] dont notamment le complexe de baryum [$\{LO^{NO_4}\}BaN(SiMe_2H)_2$].^[14a]

Les premiers essais pour la synthèse du complexe [$\{LO^{NO_4}\}Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)$] (**5**) ont été réalisés en faisant réagir deux équivalents de $\{LO^{NO_4}\}H$ avec un équivalent de **2** (25 °C, 2-3 h d'agitation) dans le toluène. Malheureusement, seul la formation d'un mélange du complexe **5** et des complexes homoleptiques **4** et [$\{LO^{NO_4}\}_2Ba$] a pu être observé en RMN 1H , du fait d'une redistribution des ligands en solution. Différentes bases de Lewis (thf, dme, tmeda et Et_2O) ont été utilisées pour tenter de limiter la redistribution, mais sans aucun effet significatif. Cet échange a donc été suivi par RMN 1H , afin d'estimer la stabilité de [$\{LO^{NO_4}\}Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)$] (**5**) en solution. Ceci a mis en évidence la formation très rapide (moins de 2 minutes) du complexe souhaité suivi d'une décomposition en **4** et [$\{LO^{NO_4}\}_2Ba$] après une quinzaine de minutes (Figure 2.12).

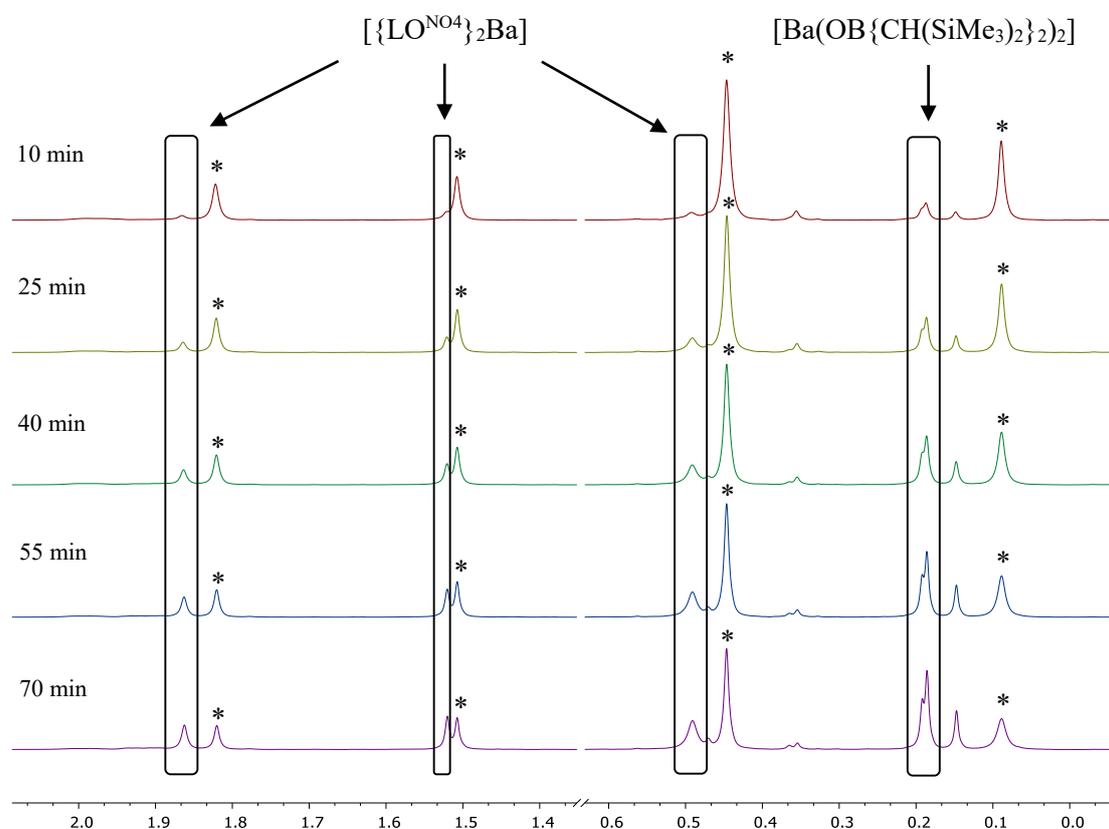


Figure 2.12. Suivi cinétique de la dégradation du complexe [$Ba(OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2)\{LO^{NO_4}\}$] (**5**) (* = **5**) en solution par RMN 1H à 298K dans le C_6D_6 .

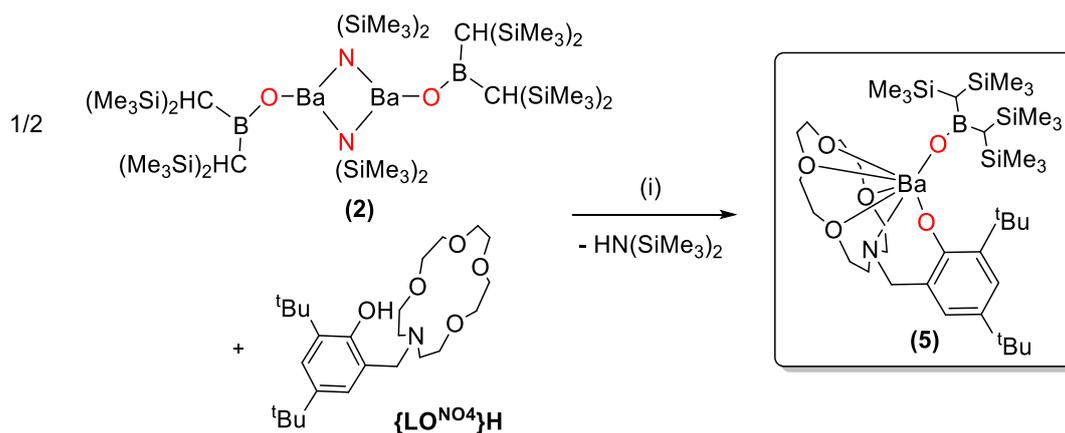


Schéma 2.6. Synthèse du complexe (5). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 5-10 min, 88%.

Fort de ces enseignements, le composé **5** a donc ensuite pu être synthétisé dans le toluène à 25 °C en agitant seulement 5 à 10 minutes (Schéma 2.6). Le spectre RMN ^1H du composé **5** montre qu'il existe un phénomène dynamique au niveau de l'éther-couronne, suggéré par la présence de signaux très larges et peu définis dans la région correspondant aux hydrogènes OCH_2 et NCH .

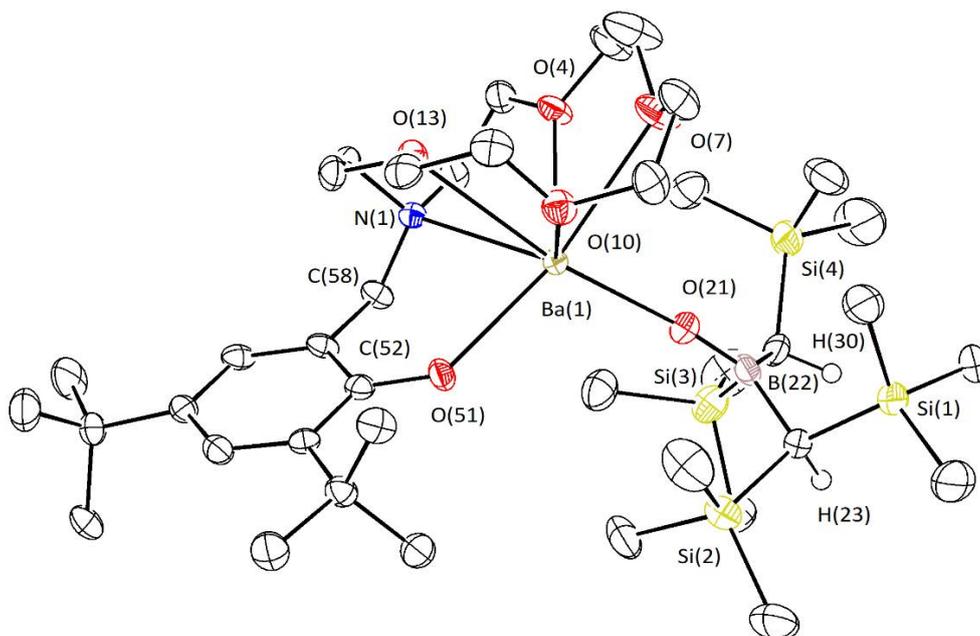


Figure 2.13. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}]$ (**5**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté sauf les BCH . Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : $\text{Ba1-O21} = 2.458(2)$, $\text{Ba1-O51} = 2.495(2)$, $\text{Ba1-O4} = 2.769(2)$, $\text{Ba1-O7} = 2.921(2)$, $\text{Ba1-O10} = 2.759(2)$, $\text{Ba1-O13} = 2.940(2)$, $\text{Ba1-N1} = 2.886(2)$, $\text{O21-B22} = 1.314(4)$, $\text{O21-Ba1-O51} = 107.47(7)$, $\text{Ba1-O21-B22} = 174.0(2)$, $\text{O21-B22-C23} = 120.9(3)$, $\text{O21-B22-C30} = 120.8(3)$, $\text{C23-B22-C30} = 118.3(3)$.

Malgré sa faible stabilité en solution, la structure de **5** a pu être obtenue à partir de monocristaux incolores préparés dans le toluène à -43 °C (Figure 2.13). C'est un complexe hétéroleptique possédant une structure monomérique avec baryum heptacoordiné. Sa structure est similaire à celle précédemment

reportée pour [$\{LO^{NO_4}\}_2Ba\{N(SiMe_2H)_2\}$].^[14a] Le ligand $\{LO^{NO_4}\}_2^-$ dans **5** présente un angle Ba1–O51–C52 (141.90(18) °) et des distances interatomiques O51–C52 (1.310(3) Å) et O51–Ba1 (2.495(2) Å) similaires aux valeurs observées pour son homologue amidure (Ba–O_{phenolate}–C 140.04 °, O_{phenolate}–C 1.310 Å et O_{phenolate}–Ba distance 2.480 Å).

2.1.4.6 Interprétation

L'utilisation du proligand HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (**A**) a permis la synthèse de différents complexes de basse nucléarité (mono- ou dimérique). L'étude de ces composés à l'état solide ainsi qu'en solution avec la RMN ¹¹B (Tableau 2.1), a mis en évidence un comportement récurrent du ligand borylate une fois coordiné au baryum. En effet, à l'état solide, une diminution systématique des distances interatomiques B–O a pu être constatée par rapport à **A** ainsi qu'une ouverture de l'angle B–O–Ba importante en comparaison de la valeur théorique de 112° B–O–H. Cette modification structurale peut s'expliquer par un changement d'hybridation de l'atome d'oxygène des borylates passant d'une hybridation sp³ vers une hybridation entre sp² et sp due à un transfert d'électrons des doublets non-liants de l'oxygène vers l'orbitale vide p_z du bore et l'atome de baryum. De plus, de façon systématique un déplacement de la résonance en RMN ¹¹B d'environ 10 ppm est observé par rapport à **A**. Pour finir, l'existence d'interactions secondaires a été démontrée dans les complexes monomériques **3** et **4**, illustrant un fort besoin de stabilisation dans ces complexes par opposition à leur homologue **1** déjà stabilisé par deux molécules de thf.

Produit	Nucléarité	Nombre de coordination	B–O [Å]	B–O–Ba terminal [°]	¹¹ B NMR [ppm]	Interactions secondaires
A HOB{CH(SiMe ₃) ₂ } ₂	-	-	1.380(2)	-	53.76	-
1 [Ba(OB{CH(SiMe ₃) ₂ } ₂) ₂ .(thf) ₂]	Monomère	4	1.350(10) 1.320(10)	154.63(48) 171.10(53)	43.82	-
2 [Ba{μ ₂ -N(SiMe ₃) ₂ }- (OB{CH(SiMe ₃) ₂ } ₂) ₂]	Dimère	3	1.332(3)	160.00(14)	43.67	-
3 [Ba(OB{CH(SiMe ₃) ₂ } ₂) ₂ .(tol)]	Monomère	3	1.334(3) 1.334(3)	167.12(14) 158.61(13)	46.13	Ba···C(π)
4 [Ba(OB{CH(SiMe ₃) ₂ } ₂) ₂]	Monomère	2	1.333(3) 1.331(3)	156.46(15) 162.85(16)	45.80	Ba···H ₃ C
5 [Ba(OB{CH(SiMe ₃) ₂ }- {LO ^{NO₄} }]	Monomère	7	1.314(4)	174.0(2)	52.22	-

Tableau 2.1. Résumé des caractéristiques importantes pour les complexes **1-5**.

Ces résultats soulignent l'utilité de la présence d'un atome de bore en α de l'oxygène pour des ligands de type alcoolate afin de préparer des complexes peu sujets à la formation de polymères de coordination et d'agrégats. De plus, l'utilisation de ligands borylates a permis la synthèse du composé hétéroleptique

2 parfaitement stable en solution et donc moins sujet à la redistribution que des complexes hétéroleptiques utilisant des ligands alcoolates classiques. Du fait de sa stabilité et de la présence du groupement amidure $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}^-$ (basique et donc réactif), **2** représente un précurseur utile par la synthèse de complexes borylates hétéroleptiques.

2.2 Synthèse de borasiloxanes par catalyse de couplage déshydrogénant

2.2.1. Introduction

Depuis maintenant quelques années, la synthèse de borasiloxanes suscite un intérêt grandissant en raison des propriétés intéressantes de ces composés. Les borasiloxanes trouvent une application en tant que précurseurs pour la préparation de céramiques,^[15] électrolytes^[16] et détecteurs^[17] mais aussi en tant que polymère possédant une bonne résistance aux hautes températures et aux réactions chimiques ainsi que des propriétés mécaniques intéressantes^[18].

Les méthodes de synthèse classiques pour ce type de composés sont basées sur des réactions de condensation à partir d'hydroxyboryles en présence d'halosilanes,^[19] alkoxyxilanes,^[20] et silanols^[21] mais aussi à partir de silanols en présence d'haloboranes,^[22] alkoxyboranes^[23] et hydroboranes^[24] (Figure 2.14). Malheureusement, ces méthodes possèdent de nombreux inconvénients, comme l'utilisation de conditions réactionnelles extrêmes, une faible sélectivité ou la formation de sous-produits corrosifs (HCl) ou difficilement séparables comme les disiloxanes (Si–O–Si) et les diborylates (B–O–B).

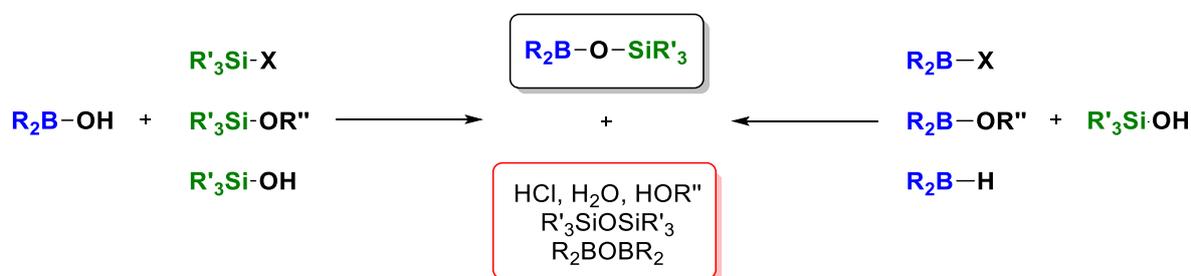


Figure 2.14. Formation de borasiloxanes par réactions de condensation.

L'intérêt récent porté aux borasiloxanes a permis de voir émerger différentes méthodes catalytiques économiques en atomes pour la synthèse de tels composés. Un certain nombre de systèmes catalytiques ont vu le jour. Ils sont basés sur des précatalyseurs organométalliques^[25-29] ou organiques^[30] mais aussi sur certains types de membranes^[31] utilisées comme catalyseurs acides (Figure 2.15). Parmi les précatalyseurs organométalliques connus dans la bibliographie, une majeure partie implique l'utilisation de métaux de transition de la droite tels que le palladium,^[25] le cuivre,^[26] et le ruthénium^[27] mais aussi d'autres métaux plus oxophiles comme le molybdène^[28] ou le scandium^[29]. Toutefois, au moment de ces travaux il n'existait aucun système basé sur les métaux du groupe principal.

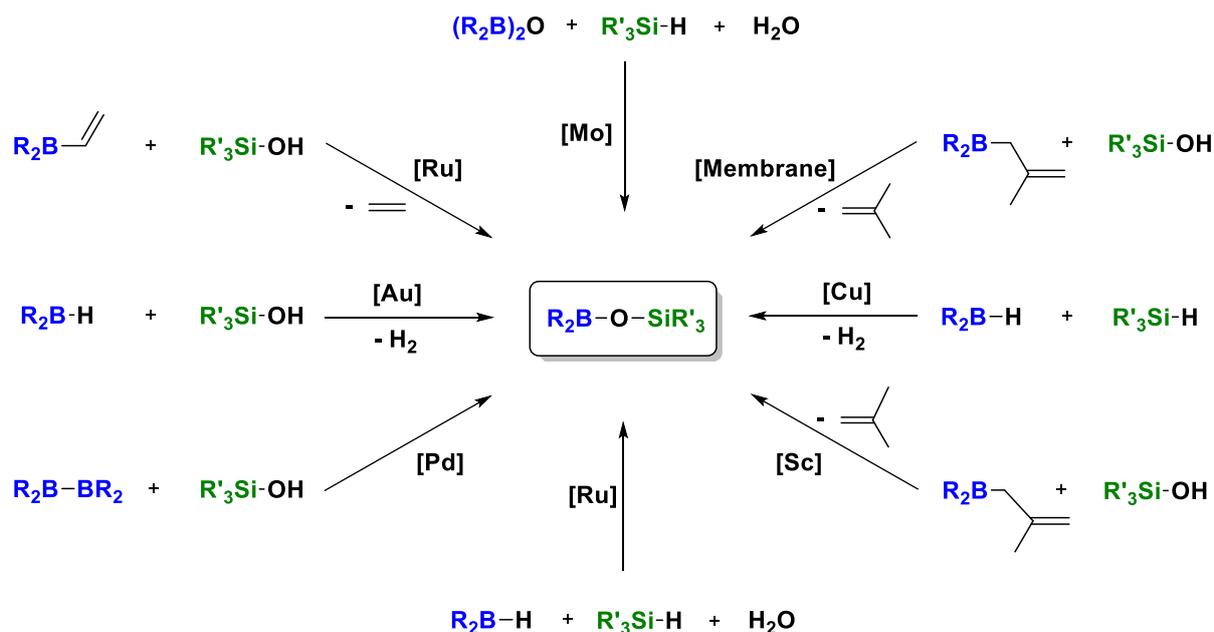


Figure 2.15. Différentes méthodes catalytiques pour la synthèse de borasiloxanes.

Les systèmes catalytiques disponibles pour la formation de borasiloxanes représentent des outils synthétiques. Cependant, leur emploi est limité par certains inconvénients tels que : la nécessité de hautes températures (pouvant atteindre 130 °C), de pré-catalyseurs généralement coûteux et toxiques, une faible sélectivité ou encore la formation des sous-produits. En particulier, le manque de sélectivité constitue un problème majeur pouvant affecter de façon importante les propriétés physiques et chimiques des produits synthétisés.

Suite à ces observations, et connaissant le fort potentiel des métaux alcalino-terreux larges (Ca, Sr et Ba) pour le couplage déshydrogénant (Chapitre I, § 1.3.3), nous avons décidé de les utiliser pour la synthèse de borasiloxanes. En effet, les métaux du groupe 2 ont démontré à de nombreuses reprises une forte réactivité ainsi qu'une bonne sélectivité pour les réactions de couplages déshydrogénants. De plus, ces métaux représentent une bonne alternative aux métaux de transition du fait de leur faible coût et faible toxicité.

Cette section décrit la mise au point d'un système catalytique à base de baryum efficace pour la synthèse de borasiloxanes par couplage déshydrogénant BO-H/H-Si. Une étude cinétique couplée à des calculs théoriques nous ont permis de proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction catalysée.

2.2.2. Système catalytique à base de baryum pour le déshydrocouplage BO–H/H–Si

2.2.2.1 Influence de l'identité du précatalyseur

Dans cette partie, nous avons étudié les différents paramètres des précatalyseurs d'alcalino-terreux pouvant avoir une influence sur la réactivité globale : la nature du centre métallique, des ligands présents et la présence de base de Lewis coordinées. Pour cela, plusieurs précatalyseurs ont été testés pour le couplage déshydrogénant entre deux substrats étalons, HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (**A**) et PhSiH₃ (Figure 2.16). Les précatalyseurs homo- et hétéroleptiques testés sont illustrés en Schéma 2.16. Ils incluent notamment les différents complexes borylates de baryum décrits précédemment.

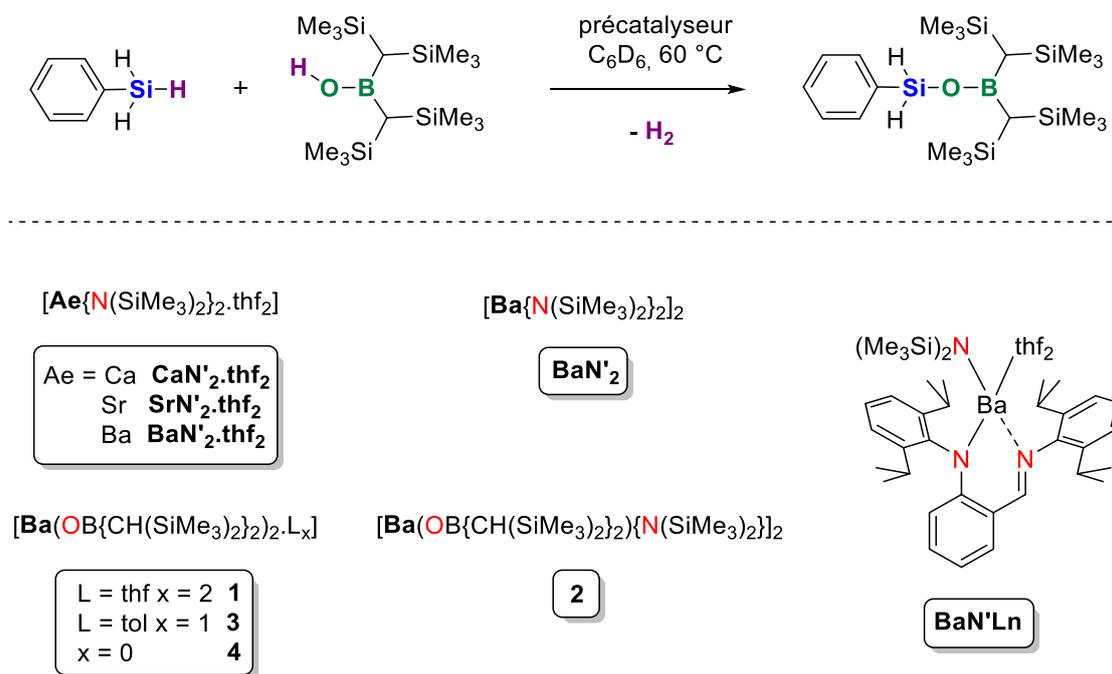


Figure 2.16. Réaction modèle pour l'étude du couplage déshydrogénant BO–H/H–Si et présentation des précatalyseurs d'alcalino-terreux utilisés.

L'influence de la nature du centre métallique a été déterminée en comparant les complexes amidures **CaN'₂.thf₂**, **SrN'₂.thf₂** et **BaN'₂.thf₂** (Figure 2.17). Une augmentation significative d'activité est observée en augmentant la taille et l'électropositivité du métal, selon l'ordre Ca << Sr < Ba avec des constantes de vitesse $k_{\text{app}} = 2.28(1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $5.01(4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1.11(2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour **CaN'₂.thf₂**, **SrN'₂.thf₂** et **BaN'₂.thf₂**, respectivement. Cette augmentation de réactivité en descendant dans le groupe 2 est une tendance déjà observée pour les réactions de couplage déshydrogénant avec les métaux alcalino-terreux lors de la synthèse de silazanes.^[32] Etant donné la très forte réactivité du baryum comparée à celles du strontium et du calcium, la suite de notre étude sur l'influence de la nature du précatalyseur a été conduite uniquement avec ce métal.

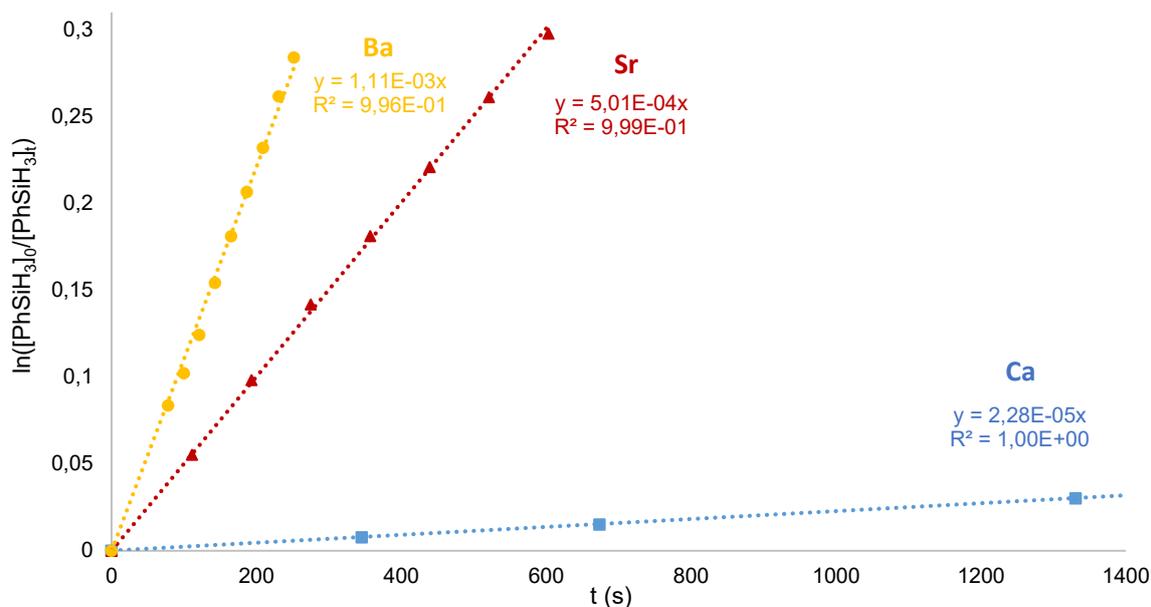


Figure 2.17. Tracé de $\ln([\text{PhSiH}_3]_0/[\text{PhSiH}_3]_t) = k_{\text{app}}t$ en fonction du temps pour le couplage déshydrogénant de HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (A) et PhSiH₃ catalysé par différents complexes alcalino-terreux : [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.thf₂] (●), [Sr{N(SiMe₃)₂}₂.thf₂] (▲) et [Ca{N(SiMe₃)₂}₂.thf₂] (■). Conditions: {(Me₃Si)₂CH}₂BOH (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH₃ (13 μL, 0.102 mmol), [Cat] = 3.39 · 10⁻³ M, T = 333 K, solvant C₆D₆ (0.6 mL).

De façon surprenante, l'utilisation de complexes borylates homoleptiques tels que **1**, **3** et **4** ($k_{\text{app}} = 1.44(2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.57(3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1.79(1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivement) a démontré une plus faible activité par rapport au complexe amidure **BaN'₂.thf₂** ($1.11(2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, Figure 2.18). En effet, compte tenu du faible pK_a des acides boriniques, la formation d'un complexe borylate à partir de **BaN'₂.thf₂** est supposée précéder la formation de borasiloxane. Pour cette raison, une réactivité égale ou supérieure était attendue pour les borylates **1-4** par rapport à l'amidures **BaN'₂.thf₂**. Le complexe hétéroleptique amidure/borylate **2** a démontrée quant à lui une réactivité intermédiaire ($k_{\text{app}} = 3.29(4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), suggérant une possible influence de la présence d'amine dans le milieu sur la vitesse de réaction. Afin de vérifier cette hypothèse, les conditions réactionnelles présentes lors de l'utilisation de **2** et **BaN'₂.thf₂** ont été reproduites avec **1** en y ajoutant délibérément un ou deux équivalents de HN(SiMe₃)₂ par rapport au précatalyseur (Schéma 2.7). Toutefois, cette addition dans le milieu réactionnel n'a conduit à aucune amélioration de la réactivité de **1** (Figure 2.19).

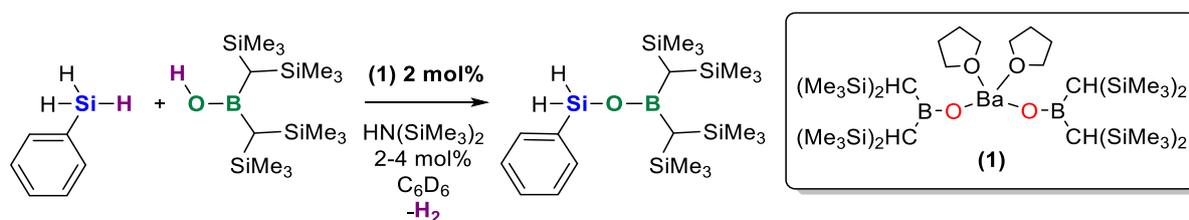


Schéma 2.7. Réaction modèle pour l'étude du couplage déshydrogénant BO-H/H-Si.

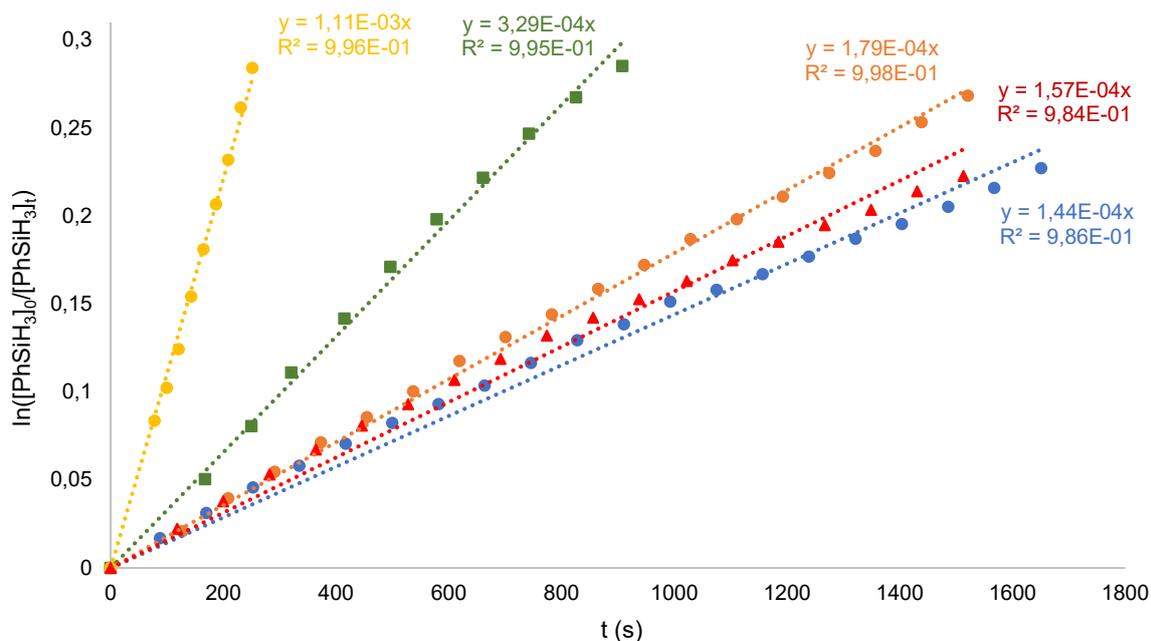


Figure 2.18. Tracé de $\ln([\text{PhSiH}_3]_0/[\text{PhSiH}_3]_t) = k_{\text{app}} t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (A) et PhSiH_3 catalysé par différents complexes : $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 \cdot \text{thf}_2]$ (●), $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2 \cdot \text{thf}_2]$ (●), $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (●), $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (■), $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2 \cdot \text{tol}]$ (▲). Conditions: $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BOH}$ (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH_3 (13 μL , 0.102 mmol), $[\text{Cat}] = 3.39 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 333$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

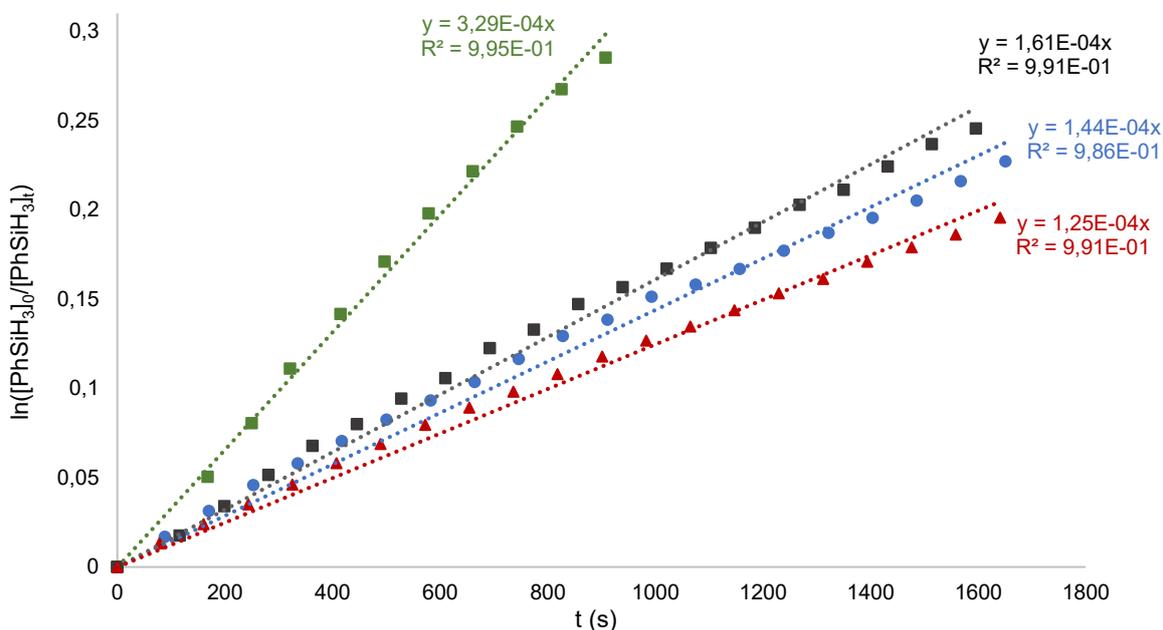


Figure 2.19. Tracé de $\ln([\text{PhSiH}_3]_0/[\text{PhSiH}_3]_t) = k_{\text{app}} t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (A) et PhSiH_3 catalysé par différents complexes en présence de $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$: $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2 \cdot (\text{thf})_2]$ (●), $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (■), $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2 \cdot \text{thf}_2] + 1$ eq $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (▲) and $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2 \cdot \text{thf}_2] + 2$ eq $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (■). Conditions: $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BOH}$ (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH_3 (13 μL , 0.102 mmol), $[\text{Cat}] = 3.39 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 333$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

Tout comme pour la synthèse de silazanes,^[32] les complexes hétéroleptiques portant un ligand ancillaire se sont révélés moins efficaces que les complexes homoleptiques amidure simples. En effet, dans le cadre de cette étude **BaN'Ln** a démontré une faible activité ($k_{app} = 1.71(2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) au regard de **BaN'2.thf₂** ($k_{app} = 1.11(2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Ces résultats sont différents de ceux rapportés pour l'hydroélémentation d'alcènes intra- et intermoléculaire montrant une activité catalytique nettement supérieure des précatalyseurs supportés par un ligand ancillaire.^[33] Dans le cas présent du déshydrocouplage, ce phénomène peut être attribué à la forte acidité des substrats utilisés. La présence de substrats acides provoque la protonolyse du ligand iminoanilide $\{L_N\}^-$ du complexe **BaN'Ln** pour former $\{L_N\}H$. Ceci a pu être établi par la réaction de cinq équivalents de HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (**A**) avec **BaN'Ln** dans le C₆D₆ qui montre le relargage quantitatif de $\{L_N\}H$ en quelques secondes.

La présence de molécules de thf coordonnées sur le centre métallique semble avoir un impact important sur la réactivité du précatalyseur. Les précatalyseurs [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.thf₂] (**BaN'2.thf₂**) et [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] (**BaN'2**) présentant une forte différence de réactivité, une comparaison directe n'a pas pu être réalisée. Cependant, une comparaison indirecte a quant à elle démontré une meilleure réactivité en l'absence de thf coordonné sur le centre métallique. En effet, les deux complexes ont montré des constantes de vitesses similaires à différentes charges catalytiques : $k_{app} = 3.12(4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (TOF = 68 h⁻¹) avec une charge catalytique de 1.5 mol% en **BaN'2.thf₂**, $k_{app} = 3.40(3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (TOF = 437 h⁻¹) obtenu pour une charge catalytique de seulement 0.25 mol% de **BaN'2** (Figure 2.20).

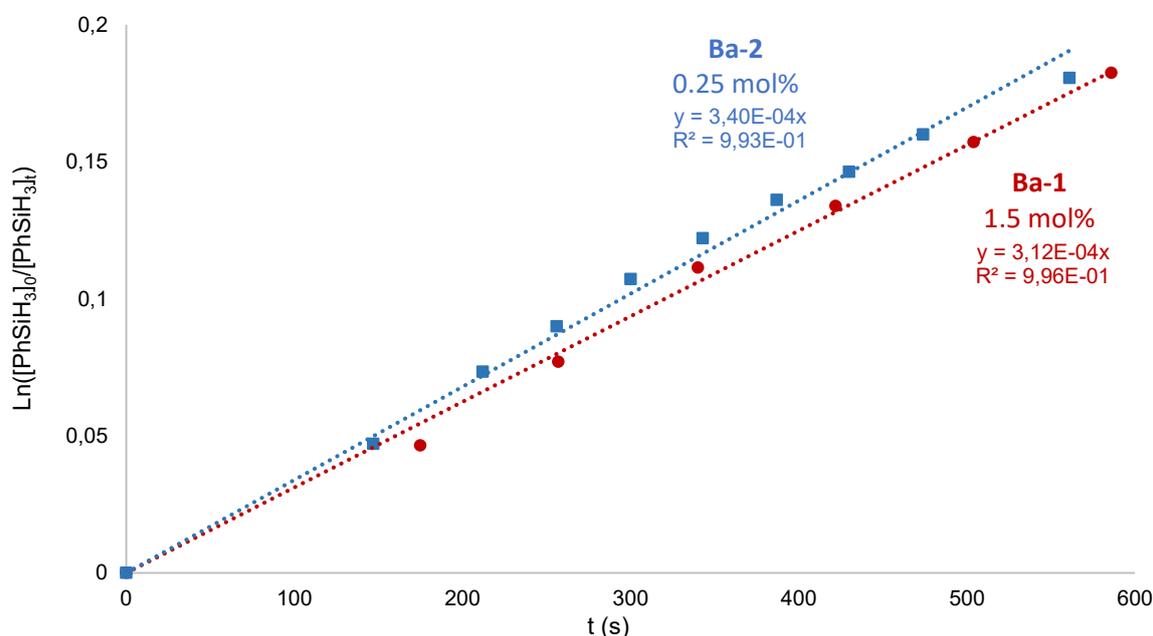


Figure 2.20. Tracé de $\ln([\text{PhSiH}_3]_0/[\text{PhSiH}_3]_t) = k_{app}t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (**A**) et PhSiH₃ catalysé par différents complexes : [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] = $0.42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (■), [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.thf₂] = $2.54 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (●). Conditions: {(Me₃Si)₂CH}₂BOH (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH₃ (13 μL, 0.102 mmol), T = 333 K, solvant C₆D₆ (0.6 mL).

A la suite de toutes ces observations lors des réactions tests, les précatalyseurs **BaN'₂.thf₂** et **BaN'₂** émergent comme les meilleurs candidats pour la suite de notre étude. Ils présentent des performances supérieures à **BaN'Ln**, **1**, **2**, **3** et **4**, et aussi une grande facilité de synthèse. Pour les travaux ultérieurs, **BaN'₂.thf₂** a été préféré à son homologue sans thf pour des raisons pratiques, notamment liées à la forte réactivité de **BaN'₂**, inadaptée aux suivis cinétiques par RMN ¹H.

2.2.2.2 Réactivité et sélectivité du précatalyseur [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.(thf)₂]

Dans cette partie, [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.(thf)₂] (**BaN'₂.thf₂**) a été utilisé avec différents hydrosilanes et acides boriniques afin de déterminer le domaine d'application de notre système en déshydrocouplage BO–H/H–Si. Lors de ces tests, les vitesses de réaction et la sélectivité de notre système ont été examinées. Tous les borasiloxanes présentés dans cette partie ont été caractérisés par RMN ¹H, ¹³C{¹H}, ¹¹B{¹H}, ²⁹Si{¹H} et ¹⁹F ainsi que par diffraction des rayons X quand cela était possible.

Différents acides boriniques ont été testés lors de couplages déshydrogénants en présence de PhSiH₃, utilisé comme silane de référence du fait de sa forte réactivité (Figure 2.22). Ces résultats, ont permis d'illustrer la bien meilleure réactivité entre l'acide borinique dialkyle HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (**A**) vis-à-vis des acides boriniques diaryles HOB(mes)₂ (**B**), HOB(tripp)₂ (**C**) et HOB(fmes)₂ (**E**). L'acide borinique **A** présente des conversions de 75% avec une charge catalytique de 1 mol% quand, dans les mêmes conditions, les acides boriniques diaryl nécessitent une charge catalytique de 10 mol% pour atteindre des conversions inférieures à 40%. Cette forte différence de réactivité peut être attribuée à une stabilisation importante de l'espèce catalytique. En effet, de nombreuses interactions secondaires (M···C(π) et M···F) ont été observées lors de la synthèse de complexes de baryum à partir de **C** et **E** (Chapitre IV § 4.2.1). Toutefois, un problème cinétique (paramètres d'activation), ou de stabilité réduite des produits par rapport aux réactifs ne sont pas à exclure. L'absence de réactivité de **B**, est quant à elle attribuée à la faible stabilité des complexes borylates générés. Il a été démontré dans le Chapitre IV (§ 4.2.1) que l'utilisation de **B** en présence de complexe de baryum menait de façon systématique à la formation d'oxo-clusters pouvant être un frein à la réaction de couplage déshydrogénant attendue dans cette partie.

Le précatalyseur **BaN'₂.thf₂** a démontré en outre une forte chimiosélectivité. Lors des tests réalisés avec le trihydrosilane PhSiH₃ et les acides boriniques **A-E** dans des rapports 1:1, seul le produit de monocouplage a pu être observé par RMN ¹H (Schéma 2.8).

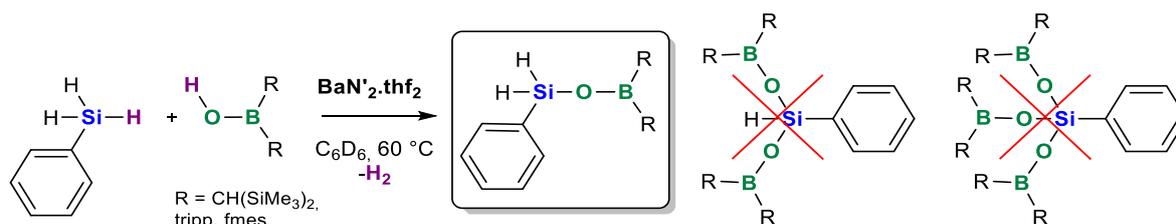


Schéma 2.8. Chimiosélectivité observée pour le couplage déshydrogénant BO–H/H–Si catalysé par **BaN'₂.thf₂**.

Cette chimiosélectivité est attribuée à la diminution du caractère électrophile du silicium par un transfert d'électrons π de l'oxygène vers le silicium par hyperconjugaison au stade du produit monocouplé $\text{PhSiH}_2\text{OBR}_2$. De plus, ce phénomène ne se cantonne pas seulement aux réactions avec des ratios $\text{Si/B} = 1:1$ mais se retrouve aussi lorsque des ratios $1:X$, avec $X = 2$ ou 3 , sont appliqués (Figure 2.21) : le borasiloxane $\text{PhSiH}_2\text{OBR}_2$ est systématiquement le seul produit observé après 12 h à 60°C (Figure 2.22).

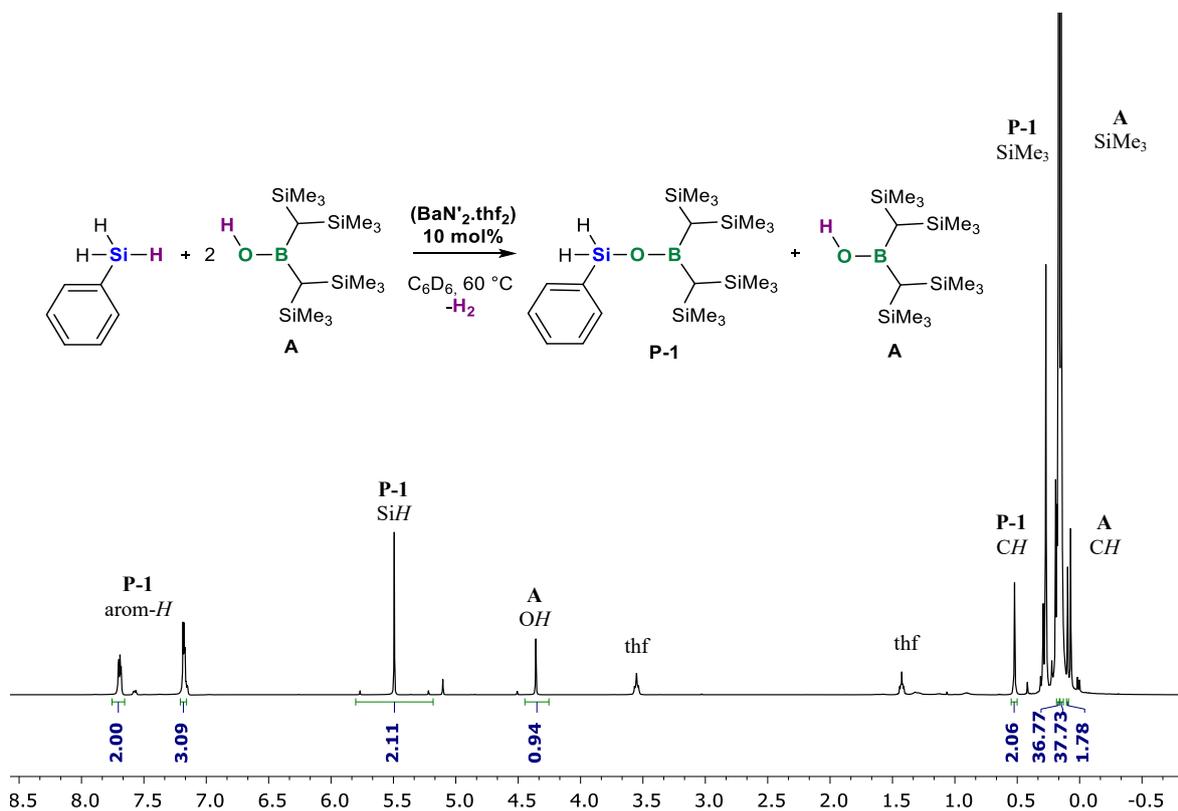


Figure 2.21. Spectre RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 400 MHz) de la réaction de couplage déshydrogénant entre **A** et PhSiH_3 (2:1) catalysée par $\text{BaN}'_2\cdot\text{thf}_2$ montrant la formation exclusive du produit de monocouplage.

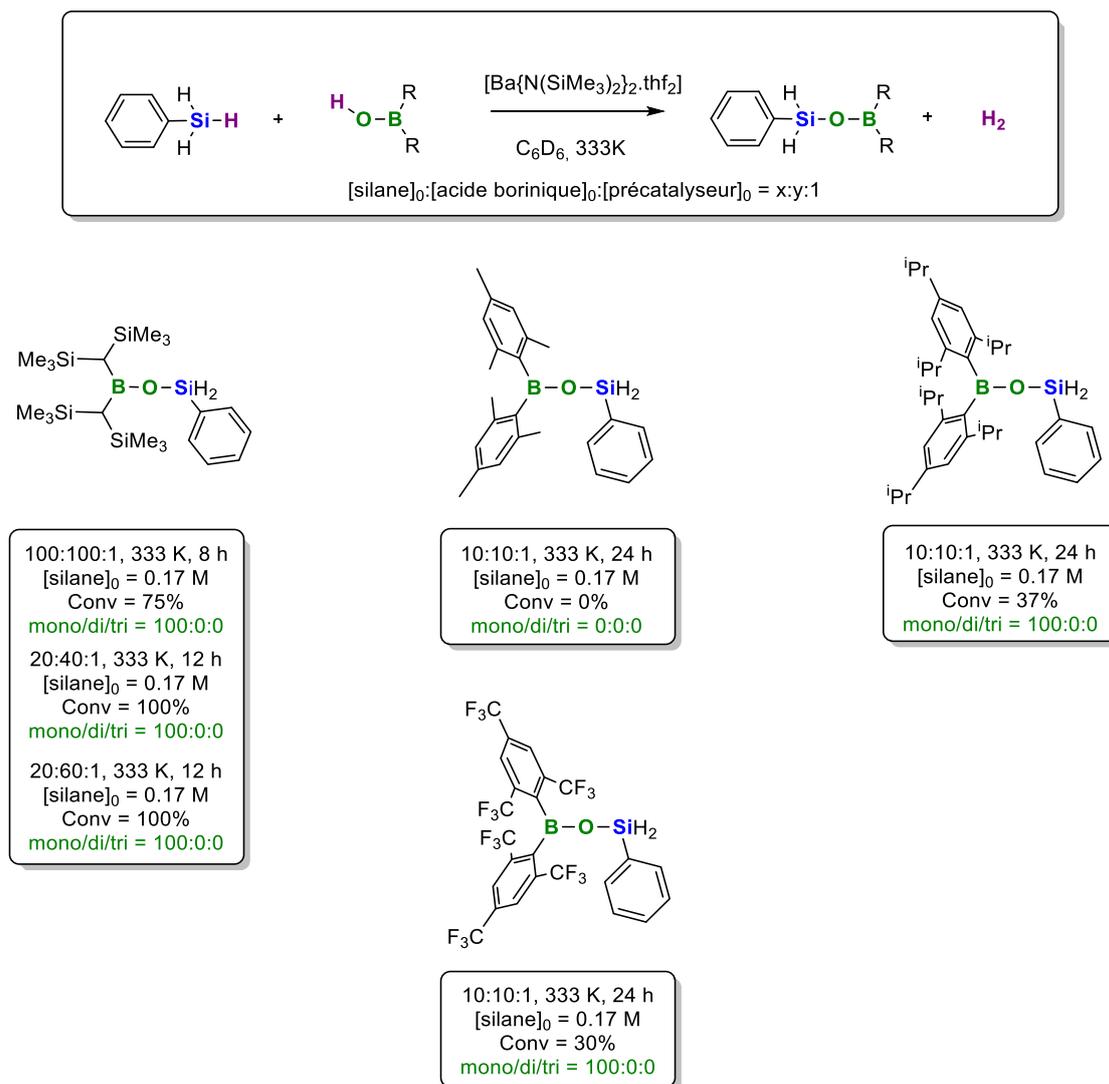


Figure 2.22. Couplage déshydrogénéant de différents acides boriniques avec le phénylsilane. Les réactions ont été réalisées dans C_6D_6 avec le précatalyseur $BaN'_2.thf_2$. Pour chaque réaction, le ratio $[silane]_0/[acide\ borinique]_0/[précatalyseur]_0$, la température, la conversion en silane et le chimiosélectivité entre produit mono-, di- et tricouplé sont indiqués.

Nous avons ensuite utilisé **A** comme substrat étalon afin de déterminer l'influence de la nature de l'hydrosilane sur la réactivité. Pour cela, plusieurs aryl- alkyl- et alkoxy-hydrosilanes ont été testés (Figure 2.23). Pour les arylsilanes et alkylsilanes, seuls les tri-hydrosilanes ont présenté une réactivité notable. En effet, le $PhSiH_3$ ainsi que ses homologues substitués en position *para* ont démontré une bonne réactivité, tout comme le $n-BuSiH_3$; ce dernier, moins réactif que $PhSiH_3$, nécessite néanmoins une plus forte charge catalytique. En revanche, les mono- et dihydrosilanes Ph_2SiH_2 , Ph_3SiH et Et_3SiH , n'ont eux démontré aucune réactivité.

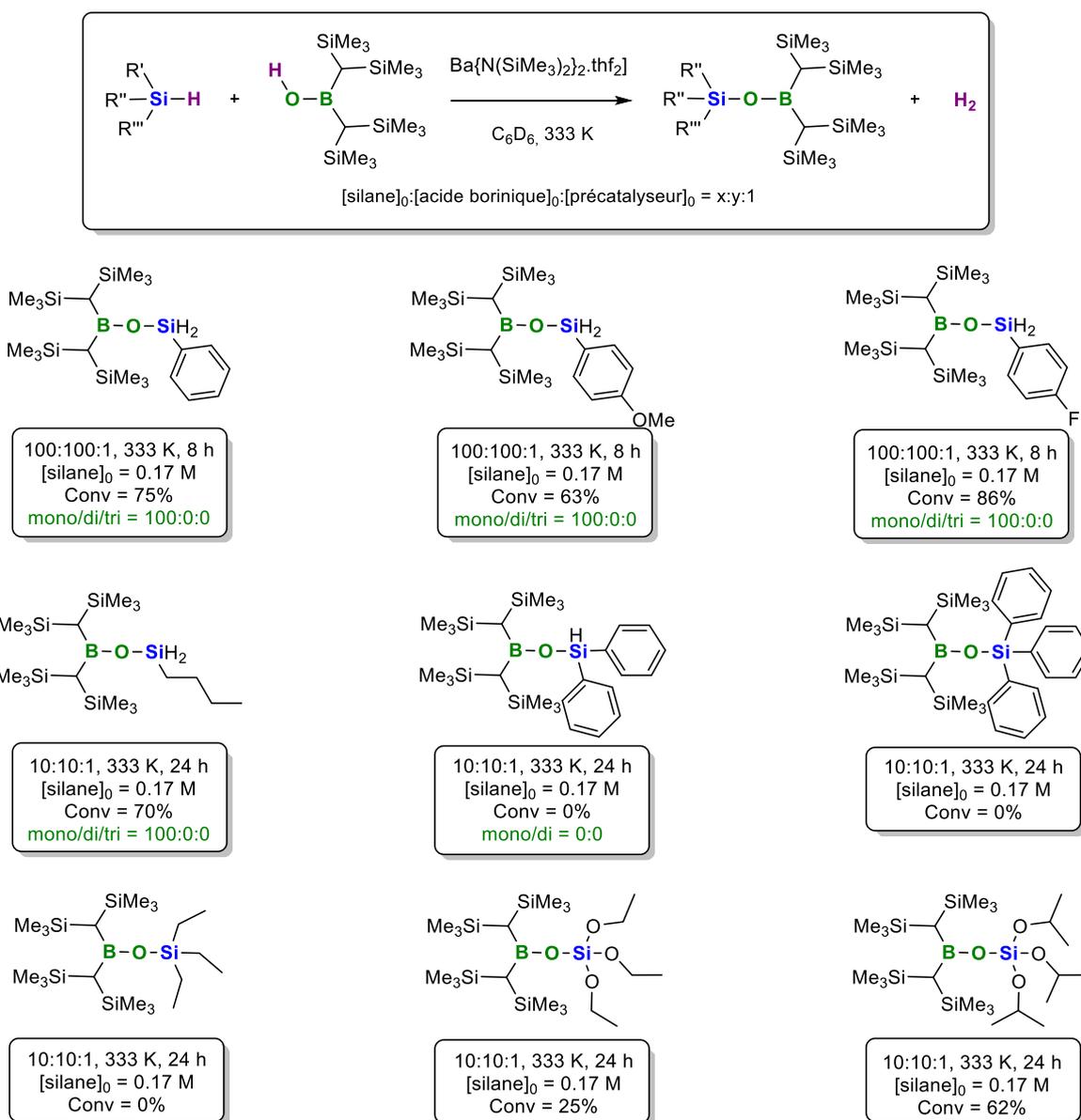


Figure 2.23. Couplage déshydrogénant de différents hydrosilanes avec l'acide borinique (A). Les réactions ont été réalisées dans C₆D₆ avec le précatalyseur **BaN'₂.thf₂**. Pour chaque réaction, le ratio [silane]₀/[acide borinique]₀/[précatalyseur]₀, la température, la conversion en silane et le chimiosélectivité entre produit mono-, di- et tricouplé sont indiqués.

Pour les trihydrosilanes, deux points importants ont été observés. D'abord, la chimiosélectivité constatée précédemment avec le PhSiH₃ menant à la formation exclusive de produit de monocouplage semble être transposable à différents substrats. Ensuite, la substitution de l'hydrosilane a un fort impact sur la réactivité. L'utilisation de phénylsilanes substitués *p*-X-C₆H₄-SiH₃ (X = OMe, H et F) a mis en évidence une augmentation de la réactivité pour les groupements électroattracteurs et une diminution de celle-ci pour les groupements donneurs (Figure 2.23). La vitesse de réaction pour ces trois phénylsilanes augmente de façon significative selon l'ordre OMe < H < F avec des constantes de vitesse $k_{app} = 2.00(1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $2.98(3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $4.63(8) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectivement (Figure 2.24). Cet effet correspond au

comportement attendu pour un mécanisme passant par un silicium pentavalent stabilisé par un effet électroattracteur (Chapitre I, § 1.3.3). Toutefois, un mécanisme passant par une métathèse de liaisons σ similaire à celui rapporté par Hill^[35] n'est pas à écarter pour l'instant (Chapitre I, § 1.3.3).

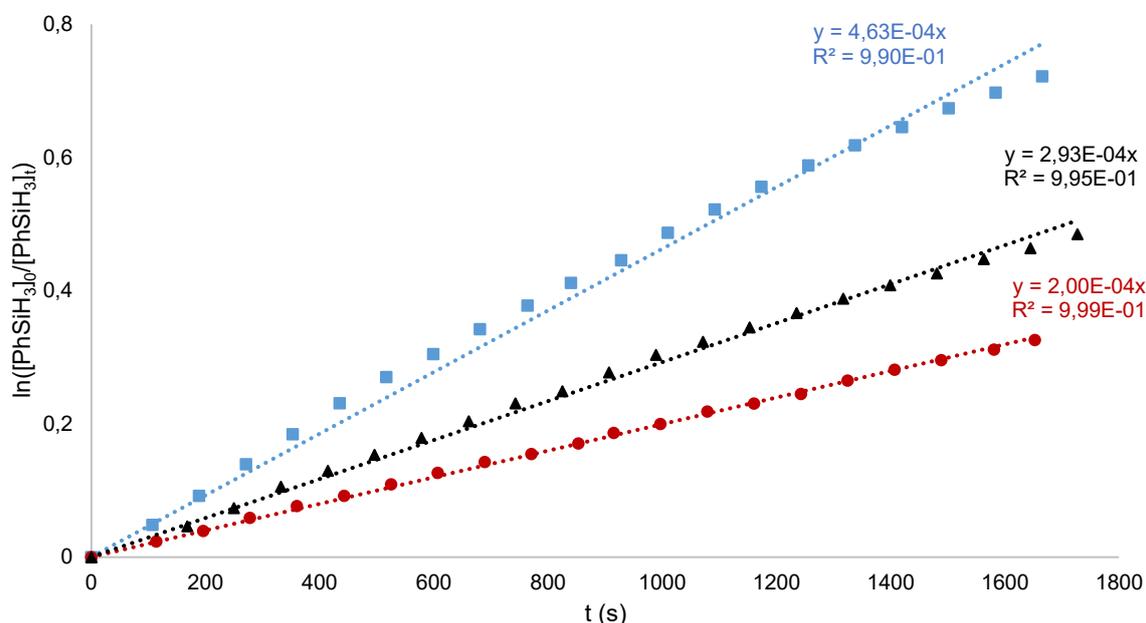


Figure 2.24. Tracé de $\ln([\text{PhSiH}_3]_0/[\text{PhSiH}_3]_t) = k_{\text{app}}t$ en fonction du temps pour le couplage déshydrogénant de $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BOH}$ et $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ ($\text{X} = \text{H}$ (▲), OMe (■) ou F (●)) catalysé par $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2.(\text{thf})_2]$ ($\text{BaN}'_2.\text{thf}_2$). Conditions: $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BOH}$ (36 mg, 0.102 mmol), $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ (0.102 mmol), $[\{\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2.\text{THF}_2\}] = 1.70 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 333$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

Les résultats obtenus dans cette partie nous ont donc permis de comprendre l'influence de la nature des substrats sur la réactivité de notre système. Une forte chimiosélectivité en faveur de la formation de produits de monocouplage lors de l'utilisation de silanes di- ou trifonctionnels est observée. Cette chimiosélectivité présente un avantage certain pour la préparation de substrats pouvant être post-fonctionnalisés. En effet, les liaisons Si–H font partie des groupes fonctionnels les plus utiles en chimie du silicium. Une large gamme de réactions a été développée pour la transformation des liaisons Si–H^[34] tels que l'hydrosilylation^[34a-f] ou le déshydrocouple.^[34g-k]

2.2.3. Etude cinétique du couplage déshydrogénant BO–H/H–Si

L'étude cinétique de la réaction de couplage déshydrogénant BO–H/H–Si entre **A** et PhSiH_3 a été réalisée à l'aide du pré-catalyseur $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2.\text{thf}_2]$ $\text{BaN}'_2.\text{thf}_2$ (Schéma 2.9). Le suivi cinétique des réactions a été réalisé par RMN ^1H . La conversion du phénylsilane a été déterminée par comparaison des intensités relatives des résonances du phénylsilane et de l'hexaméthylbenzène utilisé comme étalon interne.

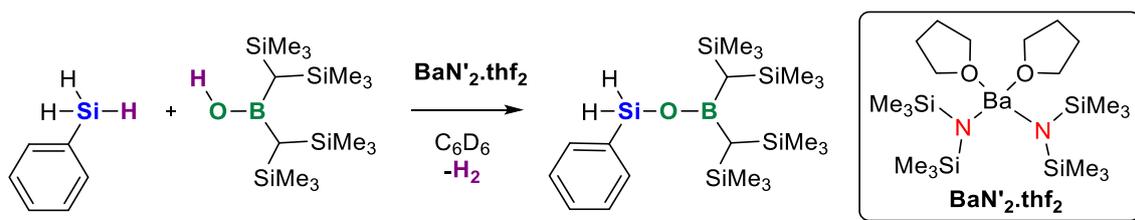


Schéma 2.9. Réaction modèle pour l'étude cinétique de la réaction de couplage déshydrogénant BO-H/H-Si.

2.2.3.1. Détermination de la loi de vitesse de la réaction

On appelle loi de vitesse la relation entre la vitesse de réaction et les concentrations de toutes les substances présentes dans le milieu réactionnel, ainsi que tous les autres facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la vitesse.

La loi de vitesse de la réaction étudiée peut être décrite par l'équation suivante :

$$v = -d[\text{PhSiH}_3]_t/dt = -d[\text{A}]_t/dt = k \cdot [\text{BaN}'_2 \cdot \text{thf}_2]^a \cdot [\text{PhSiH}_3]^b \cdot [\text{A}]^c$$

a = ordre partiel en catalyseur, b = ordre partiel en hydrosilane, c = ordre partiel en acide borinique

Dans un premier temps, nous avons déterminé les ordres partiels b et c pour chacun des substrats. La réaction modèle a donc été effectuée à 60 °C en utilisant un excès de phénylsilane par rapport à A ($[\text{PhSiH}_3] = 5 \times [\text{A}]$). On peut alors considérer $[\text{PhSiH}_3]_t \approx [\text{PhSiH}_3]_0$. Cette réaction a fait apparaître une variation linéaire de la concentration en A en fonction du temps, montrant un ordre partiel de zéro en acide borinique. Le tracé logarithmique de la vitesse initiale de réaction (V_0) en fonction de $[\text{A}]_0$ pour différentes concentrations (Figure 2.25), dont le coefficient est $x = -0.0083$, confirme un ordre partiel de zéro en acide borinique.

Lors de l'utilisation d'un excès d'acide borinique ($[\text{A}] = 5 \times [\text{PhSiH}_3]$), un tout autre phénomène a été mis en évidence. En effet, une variation non linéaire de la conversion en silane par rapport au temps a été constatée invalidant un ordre partiel potentiel de zéro en silane. Le tracé logarithmique de V_0 en fonction de différentes concentrations $[\text{PhSiH}_3]_0$ nous a donc permis de déterminer la valeur exacte de l'ordre partiel en silane (Figure 2.26). Dans le cas du silane contrairement au cas précédant, le coefficient directeur de la droite obtenue n'est pas nul. La valeur $x = 1.0077$ valide un ordre partiel de un pour la concentration de silane.

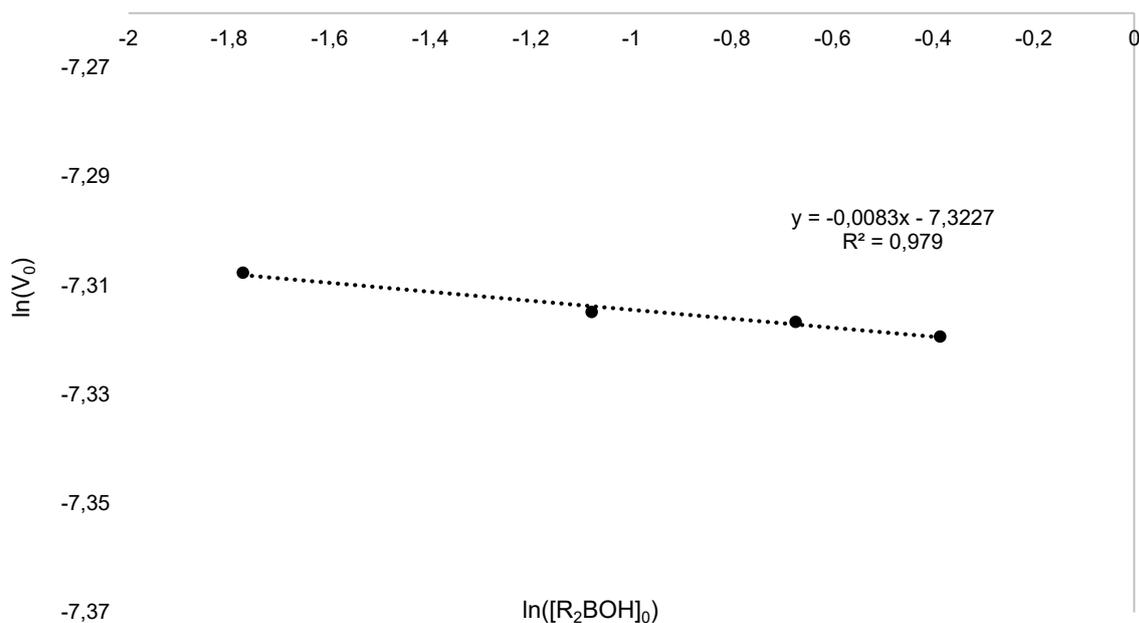


Figure 2.25. Tracé de $\ln(V_0) = x\ln([R_2BOH]_0)$ pour le couplage déshydrogénant de de $HOB\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (A) et $PhSiH_3$ catalysé $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2.thf_2]$ (**BaN'2.thf2**), montrant un ordre cinétique partiel de zéro pour la concentration en acide borinique. Conditions: $PhSiH_3$ (13 μ L, 0.102 mmol), $[BaN'2.thf_2] = 3.39 \cdot 10^{-3}$ M, $[(Me_3Si)_2CH]_2BOH = 1.70 \cdot 10^{-1}$ M, $3.40 \cdot 10^{-1}$ M, $5.10 \cdot 10^{-1}$ M and $6.80 \cdot 10^{-1}$ M, $T = 333$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

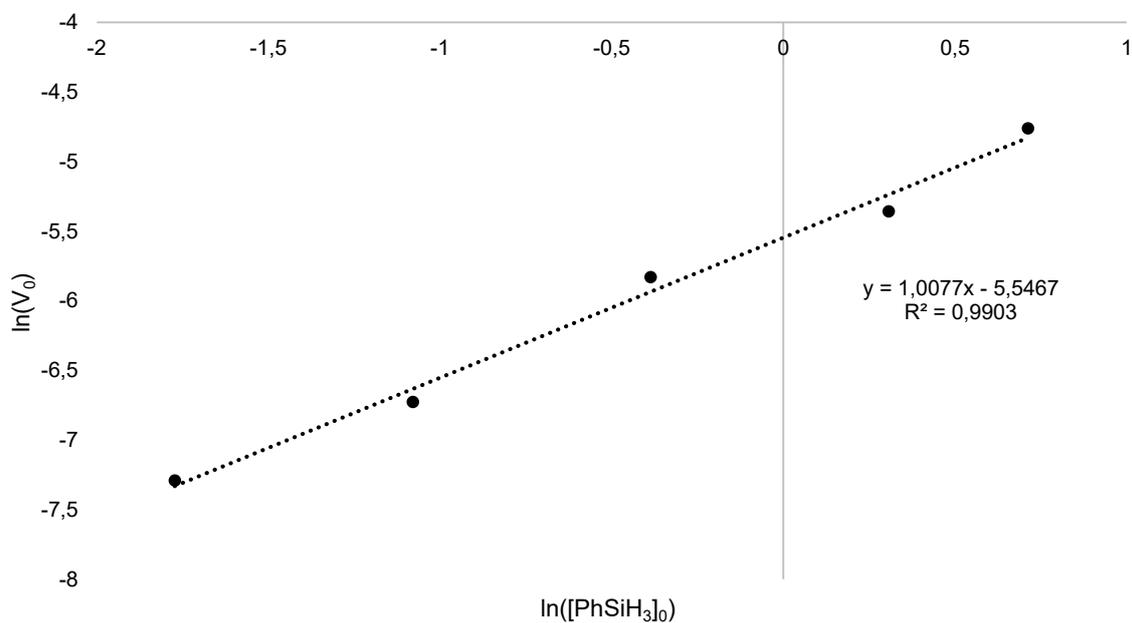


Figure 2.26. Tracé de $\ln(V_0) = x\ln([PhSiH_3]_0)$ pour le couplage déshydrogénant de $HOB\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (A) et $PhSiH_3$ catalysé $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2.thf_2]$ (**BaN'2.thf2**), montrant un ordre cinétique partiel de un pour la concentration en silane. Conditions: $\{(Me_3Si)_2CH\}_2BOH$ (36 mg, 0.102 mmol), $[BaN'2.thf_2] = 3.39 \cdot 10^{-3}$ M, $[PhSiH_3] = 1.70 \cdot 10^{-1}$ M, $3.40 \cdot 10^{-1}$ M, $6.80 \cdot 10^{-1}$ M, 1.36 M et 2.04 M, $T = 333$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

Une fois les ordres partiels en substrats déterminés, nous nous sommes intéressés à l'ordre partiel en pré-catalyseur. Pour cela, les tracés de k_{app} en fonction de $[\text{BaN}'_2.\text{thf}_2]_0^a$ ($a = 1, 2$ ou 3) ont été effectués pour une gamme de cinq concentrations en pré-catalyseur différentes. Parmi ces tracés, seul celui possédant une valeur $a = 2$ donne l'accès à une droite, suggérant un ordre partiel de deux pour la concentration en pré-catalyseur (Figure 2.27). Afin de nous assurer de cette valeur, deux autres méthodes graphiques ont été utilisées pour déterminer cet ordre partiel.

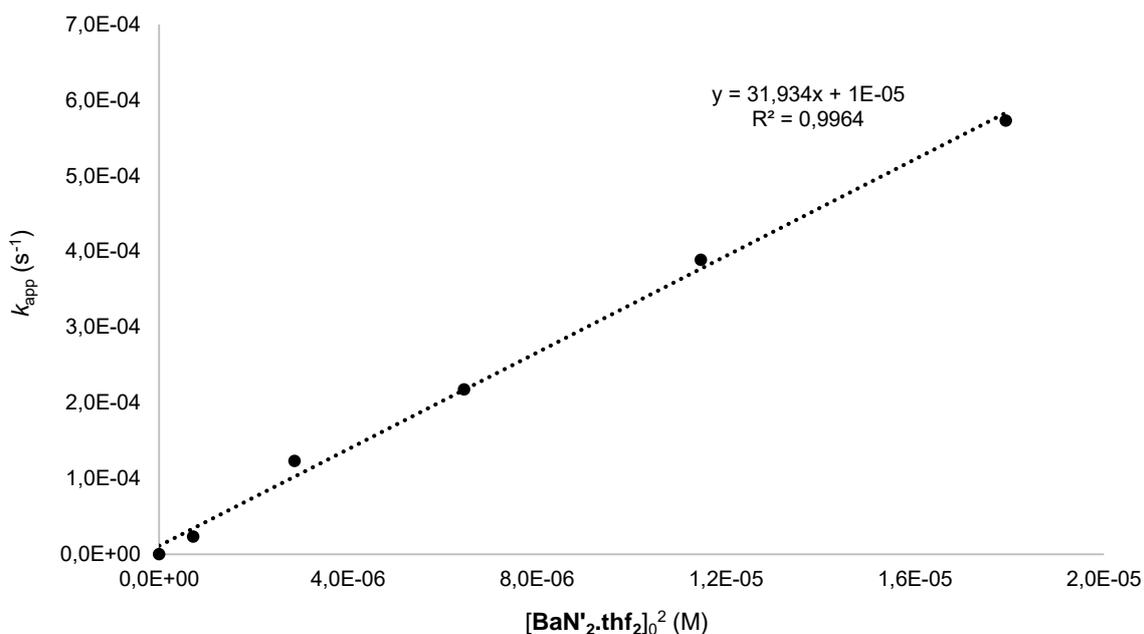


Figure 2.27. Tracé de $k_{app} = k[\text{BaN}'_2.\text{thf}_2]_0^2$ pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (A) et PhSiH_3 catalysé $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2.\text{thf}_2]$, montrant un ordre cinétique partiel de deux pour la concentration en pré-catalyseur. Conditions: $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BOH}$ (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH_3 (13 μL , 0.102 mmol), $[\text{BaN}'_2.\text{thf}_2] = 8.47 \cdot 10^{-4}$ M, $1.69 \cdot 10^{-3}$ M, $2.54 \cdot 10^{-3}$ M, $3.39 \cdot 10^{-3}$ M et $4.23 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 333$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

Premièrement, le tracé logarithmique de la constante de vitesse apparente (k_{app}) en fonction de $[\text{BaN}'_2.\text{thf}_2]_0$ a été réalisé (Figure 2.28). Dans ce cas, la valeur obtenue est $x = 1.9637$ confirmant un ordre partiel de deux. Deuxièmement, la méthode empirique (« curve-fitting ») développée par Burés pour l'étude de l'ordre partiel en pré-catalyseur a également été utilisée.^[36] A partir de réactions conduites à différentes concentrations de pré-catalyseur $[\text{BaN}'_2.\text{thf}_2]_0$, cette méthode graphique permet de superposer les courbes de $[\text{PhSiH}_3]$ en fonction de $[\text{BaN}'_2.\text{thf}_2]_0^a.t$ où la valeur a correspond à la valeur de l'ordre partiel recherché. Pour cela, il suffit de faire varier la valeur de a afin d'obtenir une superposition parfaite de toutes les courbes. Pour cette réaction, la meilleure superposition a pu être obtenue avec une valeur de $a = 2$ (Figure 2.29). Ceci nous confirme une nouvelle fois un ordre partiel de deux pour la concentration de $[\text{BaN}'_2.\text{thf}_2]$.

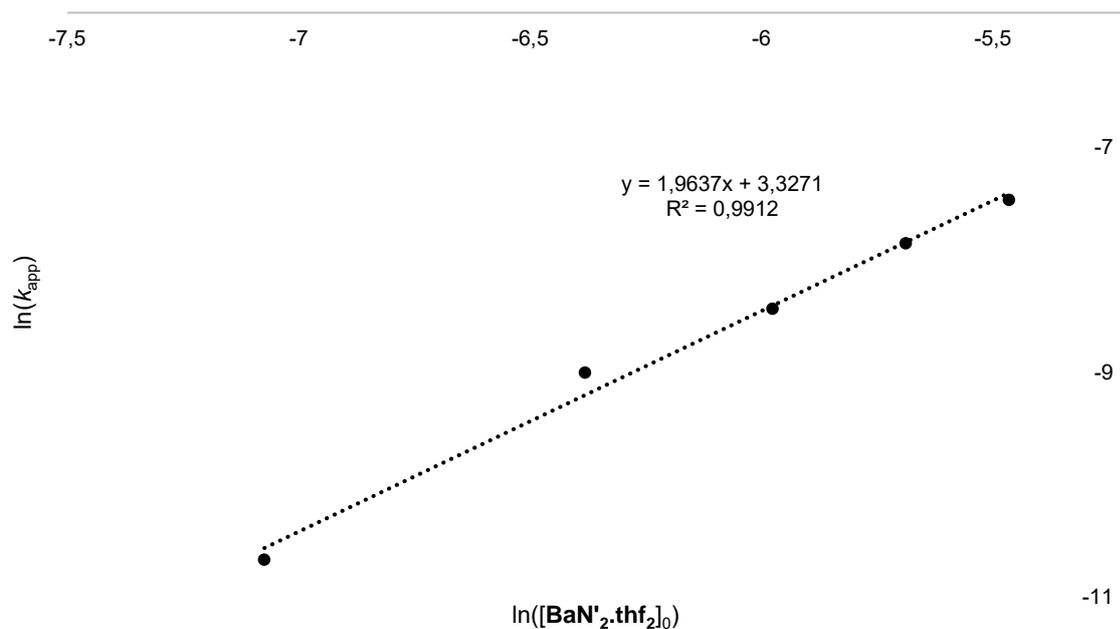


Figure 2.28. Tracé logarithmique de la constante de vitesse apparente (k_{app}) en fonction de la concentration initiale en pré-catalyseur pour le couplage déshydrogénant de HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (**A**) et PhSiH₃ catalysé [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.thf₂]. Conditions: {(Me₃Si)₂CH}₂BOH (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH₃ (13 μ L, 0.102 mmol), [BaN'₂.thf₂] = 8.47·10⁻⁴ M, 1.69·10⁻³ M, 2.54·10⁻³ M, 3.39·10⁻³ M et 4.23·10⁻³ M, T = 333 K, solvant C₆D₆ (0.6 mL).

Ainsi, la loi de vitesse pour cette réaction de couplage déshydrogénant entre **A** et le phénylsilane catalysé par BaN'₂.thf₂ peut être écrite sous la forme suivante :

$$v = k.[BaN'_2.thf_2]^2.[PhSiH_3]^1.[(A)]^0,$$

$$\text{avec } k = 31.93(21) \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$$

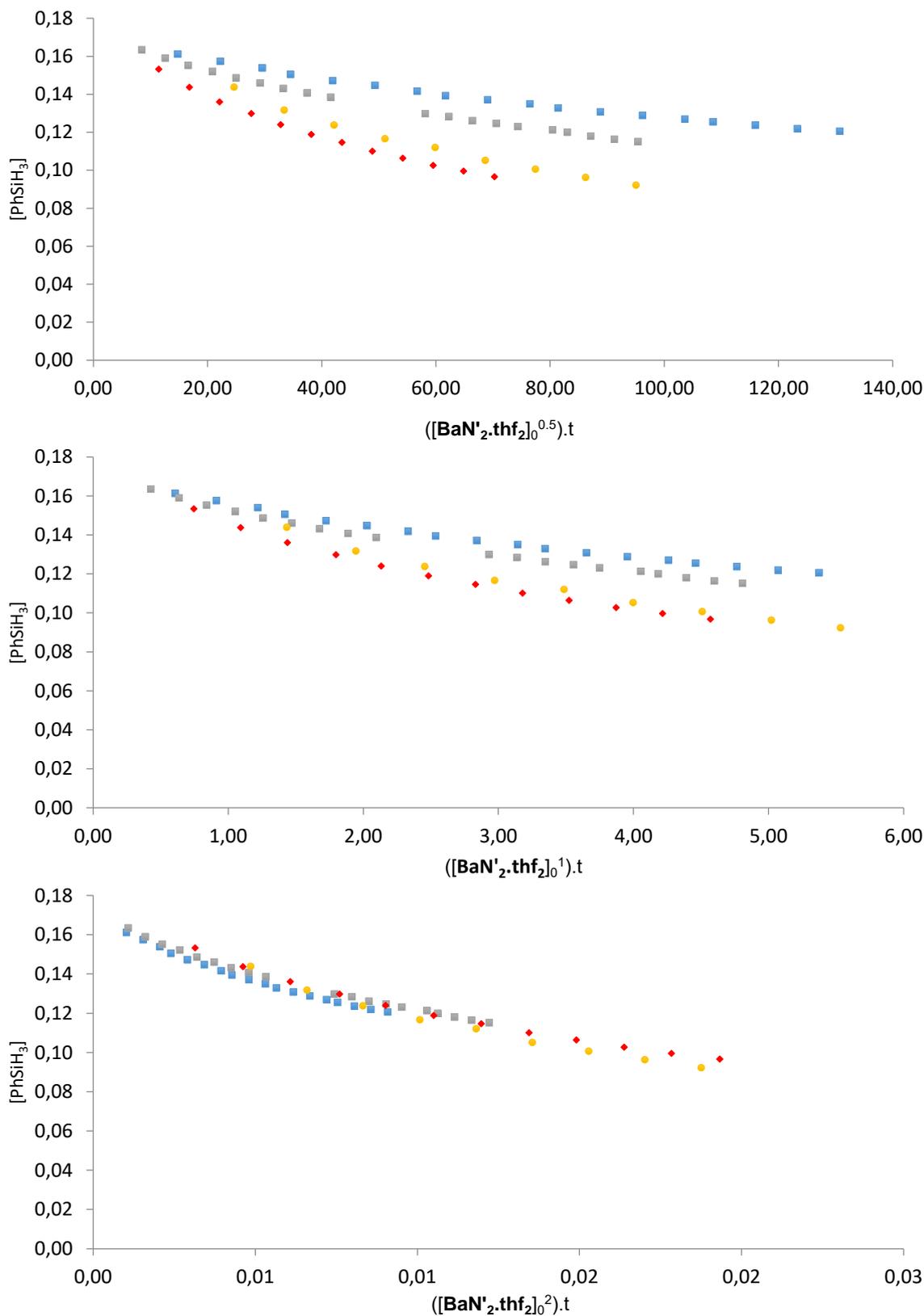


Figure 2.29. Tracé de $[\text{PhSiH}_3]$ en fonction de $([\text{BaN}'_2\cdot\text{thf}_2]_0^n) \cdot t$ ($n = 0.5, 1$ ou 2) pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (A) et PhSiH_3 catalysé $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\cdot\text{thf}_2]$. Conditions: $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BOH}$ (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH_3 (13 μL , 0.102 mmol), $[\text{BaN}'_2\cdot\text{thf}_2] = 1.69 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (\blacktriangle), $2.54 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (\blacksquare), $3.39 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (\bullet) and $4.23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (\blacklozenge), $T = 333 \text{ K}$, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

Cet ordre partiel de deux est assez peu commun pour les réactions de couplages déshydrogénant. En effet, différents groupes ont pu démontrer dans le cas de couplages N-H/H-Si avec les précatalyseurs $[\{To^M\}Mg\{N(SiMe_3)_2\}]^{[37]}$ et $[\{N^N\}Ba-\{N(SiMe_3)_2\} \cdot (thf)_2]^{[32]}$ un ordre partiel de un en précatalyseur. Toutefois, l'ordre partiel observé ici n'est pas un cas isolé. Il a déjà été décrit par le groupe de Hill dans le cas du $[Sr\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2^{[35]}$ pour la formation de silazanes. Toutefois, même si un ordre partiel de deux en précatalyseur reste rare pour les réactions de couplages déshydrogénant, ce phénomène a déjà été constaté plusieurs fois pour des réactions d'hydroélémentation et plus spécialement d'hydroamination^[38] et d'hydroalkoxylation.^[39] Un ordre partiel de deux en précatalyseur est généralement attribué au passage par un état de transition dimérique dans l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.^[38-39]

Le précatalyseur dimérique **2** a donc été utilisé afin de vérifier cette hypothèse. Les courbes de k_{app} en fonction de $[2]_0^a$ ($a = 1, 2$ ou 3) ont été tracées pour une gamme de cinq concentrations en précatalyseur différentes. Seule la courbe utilisant $a = 1$ a permis l'obtention d'une droite indiquant un ordre partiel de l'unité pour la concentration en précatalyseur **2**. Ce résultat a ensuite été vérifié en traçant la courbe logarithmique de k_{app} en fonction de $[2]_0$ montrant aussi un ordre partiel de un avec une constante $x = 1.015$ (Figure 2.30). L'obtention d'un ordre partiel de un pour la concentration en précatalyseur dimérique nous permet de valider l'hypothèse sur le passage par un état de transition dinucléaire dans l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

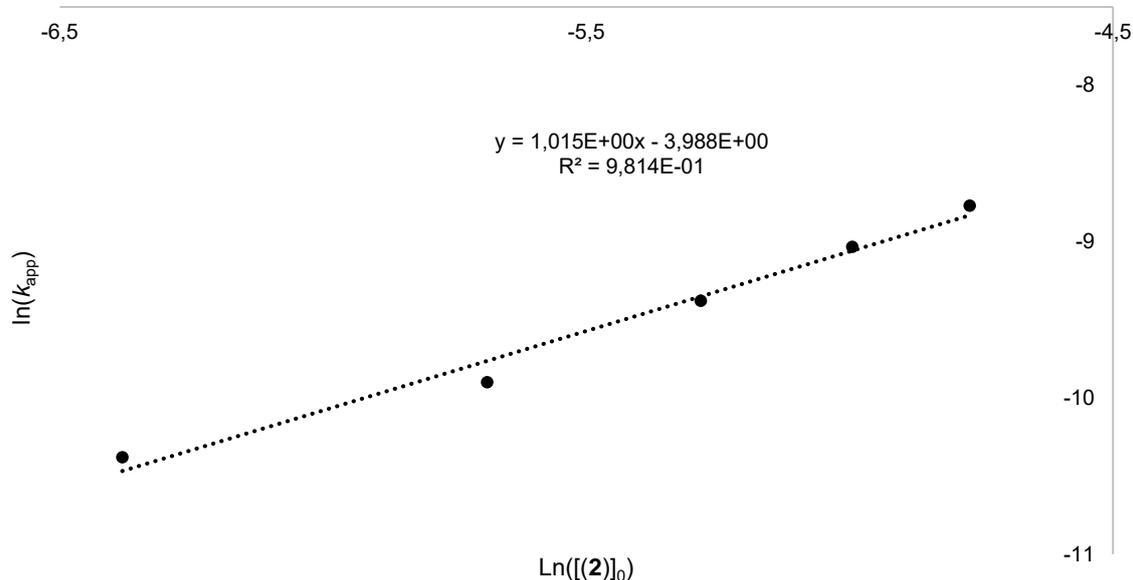


Figure 2.30. Tracé logarithmique de la constante de vitesse apparente (k_{app}) en fonction de la concentration initiale en précatalyseur pour le couplage déshydrogénant de $HOB\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (A) et $PhSiH_3$ catalysé par le précatalyseur dinucléaire **2**. Conditions: $\{(Me_3Si)_2CH\}_2BOH$ (36 mg, 0.102 mmol), $PhSiH_3$ (13 μ L, 0.102 mmol), $[2] = 1.69 \cdot 10^{-3}$ M, $3.39 \cdot 10^{-3}$ M, $5.08 \cdot 10^{-3}$ M, $6.77 \cdot 10^{-3}$ M and $8.47 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 333$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

2.2.3.2 Détermination des paramètres d'activation

Les paramètres d'activation de la réaction de couplage déshydrogénant entre **A** et PhSiH₃ ont été déterminés. Pour cela, la réaction modèle (C₆D₆, [**BaN'**₂.**thf**₂] = 1.69·10⁻³ M) a été utilisée avec une concentration fixe en substrat et précatalyseur sur une gamme de température allant de 193 K à 343 K. Les équations d'Arrhénius et d'Eyring nous ont ensuite permis d'obtenir l'énergie d'activation (E_A), l'enthalpie (ΔH[‡]) ainsi que l'entropie (ΔS[‡]) nécessaire au calcul de l'enthalpie libre (ΔG[‡]).

$$\ln(k) = -(E_A/R).(1/T) + \ln(A) \quad \text{équation d'Arrhénius}$$

$$\ln(k/T) = -(\Delta H^\ddagger/R).(1/T) + \Delta S^\ddagger + (k_b/h) \quad \text{équation d'Eyring}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, k_b = 1.38064852.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, h = 6,626070 \text{ } 15 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

L'énergie d'activation E_A = 9.7(2) kcal.mol⁻¹ a pu être calculée à partir du graphique d'Arrhénius (Figure 2.31). Les valeurs de ΔH[‡] = 9.1(2) kcal.mol⁻¹ et ΔS[‡] = -24.2(8) cal.mol⁻¹ K⁻¹ ont été calculées à partir du graphique d'Eyring (Figure 2.32). Ces dernières valeurs nous ont permis d'accéder à l'enthalpie libre de d'activation ΔG[‡]_{298K} = 16.4(5) kcal.mol⁻¹ à 298 K en utilisant la formule suivante :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T.\Delta S^\ddagger$$

Les faibles valeurs obtenues pour l'énergie d'activation E_A et l'enthalpie ΔH[‡] montrent une réaction cinétiquement favorable. La grande différence observée entre l'enthalpie ΔH[‡] et l'enthalpie libre de réaction ΔG[‡]_{298K} ainsi que la valeur fortement négative d'entropie ΔS[‡] suggère un mécanisme associatif passant par un état de transition très contraint. Cette valeur d'entropie est notamment compatible avec un ordre partiel de deux en précatalyseur **BaN'**₂.**thf**₂, tel que précédemment établi (2.2.3.1).

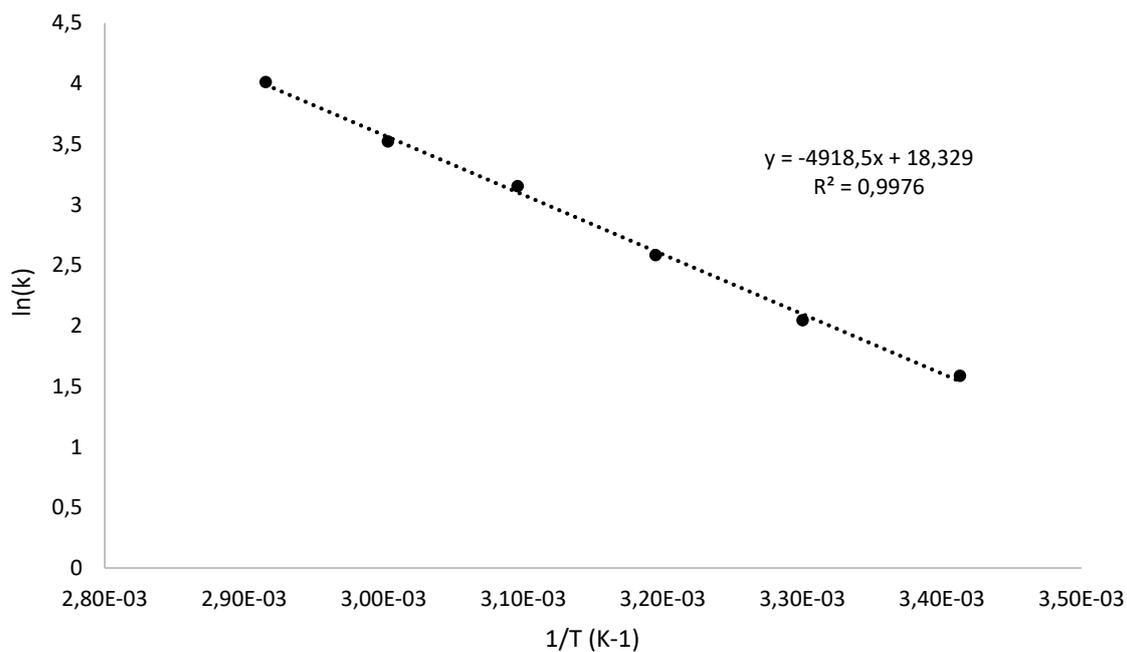


Figure 2.31. Graphique d'Arrhénius pour le couplage déshydrogénant de HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (A) et PhSiH₃ catalysé [BaN'₂.thf₂]. Conditions: {(Me₃Si)₂CH}₂BOH (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH₃ (13 μL, 0.102 mmol), [BaN'₂.thf₂] = 3.39·10⁻³ M, T = 293 à 343 K, solvant C₆D₆ (0.6 mL).

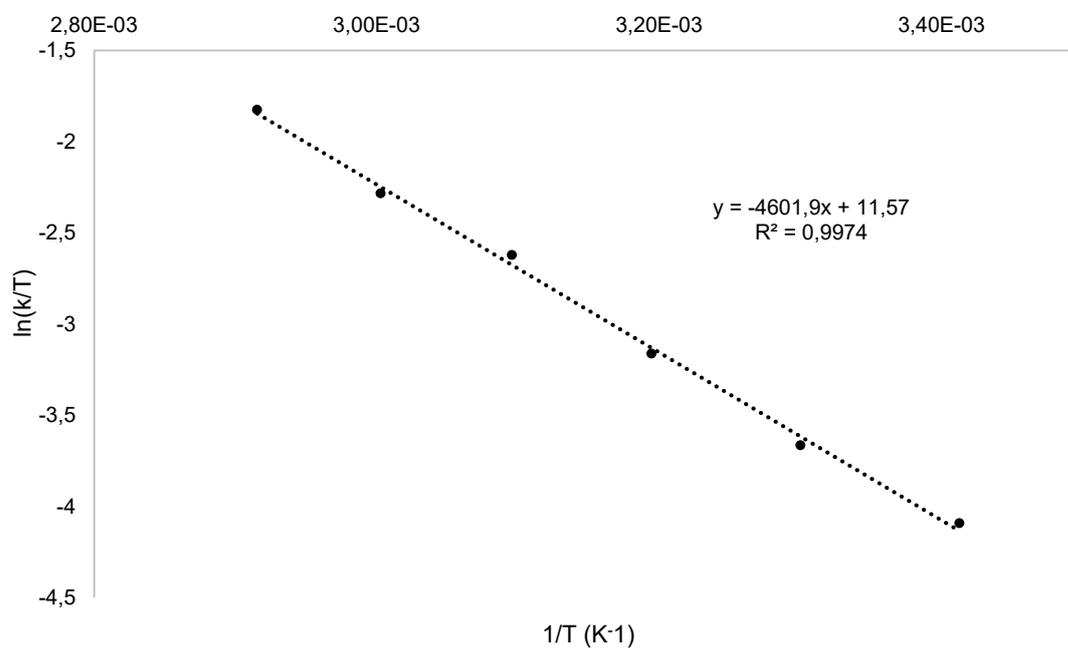


Figure 2.32. Graphique d'Eyring pour le couplage déshydrogénant de HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (A) et PhSiH₃ catalysé [BaN'₂.thf₂]. Conditions: {(Me₃Si)₂CH}₂BOH (36 mg, 0.102 mmol), PhSiH₃ (13 μL, 0.102 mmol), [BaN'₂.thf₂] = 3.39·10⁻³ M, T = 293 à 343 K, solvant C₆D₆ (0.6 mL).

2.2.3.3 Etude des effets électroniques sur la réactivité – équation de Hammett

Dans la partie 2.2.2, une influence des substituants sur la réactivité a pu être observée. Afin de mieux comprendre les effets électroniques impliqués dans ce changement de réactivité, différents phénylsilanes $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ substitués en position para par un groupement X (X = OMe, Me, H et F) ont été utilisés pour une étude de Hammett.^[40,41] Cette méthode empirique permet de relier l'impact électronique d'un substituant et la cinétique chimique de la réaction par une simple équation :

$$\ln(k_X/k_H) = \sigma_p(X) \cdot \rho \quad \text{équation de Hammett}$$

où k_X est la constante de vitesse pour un substituant X, $\sigma_p(X)$ la constante électronique du substituant X en position *para*, et ρ le paramètre spécifique à la réaction à déterminer

Cette méthode est un outil abondamment utilisé dans les études mécanistiques pour comprendre l'influence du substrat sur la réactivité, déterminer la nature de l'état de transition et, par la même, faire la lumière sur un mécanisme réactionnel^[42-45] dans le cas où $\rho > 0$, obtenu pour une augmentation de la réactivité avec des substituants électroattracteurs, le mécanisme réactionnel implique généralement un état de transition développant une charge négative. Dans le cas contraire, un paramètre $\rho < 0$ signifie le passage par un état de transition développant une charge positive.

Pour notre étude, le couplage déshydrogénant entre **A** et les différents phénylsilanes $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ catalysé par **BaN'₂.thf₂** a donc été étudié (Schéma 2.10).

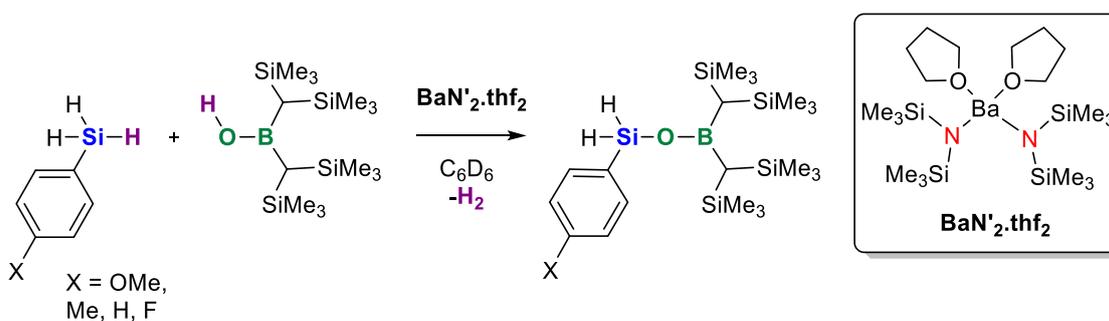


Schéma 2.10. Réactions pour l'analyse de Hammett du déshydrocouplage de **A** et $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ catalysé par **BaN'₂.thf₂**.

Les constantes de vitesse k_X pour chaque hydrosilane $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ (X = OMe, Me, H et F) ont été déterminées graphiquement à partir des courbes $k_{app} = k[\text{BaN'₂.thf}_2]_0^2$ pour différentes concentrations en précatalyseur **BaN'₂.thf₂** (Tableau 2.2).

X = OMe		X = Me		X = H		X = F	
[Ba] ₀ (mM)	k _{obs} (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	[Ba] ₀ (mM)	k _{obs} (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	[Ba] ₀ (mM)	k _{obs} (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	[Ba] ₀ (mM)	k _{obs} (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
0,847	1.0	0,847	4.3	0,847	3.55	0,847	6.5
1,69	12,7	1,69	16.9	1,69	24.7	1,69	29.1
2,54	24,1	2,54	31.1	2,54	40.3	2,54	53.7
3,39	37,5	3,39	48.1	3,39	61.6	3,39	76.9
4,23	56,4	4,23	67.7	4,23	95.8	4,23	112.3
$k_{\text{OMe}} = 31.48 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$		$k_{\text{Me}} = 40.10 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$		$k_{\text{H}} = 54.80 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$		$k_{\text{F}} = 64.80 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$	
Conditions: HOB{CH(SiMe ₃) ₂ } ₂ (A) (36 mg, 0.102 mmol), p-X-C ₆ H ₄ -SiH ₃ (0.102 mmol), [BaN' ₂ .thf ₂] = 8.47·10 ⁻⁴ M, 1.69·10 ⁻³ M, 2.54·10 ⁻³ M, 3.39·10 ⁻³ M and 4.23·10 ⁻³ M, T = 313 K, solvent C ₆ D ₆ (0.6 mL).							

Tableau 2.1. Détermination des constantes de vitesse k_X pour le couplage déshydrogénant de HOB{CH(SiMe₃)₂}₂ (A) et p-X-C₆H₄-SiH₃ catalysé BaN'₂.thf₂.

Les résultats obtenus pour les différentes réactions effectuées confirment ceux présentés en section 3.3.2. En effet, une augmentation de la réactivité a été observée lors de l'utilisation de groupements électroattracteurs, alors que la vitesse diminue avec des groupements donneurs. Les substituants ont pu être classés en fonction de leur effet sur la vitesse de réaction selon l'ordre suivant : OMe < Me < H < F. La courbe $\ln(k_X/k_H)$ en fonction de $\sigma_p(X)$ est une droite de pente positive $\rho = 2.03(9)$. Comme évoqué, cette valeur positive indique que le mécanisme réactionnel passe par un état de transition possédant une charge négative pouvant être stabilisée par la présence de groupements électroattracteurs sur le silane. Les résultats de cette étude de Hammett indiquent que le mécanisme réactionnel est compatible avec un intermédiaire présentant un silicium pentavalent provenant d'une attaque nucléophile d'un borylate sur le silane.

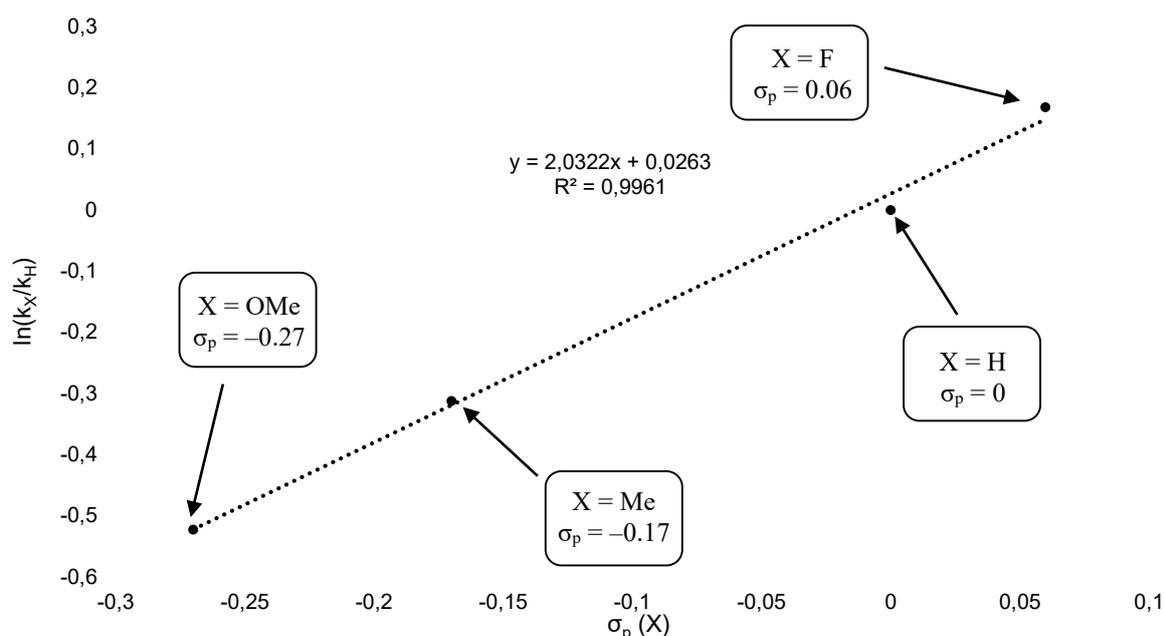


Figure 2.33. Graphique d'Hammett $\ln(k_X/k_H) = \sigma_p(X) \cdot \rho$ montrant l'influence de la substitution en para du phénylsilane pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**) et $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ catalysé par **BaN'2.thf2**.

2.2.4 Etude mécanistique théorique par calcul DFT

Dans le but d'affiner notre compréhension des phénomènes impliqués dans la réaction de couplage déshydrogénant BO-H/H-Si catalysée par le complexe $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**BaN'2**), une étude DFT a été réalisée en collaboration avec le Dr. Laura Falivene et le Pr. Luigi Cavallo (KAUST, Arabie Saoudite). Pour cela, nous nous sommes intéressés aux espèces catalytiques potentielles pouvant être générées dans les conditions réactionnelles puis à l'étude d'un mécanisme passant par une espèce dimérique ou monomérique. Les calculs présentés dans cette partie ont été réalisés en utilisant comme substrats de références l'acide borinique $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**) et le trihydrosilane PhSiH_3 . Les géométries optimisées ont été obtenues en utilisant Gaussian09 au niveau BP86-D3.

2.2.4.1 Détermination des espèces catalytiques potentielles

Le complexe monomérique $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **BaN'2** (**a**) a été choisi comme point de référence avec une énergie à zéro (Schéma 2.11). Le remplacement d'un ligand amidure sur le **BaN'2** (**a**) par un borylate avec libération d'une molécule de $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ entraîne la formation de l'espèce mixte $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\})]$ **2(a)** avec un gain énergétique de $15,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La substitution de l'amidure restant sur **2(a)** par un second borylate conduit à la formation de **4(a)**, plus stables de $9,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Enfin, la saturation de la sphère de coordination du baryum pour l'espèce **4(a)** peut être réalisée par la coordination d'acides boriniques. En effet, la coordination d'un acide borinique au centre métallique permet un léger gain d'énergie par rapport au complexe **4(a)**. Toutefois, la coordination d'un second acide borinique sur **4(b)** ainsi généré est empêchée par le blocage stérique des ligands.

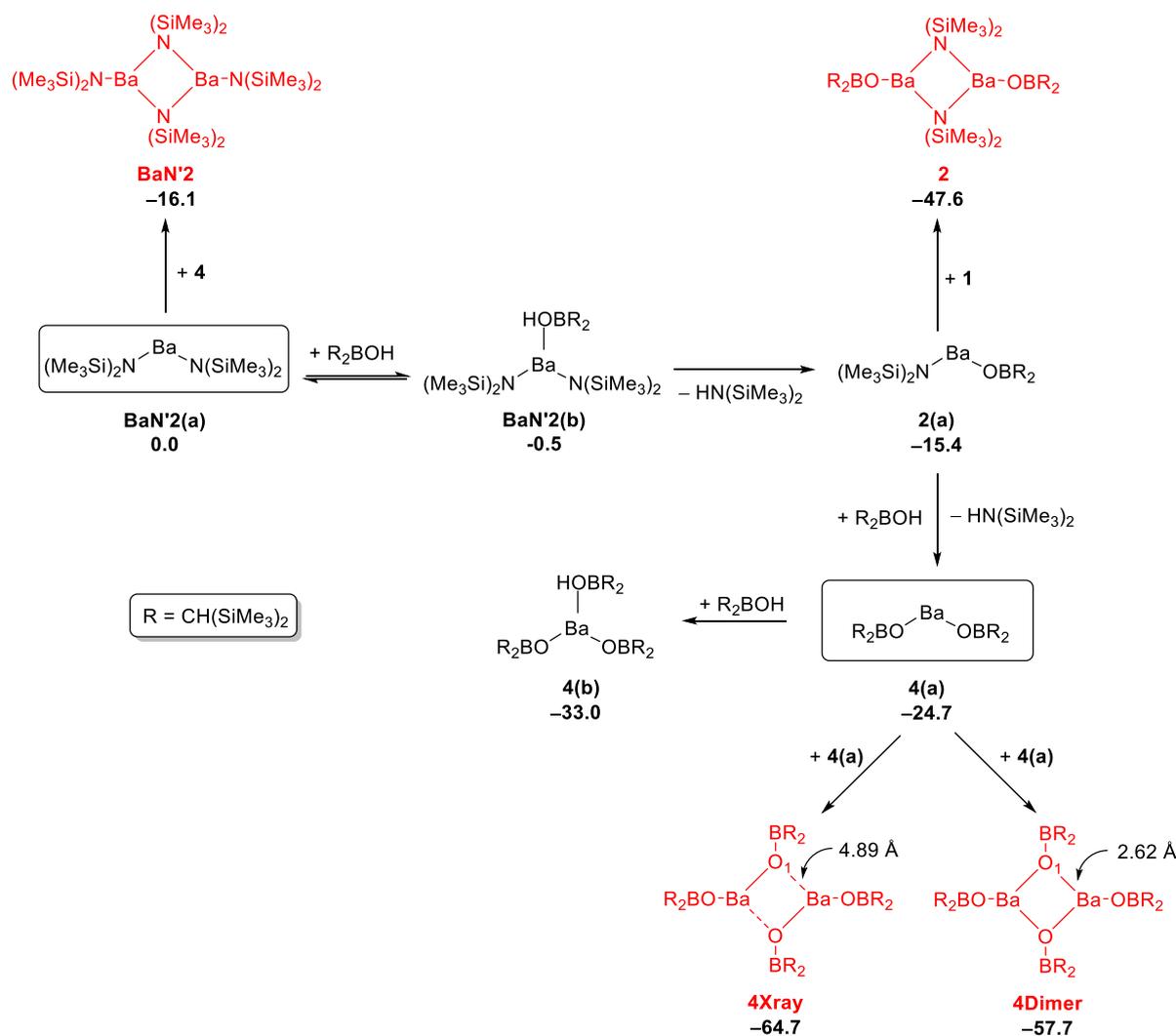


Schéma 2.11. Différences d'énergie (ΔH en kcal.mol^{-1}) entre les intermédiaires réactionnels possibles calculés dans le benzène par DFT.

En ce qui concerne les espèces dimériques, quatre structures ont été considérées, à savoir **BaN'₂**, **2**, **4Xray** et **4Dimer**. Les dimères **BaN'₂** et **2** présentent un baryum tricoordiné avec des groupements $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$ reliant les deux métaux et des groupements amidures ou borylates terminaux, respectivement. Comme nous l'avons déjà souligné pour les espèces monomères, les ligands borylates stabilisent davantage l'environnement métallique par rapport aux amidures, de sorte que **2** est $31.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ plus stable que **BaN'₂**. Quant à **4(a)**, en accord avec l'analyse par diffraction aux rayons X, nous avons localisé l'espèce **4Xray**, constituée de deux unités $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ **4(a)** interagissant uniquement par de multiples interactions agostiques intermoléculaires $\text{Ba} \cdots \text{H}_3\text{C}$, avec de longues distances $\text{Ba}-\text{O}_1$ (4.89 \AA). Alternativement, les calculs DFT indiquent que les deux unités peuvent être pontées par des borylates avec de courtes distances $\text{Ba}-\text{O}_1$ de 2.62 \AA (**4Dimer**, Schéma 2.13). La première espèce, **4Xray** observée expérimentalement, est néanmoins bien plus stable ($7.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que le **4Dimer**. Dans l'ensemble, le scénario énergétique qui se dégage du Schéma 2.13

suggère fortement que l'espèce catalytiquement active lors de la réaction sera dimérique dans les conditions réactionnelles.

2.2.4.2 Mécanisme potentiel impliquant une espèce dimérique

Le complexe **4Xray** a ici été choisi comme point de référence avec une énergie à zéro (Schéma 2.12). Le cycle catalytique commence par l'attaque nucléophile de l'un des ligands borylates de l'espèce **4Xray** sur l'atome de silicium de PhSiH_3 , via un état de transition **4Xray-B** et une barrière énergétique de 19.8 kcal.mol⁻¹. L'intermédiaire transitoire **B** possède un silicium pentavalent et évolue facilement (barrière pour **B-C** = 3.6 kcal.mol⁻¹) vers l'intermédiaire **C** plus stable en remplaçant l'oxygène pontant par un fragment Si-H. Cette étape est nécessaire pour faciliter l'étape de transfert d'hydrure (**C-D**), permettant la formation de l'hydrure de baryum ponté **D**, dont l'énergie est 3.3 kcal.mol⁻¹ supérieure à **4Xray**, et de libérer le produit. Le passage des intermédiaires **C** à **D** par **C-D** nécessite une énergétique d'activation relativement faible de 6.6 kcal.mol⁻¹ par rapport à **C**. Pour finir, la réaction de **D** avec un acide borinique externe qui se coordonne au baryum et favorise la formation de H_2 régénère le catalyseur de départ avec une barrière de seulement 1.1 kcal.mol⁻¹ via un état de transition **D-4Xray**.

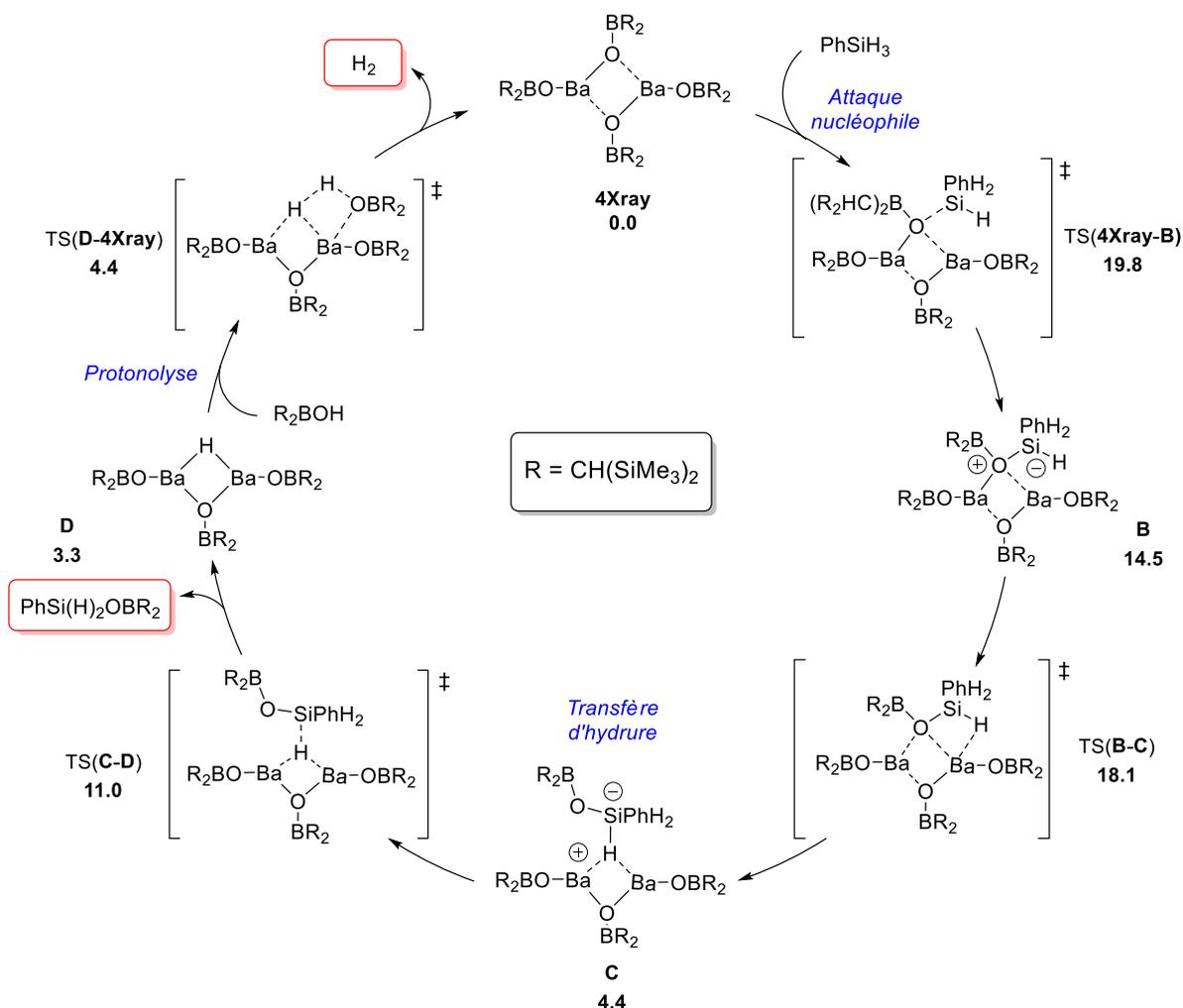


Schéma 2.12. Formation de borasiloxane à partir du pré-catalyseur **4Xray**. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹ par rapport à **2Xray** ($\Delta G^\circ = 0.0$ kcal.mol⁻¹).

Notons que crucialement, au cours de cette exploration du mécanisme réactionnel, de nombreuses tentatives pour localiser un état de transition impliquant un transfert d'hydrure directe via une métathèse de liaison σ à partir des espèces **B** ou **4Xray** pour la formation de **D** ont été réalisées. Toutefois, elles ont échoué en raison de l'encombrement stérique important des ligands borylates. Ceci nous permet d'exclure la métathèse de liaison σ du champ des possibilités pour le mécanisme réactionnel.

Globalement, la voie décrite est gouvernée cinétiquement par l'attaque nucléophile initiale du borylate de baryum sur le silane, avec la thermochimie de la réaction, $\text{PhSiH}_3 + \text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 \rightarrow \text{PhSiH}_2\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 + \text{H}_2$, estimée à $-11.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Sur la base de ces résultats, nous en déduisons que la génération du borasiloxane en présence de **1** se fait par un mécanisme avec des espèces catalytiquement actives dinucléaires. L'ordre cinétique partiel de deux observé expérimentalement pour le baryum, correspond bien à la présence de deux atomes de baryum le long de toute la voie réactionnelle.

2.2.4.3 Mécanisme potentiel impliquant une espèce monomérique

Un mécanisme impliquant une espèce catalytique monomérique a aussi été envisagé afin de rationaliser l'effet des ligands en le comparant aux rapports précédents rapportés par notre groupe et le rôle de la deuxième unité de complexe en le comparant avec la voie dimérique.^[32]

Le produit monomérique le plus stable (**4(b)**, Schéma 2.13) est défini comme référence d'énergie du point zéro dans le Schéma 2.1. La réaction commence par l'attaque nucléophile d'un ligand borylate sur l'atome de silicium de PhSiH_3 , conduisant au silicate intermédiaire **E** haut en énergie. A partir de **E**, le mécanisme énergétiquement favorisé consiste à former H_2 par couplage des hydrogènes Si-H et O-H avec la libération simultanée du produit. Globalement, la barrière énergétique s'élève à $25.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, soit $5.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de plus que le taux déterminant l'état de transition dinucléaire (Voir Schéma 2.12). La coordination d'un acide boronique externe régénère l'espèce de départ. En plus d'avoir une barrière de réaction d'énergie plus élevée, le mécanisme impliquant un monomère est défavorisé par rapport au mécanisme dimérique par l'instabilité de l'espèce active putative **4(b)** au regard de l'espèce **4Xray** active dans le mécanisme dimère (Voir Schéma 2.11).

Des études antérieures de la bibliographie sur les précatalyseurs à base de baryum (pour le couplage déshydrogénant N-H/H-Si) ont indiqué une voie monomérique prédominante impliquant un atome de baryum tétracoordiné.^[32] Cependant, comme discuté ci-dessus, pour les systèmes considérés dans ce travail (couplages BO-H/H-Si), la coordination d'un quatrième ligand volumineux avec l'espèce **4(b)** déjà encombrée est interdite. De plus, contrairement aux précatalyseurs rapportés précédemment, avec le borylate de baryum monomérique (Schéma 2.13), le mécanisme préféré ne comporte pas d'étape de transfert d'hydrure avec formation d'une liaison Ba-H. Ce phénomène est dû à la rupture simultanée de la liaison Si-H et O-H pour former H_2 . La voie alternative passant par une espèce baryum hydrure a

été exclue, car l'espèce hydrure de baryum générée, est estimée à presque $40.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus de **4(b)** selon nos calculs. Au contraire, en traversant la voie dimérique, la coopération entre les atomes de baryum stabilise les espèces d'hydrure de baryum (**D**, Schéma 2.14), permettant une étape plus facile de transfert et de libération du produit.

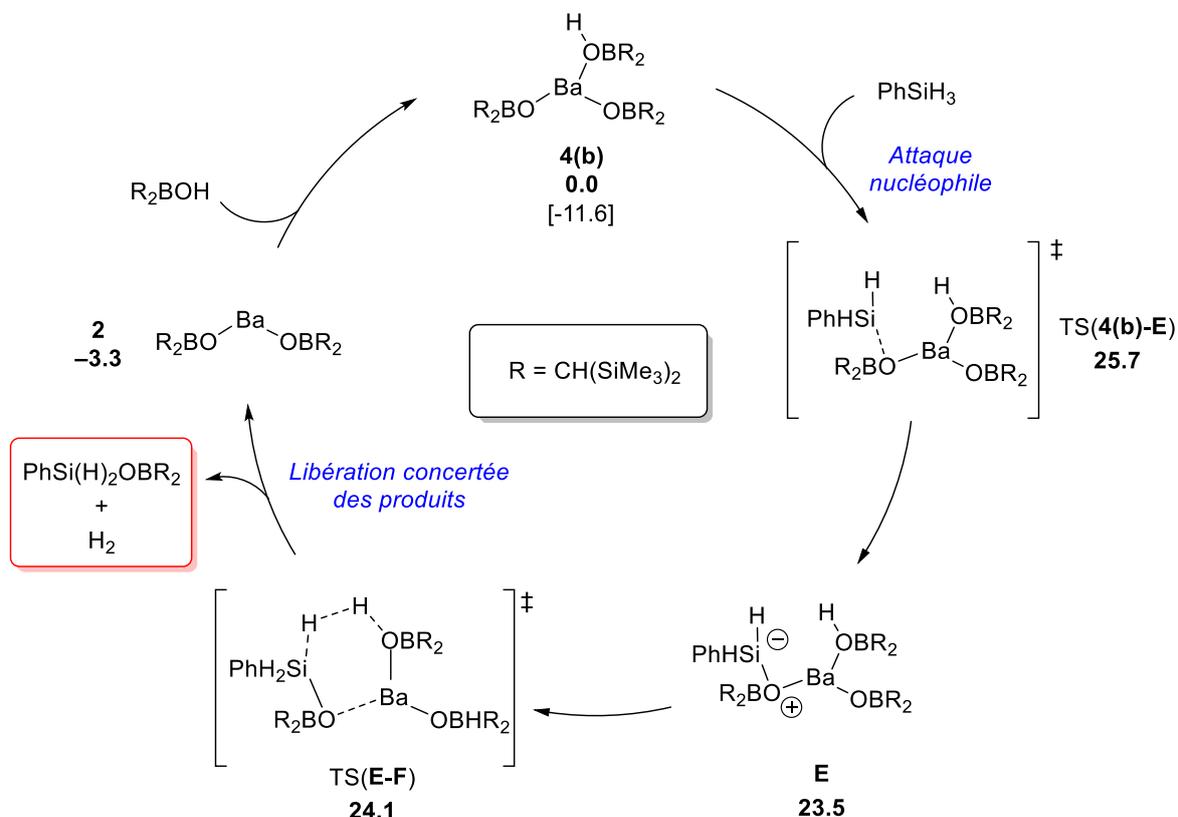


Schéma 2.13. Formation de borasiloxane à partir du précatalyseur **4(b)**. Les énergies sont données en kcal.mol^{-1} par rapport à **4(b)** ($\Delta G^\circ = 0.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

2.2.4.3 Conclusion sur les calculs DFT

Au bilan, toutes les données présentées dans cette partie tendent à confirmer les hypothèses émises lors de l'étude cinétique expérimentale. Un mécanisme par étapes passant par des intermédiaires dimériques est favorisé pour le couplage BO–H/H–Si (Schéma 2.11). L'étape cinétiquement déterminante correspond à une attaque nucléophile sur le silane ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse d'Hammett. En effet, l'augmentation de réactivité observée pour l'utilisation de groupements électroattracteurs correspond à une stabilisation de la charge sur l'atome de silicium patavalent (silicate) généré par cette attaque nucléophile. Pour finir, la valeur de la barrière énergétique de cette étape $\Delta G^\ddagger = 19.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, bien qu'assez différente de la valeur expérimentale $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 16.4(5) \text{ kcal.mol}^{-1}$, reste dans l'absolue compatible avec elle. Cette différence peut potentiellement s'expliquer par la présence de thf sur le précatalyseur **BaN'₂.thf₂** utilisé expérimentalement, ce qui peut-être stabilise de façon significative l'intermédiaire réactionnel **4Xray-b**.

2.3 Conclusion générale

Cette étude a mis en évidence l'accès à des complexes homoléptiques alcoolates de faible nucléarité (2 et 3) avec des composés mono- ou dimériques. Ils ont démontré de manière générale une bonne solubilité dans les solvants organiques classiques contrairement aux complexes alcoolates classiques. De plus, ces complexes possèdent des nombres de coordination très faibles pour le baryum allant de quatre à deux avec le premier exemple de baryum dicoordiné $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (**4**).

L'utilisation du proligand $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**) nous a aussi permis de synthétiser un complexe hétéroleptique de type alcoolate $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{-(OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (**2**) stable en solution. Contrairement aux complexes hétéroleptiques alcoolates classiques qui démontrent une forte tendance à la redistribution pour former des espèces polynucléaires faiblement solubles, notre complexe n'a montré aucun signe d'un tel échange en solution. De plus, contrairement à beaucoup d'exemples de la bibliographie, la présence de fortes bases de Lewis tel que des amines ou des éthers n'est pas nécessaire pour assurer sa stabilité, ce qui permet d'obtenir un complexe de très basse coordinance.

Au cours de l'étude réalisée sur le couplage déshydrogénant BO-H/H-Si catalysé par ces complexes de baryum, le premier système catalytique pour la formation de borasiloxane basé sur des métaux alcalino-terreux a été développé. Ce système basé sur une réaction de couplage déshydrogénant, permet la formation catalytique de borasiloxane de façon propre avec pour seul sous-produit H_2 contrairement aux méthodes de condensation classiques. De plus, si de nombreux précatalyseurs existent pour la formation de borasiloxanes, il représente le premier exemple basé sur des métaux du groupe principal et l'utilisation d'acides boriniques. Ceci, en fait une alternative efficace et peu coûteuse aux précatalyseurs basés sur de métaux de transition. Toutefois, il faut noter que la chimie des métaux alcalino-terreux est délicate à mettre en place par rapport à celle des métaux de transition et reste très sensible aux conditions expérimentales.

Les complexes de métaux du groupe 2 ont montré ici qu'ils étaient de bons précatalyseurs en termes de réactivité. Leur activité dépend de nombreux facteurs comme la nature du métal ($\text{Ba} > \text{Sr} >> \text{Ca}$), des ligands et du nombre de coordination. Ainsi le complexe $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ a démontré la meilleure activité parmi les différents précatalyseurs testés permettant une réactivité jusqu'à des charges catalytiques de 0.25 mol%. De plus, ces précatalyseurs ont démontré une forte chimiosélectivité avec la formation exclusive de produit de monocouplage à partir tri-hydrosilanes. Toutefois, la gamme limitée de substrats limitée restreinte à ce jour aux trihydrosilanes, constitue une limitation indéniable pour ce type de catalyse.

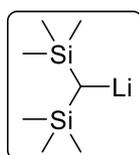
L'étude mécanistique menée pour le couplage déshydrogénant de l'acide borinique **A** et PhSiH_3 catalysé par $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2.\text{thf}_2]$ (**BaN'2.thf2**) a permis de la nature du mécanisme mis en jeu. Les informations recueillis au cours cette étude ont été confirmés par calculs DFT. Dans cette catalyse, un

complexe de type Ba-OBR₂ est formé préalablement. Une attaque nucléophile sur l'hydrosilane permet ensuite la formation de la liaison Si-O générant un silicate pentavalent suivie d'un transfert d'hydrure sur le centre métallique. Enfin, une étape de protonolyse avec un acide borinique permet la régénération de l'espèce catalytique.

2.4 Partie expérimentale

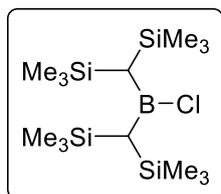
Procédures générales :

Toutes les synthèses de complexe ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant les techniques des Schlenks ou en boîte à gants (Jacomex; $O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 5$ ppm). CaI_2 , SrI_2 et BaI_2 en billes (99.999 %, Aldrich) ont été utilisés. Le thf a été distillé sous argon sur Na/benzophénone avant utilisation. L'éther de pétrole (40-60 °C), le toluène, le dichlorométhane et le diéther ont été collectés à partir d'une fontaine MBraun SPS-800. Les solvants deutérés (Eurisotop, Saclay, France) ont été séchés sur tamis moléculaire 3 Å activé et dégazés par freeze-pump. $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_2]$,^[1] $[Sr\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_2]$ ^[1] et $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_2]$,^[1] ont été synthétisés selon les procédures décrites dans la littérature. Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AM-400 ou AM-500. L'attribution des signaux RMN a été réalisée à partir d'expériences 1D (1H , ^{13}C { 1H }) et 2D (COSY, HMBC, and HMQC).



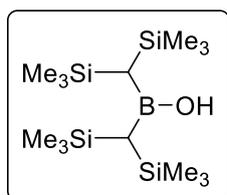
[LiCH(SiMe₃)₂] :

Dans un ballon contenant du lithium en poudre (3.65 g, 526 mmol) et du sodium (0.10 g, 4.2 mmol) est ajouté 270 mL de diéther et la suspension est ensuite portée à reflux pendant 1.5 h. Le mélange est refroidi à température ambiante et du $ClCH(SiMe_3)_2$ (20.5 g, 105 mmol) est ajouté dans le milieu réactionnel (3 g sont ajoutés premièrement, suivies par le reste du réactif après la formation d'un solide blanc). Le mélange est porté à reflux pendant 4 jours. Le mélange est refroidi et filtré à l'aide d'une canule filtrante pour éliminer tous les sous-produits insolubles. Le filtrat est concentré sous vide afin d'obtenir un solide blanc (si de l'éther subsiste dans le produit, il peut être enlevé en chauffant le produit à 40-50 °C sous vide). Rendement (15.3 g, 87.4%). 1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 0.16$ (s, 18H; CH_3), -2.48 (s, 1H; CH) ppm.

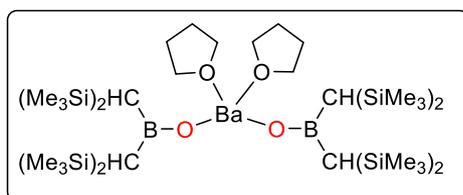


ClB(CH(SiMe₃)₂)₂ :

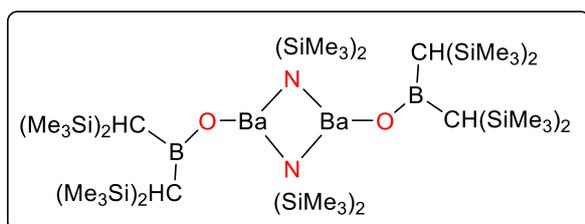
Une solution de BCl_3 dans l'hexane (27.65 ml, 28 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de $[LiCH(SiMe_3)_2]$ (10.0 g, 60 mmol) dans 160 mL de toluène à -60 °C. Après addition complète le mélange est réchauffé à température ambiante pour 1 h puis porté à reflux pendant 12 h. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante et filtré pour éliminer les sous-produits de la réaction. Le filtrat est concentré sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rendement (8.12 g, 80%). 1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 1.17$ (s, 2H; BCH), 0.23 (s, 36H; CH_3) ppm.

**HOB(CH(SiMe₃)₂)₂ :**

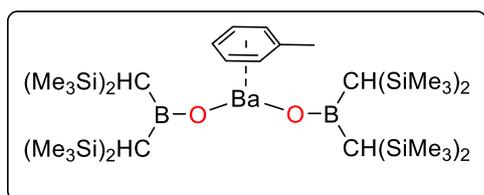
Dans un ballon contenant CIB(CH(SiMe₃)₂)₂ (8.0 g, 22 mmol) est ajouté 22 mL de dioxane. Après complète dissolution du réactif 20 mL d'eau sont ajoutés à la solution et le mélange est laissé sous vigoureuse agitation pendant 12 h. Après 12 h, l'agitation est stoppée et le mélange forme deux phases. Le surnageant est transféré dans un autre ballon à l'aide d'une canule pour concentrer sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide cristallin blanc. Rendement (7.21 g, 95%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 4.37 (s, 1H; OH), 0.33 (s, 2H; BCH), 0.18 (s, 36H; CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 22.41 (BCH), 2.79 (CH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 53.76 (br, s) ppm.

**[Ba(OB{CH(SiMe₃)₂}₂).2.(thf)₂] :**

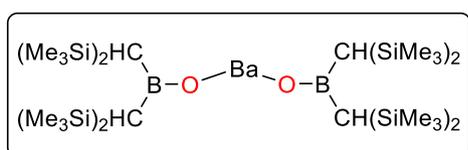
Une solution de HOB(CH(SiMe₃)₂)₂ (229 mg, 0.66 mmol) dans 6 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.(thf)₂] (200 mg, 0.33 mmol) dans 5 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h avant d'être concentré sous vide. Le produit souhaité est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rendement (285 mg, 89%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans le pentane à -43 °C. ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 3.55 (m, 8H; CH₂CH₂O), 1.38 (m, 8H; CH₂CH₂O), 0.34 (s, 72H; SiCH₃), 0.31 (s, 4H; BCH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 68.70 (CH₂CH₂O), 25.30 (CH₂CH₂O), 22.59 (BCH), 4.02 (SiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 43.82 (br, s) ppm.

**[Ba{μ₂-N(SiMe₃)₂}(OB{CH(SiMe₃)₂}₂)₂] :**

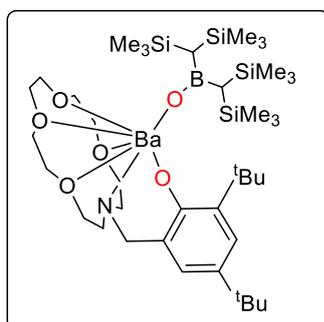
Une solution de HOB(CH(SiMe₃)₂)₂ (403 mg, 1.2 mmol) dans 25 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.(thf)₂] (700 mg, 1.2 mmol) dans 25 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h avant d'être concentré sous vide. Le produit souhaité est obtenu sous la forme d'un solide blanc (si du thf subsiste dans le produit, il peut être enlevé par un lavage avec du pentane froid). Rendement (636 mg, 85%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans le pentane à -43 °C. ¹H NMR (C₇D₈, 500.13 MHz, 298 K): δ = 0.25 (s, 36H; CHSiCH₃), 0.23 (s, 18H; NSiCH₃), 0.21 (s, 2H; BCH) ppm. ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 0.29 (s, 36H; CHSiCH₃), 0.28 (s, 18H; NSiCH₃), 0.28 (s, 2H; BCH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 22.94 (BCH), 6.50 (NSiCH₃), 3.97 (CHSiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₇D₈, 128.40 MHz, 298 K): δ = 43.67 (br, s) ppm.

**[Ba(OB{CH(SiMe₃)₂}₂)₂.(tol)] :**

Une solution de HOB(CH(SiMe₃)₂)₂ (54 mg, 0.15 mmol) dans 3 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{μ₂-N(SiMe₃)₂}(OB{CH(SiMe₃)₂}₂)₂] (100 mg, 0.07 mmol) dans 3 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h. La solution est ensuite concentrée jusqu'à formation de solide blanc et filtrée. Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à -43 °C à partir du filtrat. Rendement (88 mg, 61%). Après isolation des cristaux, la solution mère a été concentrée et placée à -43 °C offrant un second lot de cristaux. Rendement total (126 mg, 90%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.13 (m, 2H; aromatic-H) 7.02, (m, 3H; aromatic-H), 2.11 (s, 3H; CH₃), 0.27 (s, 72H; SiCH₃), 0.22 (s, 4H; BCH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 137.90 (aromatic-C), 129.34 (aromatic-C), 128.57 (aromatic-C), 125.70 (aromatic-C), 22.25 (BCH), 21.44 (CH₃), 4.10 (SiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 46.13 (br, s) ppm.

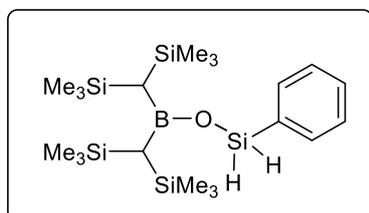
**[Ba(OB{CH(SiMe₃)₂}₂)₂] :**

Une solution de HOB(CH(SiMe₃)₂)₂ (86 mg, 0.25 mmol) dans 4 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{μ₂-N(SiMe₃)₂}(OB{CH(SiMe₃)₂}₂)₂] (160 mg, 0.12 mmol) dans 4 mL d'éther de pétrole. Le mélange est agité pendant 3 h et la formation d'un solide blanc est observée. Le produit est isolé par filtration puis séché sous vide. Rendement (107 mg, 52%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir du filtrat à -43 °C. ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 0.27 (s, 72H; SiCH₃), 0.22 (s, 4H; BCH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 22.66 (BCH), 4.11 (SiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 45.80 (br, s) ppm.

**[Ba(OB{CH(SiMe₃)₂}₂)(LO³)] :**

Une solution de (LO³)H (100 mg, 0.23 mmol) dans 4 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{μ₂-N(SiMe₃)₂}(OB{CH(SiMe₃)₂}₂)₂] (147 mg, 0.11 mmol) dans 4 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 15 min puis concentré sous vide. Le produit souhaité est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rendement (185 mg, 88%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans le toluène à -43 °C. ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.56 (s, 1H, meta-CH), 7.03 (s, 1H, meta-CH), 3.62-2.46 (m, 20 H, ArCH₂N, NC(H)HCH₂ and all OCH₂), 1.99 (m, 2H, N-CH(H)CH₂), 1.83 (s, 9H, ortho-C(CH₃)), 1.51 (s, 9H, para-C(CH₃)), 0.45 (s, 36H, SiCH₃), 0.36 (s, 2H, BCH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz,

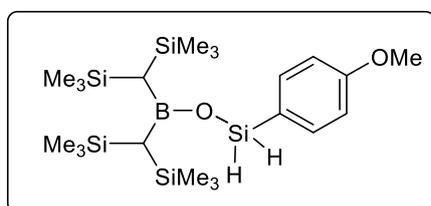
298 K): $\delta = 167.04$ (CO), 135.51 (ortho-C), 130.95 (para-C), 126.75 (meta-C), 123.88 (meta-C), 123.65 (ortho-C), 69.63, 68.88, 68.64, 67.43 (all O-CH₂), 65.18 (Ar-CH₂-N), 54.14 (N-CH₂-CH₂), 35.84 (ortho-C(CH₃)₃), 34.12 (para-C(CH₃)₃), 32.72 (para-C-(CH₃)₃), 30.85 (ortho-C(CH₃)₃), 22.67 (BCH), 4.19 (SiCH₃) ppm. **¹¹B{¹H} NMR** (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 52.22$ (br, s) ppm.



PhSiH₂OB{CH(SiMe₃)₂}₂ :

Une solution de [LiOB{CH(SiMe₃)₂}]₂ (230 mg, 0.65 mmol) dans 3.5 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte sur une solution de ClSiH₂Ph (107 mg, 0.75 mmol) dans 3.5 mL de toluène à température ambiante.

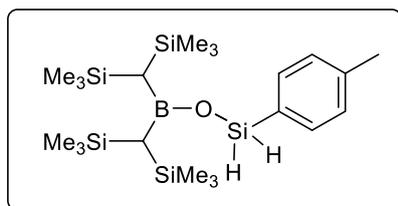
Le mélange est ensuite agité pendant 12 h durant lesquelles la formation d'un solide blanc est observée. La solution est filtrée et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore qui cristallise à température ambiante après quelques heures. Rendement (284 mg, 96%). **¹H NMR** (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.76$ -7.73 (m, 2H; ortho-*H*), 7.20-7.17 (m, 3H; meta-*H* and para-*H*), 5.56 (s, 2H, ¹J_{29Si-1H} = 219.6 Hz; SiH₂), 0.57 (s, 2H; BCH), 0.21 (s, 36H; CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 135.60$ (ortho-C), 134.40 (CSiH₂), 133.93 (para-C), 131.00 (meta-C), 25.91 (BCH), 2.95 (CH₃) ppm. **¹¹B{¹H} NMR** (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 54.04$ (br, s) ppm. **²⁹Si{¹H} NMR** (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -2.20$ to -2.74 (m, SiMe₃), -27.74 to -33.26 (m, SiH₂) ppm. **Mass spectrometry:** [M-H]⁺, m/z theoretical 451.23261, found 451.2324 (0 ppm).



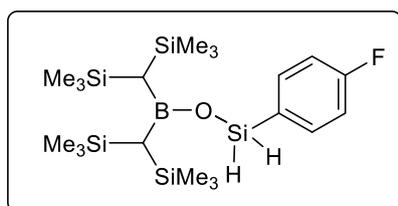
p-OMe-C₆H₄-SiH₂OB{CH(SiMe₃)₂}₂ :

Une solution de BCl₃ 1.0 M dans l'heptane (0.2 ml, 0.2 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de *p*-OMe-C₆H₄-SiH₃ (118 mg, 0.9 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole à 0 °C. Le

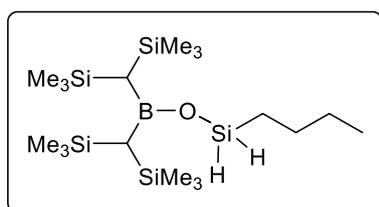
mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 12 h. Après 12 h d'agitation, une solution de [LiOB{CH(SiMe₃)₂}]₂ (120 mg, 0.34 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte au mélange et l'agitation est poursuivie pendant 12 h durant lesquelles la formation d'un solide blanc est observée. La solution est filtrée et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore qui cristallise à température ambiante après quelques heures. Rendement (147 mg, 89%). **¹H NMR** (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.70$ (m, 2H; ortho-*H*), 6.81 (m, 2H; meta-*H*), 5.58 (s, 2H; SiH₂, ¹J_{29Si-1H} = 217.8 Hz), 3.23 (s, 3H; OCH₃), 0.58 (s, 2H; BCH), 0.23 (s, 36H; CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 162.30$ (para-C), 137.44 (ortho-C), 125.11 (CSiH₂), 114.24 (meta-C), 54.54 (OCH₃), 25.81 (BCH), 2.98 (CH₃) ppm. **¹¹B{¹H} NMR** (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 53.10$ (br, s) ppm. **²⁹Si{¹H} NMR** (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -2.47$ (SiMe₃), -30.90 (SiH₂) ppm.

***p*-Me-C₆H₄-SiH₂OB{CH(SiMe₃)₂}₂ :**

Une solution de BCl₃ 1.0 M dans l'heptane (0.3 ml, 0.3 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de *p*-Me-C₆H₄-SiH₃ (139 mg, 1.1 mmol) dans 10 mL d'éther de pétrole à 0 °C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 12 h. Après 12 h d'agitation, une solution de [LiOB{CH(SiMe₃)₂]₂ (200 mg, 0.57 mmol) dans 10 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte au mélange et l'agitation est poursuivie pendant 12 h durant lesquelles la formation d'un solide blanc est observée. La solution est filtrée et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore qui cristallise à température ambiante après quelques heures. Rendement (243 mg, 92%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.70 (m, 2H; ortho-*H*), 7.05 (m, 2H; meta-*H*), 5.58 (s, 2H; SiH₂, ¹J_{29Si-1H} = 217.3 Hz), 2.05 (s, 3H; CH₃), 0.58 (s, 2H; BCH), 0.23 (s, 36H; CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 141.00 (para-*C*), 135.76 (ortho-*C*), 130.55 (CSiH₂), 129.22 (meta-*C*), 25.83 (BCH), 21.55 (CH₃), 2.98 (CH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 53.75 (br, s) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -2.46 (SiMe₃), -30.58 (SiH₂) ppm.

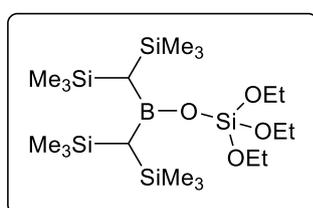
***p*-F-C₆H₄-SiH₂OB{CH(SiMe₃)₂}₂ :**

Une solution de BCl₃ 1.0 M dans l'heptane (0.2 ml, 0.2 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de *p*-F-C₆H₄-SiH₃ (107 mg, 0.9 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole à 0 °C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 12 h. Après 12 h d'agitation, une solution de [LiOB{CH(SiMe₃)₂]₂ (120 mg, 0.34 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte au mélange et l'agitation est poursuivie pendant 12 h durant lesquelles la formation d'un solide blanc est observée. La solution est filtrée et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement (149 mg, 93%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.54 (m, 2H; ortho-*H*), 6.84 (m, 2H; meta-*H*), 5.46 (s, 2H, ¹J_{29Si-1H} = 221.14 Hz; SiH₂), 0.55 (s, 2H; BCH), 0.18 (s, 36H; SiCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 165.11 (d, ¹J_{19F-13C} = 250.6, para-*C*), 137.91 (d, ³J_{19F-13C} = 7.8, ortho-*C*), 129.74 (d, ⁴J_{19F-13C} = 3.8, CSiH₂), 115.65 (d, ²J_{19F-13C} = 20.1, meta-*C*), 25.92 (BCH), 2.93 (SiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 53.11 (br, s) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -2.51 (SiMe₃), -31.32 (SiH₂) ppm. ¹⁹F NMR (C₆D₆, 470.52 MHz, 298 K): δ = -108.42 ppm.

***n*-BuSiH₂OB{CH(SiMe₃)₂}₂ :**

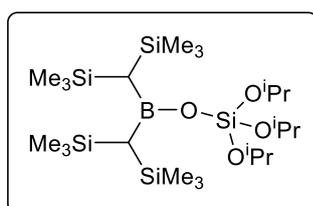
Une solution de BCl₃ 1.0 M dans l'heptane (0.27 ml, 0.27 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de *n*-BuSiH₃ (140 mg, 1.6 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole à 0 °C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 12 h. Après 12 h d'agitation, une solution de

[LiOB{CH(SiMe₃)₂}₂] (160 mg, 0.5 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole est ajouté goutte à goutte au mélange et l'agitation est poursuivie pendant 12 h durant lesquelles la formation d'un solide blanc est observée. La solution est filtrée et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement (176 mg, 89%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 5.56 (t, 2H, ³J_{H-H} = 3.2 Hz; ¹J_{29Si-1H} = 210.0 Hz; SiH₂), 1.39 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.30 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.94 (m, 2H; CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.86 (t, 3H; ³J_{HH}, 7.1 Hz; CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.55 (s, 2H; BCH), 0.25 (s, 36H; SiCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 26.08 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.68 (BCH), 25.00 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 14.37 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 13.90 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.97 (SiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 53.99 (br, s) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -2.50 (SiMe₃), -23.45 (SiH₂) ppm.



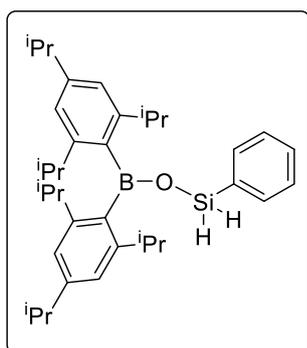
(EtO)₃SiOB{CH(SiMe₃)₂}₂ :

Une solution de [LiOB{CH(SiMe₃)₂}₂] (130 mg, 0.37 mmol) dans 2.5 mL de thf est ajouté goutte à goutte sur une solution de ClSi(OEt)₃ (147 mg, 0.74 mmol) dans 2.5 mL de thf à température ambiante. Le mélange est ensuite agité pendant 12 h à 60 °C. La solution est concentrée sous vide et le résidu obtenu extrait avec 5 mL d'éther de pétrole. Le filtrat est ensuite concentré sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement (164 mg, 87%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 3.83 (q, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz; OCH₂CH₃), 1.17 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.0 Hz; OCH₂CH₃), 0.63 (s, 2H; BCH), 0.34 (s, 36H; SiCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 59.49 (OCH₂CH₃), 25.84 (BCH), 18.32 (OCH₂CH₃), 3.02 (SiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 53.98 (br, s) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -2.43 (SiMe₃), -21.84 (Si(OEt)₃) ppm. **Mass spectrometry:** [M+Na]⁺, m/z theoretical 531.27755, found 531.2776 (0 ppm).



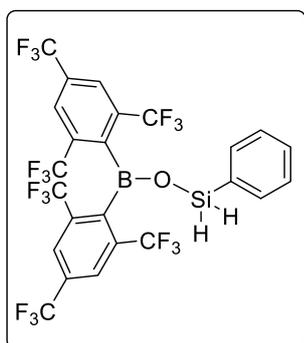
(ⁱPrO)₃SiOB{CH(SiMe₃)₂}₂ :

Une solution de [LiOB{CH(SiMe₃)₂}₂] (130 mg, 0.37 mmol) dans 2.5 mL de thf est ajouté goutte à goutte sur une solution de ClSi(OⁱPr)₃ (178 mg, 0.74 mmol) dans 2.5 mL de thf à température ambiante. Le mélange est ensuite agité pendant 48 h à 60 °C. La solution est concentrée sous vide et le résidu obtenu extrait avec 5 mL d'éther de pétrole. Le filtrat est ensuite concentré sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement (123 mg, 60%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 4.30 (hept, 3H, ³J_{HH}, 6.1 Hz; OCH(CH₃)₂), 1.25 (d, 18H, ³J_{HH}, 6.1 Hz; OCH(CH₃)₂), 0.69 (s, 2H; BCH), 0.35 (s, 36H; SiCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 66.34 (OCH(CH₃)₂), 25.75 (OCH(CH₃)₂), 24.66 (BCH), 3.46 (SiCH₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 53.34 (br, s) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -2.38 (SiMe₃), -21.83 (Si(OⁱPr)₃) ppm. **Mass spectrometry:** [M+Na]⁺, m/z theoretical 573.3245, found 573.3241 (1 ppm).

**PhSiH₂OB(tripp)₂ :**

Une solution de BCl₃ 1.0 M dans l'heptane (0.19 ml, 0.19 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de PhSiH₃ (86 mg, 0.8 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole à 0 °C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 12 h. Après 12 h d'agitation, une solution de [LiOB(tripp)₂].Et₂O (136 mg, 0.32 mmol) dans 8 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte au mélange et l'agitation est poursuivie pendant 12

h durant lesquelles la formation d'un solide blanc est observée. La solution est filtrée et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement (148 mg, 86%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.56-7.55 (m, 2H; ortho-*H*), 7.13 (s, 2H; meta-*H*), 7.10-7.08 (m, 3H; meta-*H* and para-*H*), 5.41 (s, 2H, ¹J_{29Si-1H} = 222.2 Hz; SiH₂), 3.31 (hept, 4H; CH(CH₃)₂), 2.80 (hept, 2H; CH(CH₃)₂), 1.22 (d, 12H; CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 24H; CH(CH₃)₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 152.28 (ortho C(CH(CH₃)₂)), 150.29 (para C(CH(CH₃)₂)), 138.12 (CBOH), 134.92 (ortho-C), 133.07 (para-C), 130.86 (CSiH₂), 128.35 (meta-C), 121.26 (meta CH), 34.76 (CH(CH₃)₂), 33.91 (CH(CH₃)₂), 25.02 (CH(CH₃)₂), 24.18 (CH(CH₃)₂) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 53.31 (br, s) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -30.58 (SiH₂) ppm.

**PhSiH₂OB(fmes)₂ :**

Une solution de BCl₃ 1.0 M dans l'heptane (0.15 ml, 0.15 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de PhSiH₃ (68 mg, 0.6 mmol) dans 6 mL d'éther de pétrole à 0 °C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 12 h. Après 12 h d'agitation, une solution de [LiOB(fmes)₂] (150 mg, 0.25 mmol) dans 8 mL de diéthyl éther est ajoutée goutte à goutte au mélange et l'agitation est poursuivie pendant 12 h durant

lesquelles la formation d'un solide blanc est observée. La solution est filtrée et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement (154 mg, 88%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.84 (s, 4H; meta-*CH*), 7.30 (m, 2H; ortho-*CH*), 7.03 (m, 1H; para-*CH*), 6.95 (m, 2H; meta-*CH*), 5.10 (s, 2H; SiH₂, ¹J_{29Si-1H} = 231.5 Hz). ¹⁹F NMR (C₆D₆, 470.52 MHz, 298 K): δ = -56.36, -63.56 ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 139.02 (meta-*CH*), 137.07 (q, ²J_{19F-13C} = 34.4, para CCF₃), 135.20 (ortho-*CH*), 133.32 (q, ²J_{19F-13C} = 34.5, ortho CCF₃), 131.42 (para-*CH*), 129.96 (-CSiH₂), 131.42 (meta-*CH*), 126.80 (CBOSi), 123.70 (q, ¹J_{19F-13C} = 275.6, CF₃), 122.81 (q, ¹J_{19F-13C} = 273.2, CF₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 43.62 (br, s) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -19.62 (SiH₂) ppm.

Procédure générale pour le suivi cinétique :

Un tube RMN est placé dans un tube de Schlenk puis placé sous atmosphère inerte par cycles vide-argon. Dans le tube RMN sont ensuite introduits dans l'ordre un équivalent de silanol, 500 μL de C_6D_6 , 100 μL d'une solution stock de catalyseur et un équivalent de silane. Le tube est ensuite fermé et agité vigoureusement pendant quelques secondes avant d'être placé dans le spectromètre (Bruker AM 500) préchauffé à la température nécessaire. La cinétique est suivie par la commande multizg de l'outil topspin.

2.5 Références

- [1] (a) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 2005, **24**, 3279; (b) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, 2004, 3428; (c) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, 2002, 4168; (d) W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasowski, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **65**, L91; (e) M. H. Chisholm, K. Folting, S. T. Haubrich, J. D. Martin, *Inorg. Chim. Acta.*, 1993, **213**, 17, (f) A. Nasr, P.-A. R. Breuil, D. C. Silva, M. Berthod, N. Dellus, E. Jeanneau, M. Lemaire, H. Olivier-Bourbigou, *Organometallics*, 2013, **32**, 5320; (g) H. Chen, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2884; (h) R. Anulewicz-Ostrowska, S. Lulinski, E. Pindelska, J. Serwatowski, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2525; (i) S. Lulinski, I. Madura, J. Serwatowski, J. Zachara, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4937; (j) S. J. Birch, S. R. Boss, S. C. Cole, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, A. E. H. Wheatley, *Dalton Trans.*, 2004, 3568; (k) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2662; (l) M. P. Coles, *Chem. Commun.*, 2009, 3659.
- [2] (a) K. J. Weese, R. A. Bartlett, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. R. Power, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2409; (b) V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron*, 1997, **16**, 2637; (c) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 2004, **23**, 5159; (d) K. T. P. Saravana, J.-H. Son, J. D. Hoefelmeyer, *Acta Crystallogr.*, 2009, 179; (e) G. Beck, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *Chem. Commun.*, 1989, 1312; (f) R. Köster, G. Seidel, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch.*, 1994, **49b**, 370; (g) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 1163; (h) L. Synoradzki, M. Bolesławski, J. Lewiński, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **284**, 1; (k) R. Köster, Y.-H. Tsay, C. Krüger, J. Serwatowski, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 1174; (l) R. Anulewicz-Ostrowska, S. Lulinski, J. Serwatowski, K. Suwinska, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5763; (m) V. C. Gibson, S. Mastroianni, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 826.
- [3] (a) S.-C. Roşca, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, 2014, **33**, 5630; (b) Y. Sarazin, D. Roşca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron and J.-F. Carpentier, *Organometallics*, 2010, **29**, 6569.
- [4] (a) S. Al-Hashimi, D. J. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **153**, 253; (b) W. Gerrard, M. F. Lappert, R. Schafferman, *J. Chem. Soc.*, 1957; 3828; (c) L. H. Long, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc.*, 1963, 2181; (d) B. M. Mikhailov, V.-A. Vaver, Yu. N. Buhnov, *Proc. Acad. Sci. USSR*, 1959, **126**, 369.
- [5] K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1418; (b) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.*, 2001, 2072; A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **648**, 288.
- [6] P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Can. J. Chem.*, 1995, **73**, 797; (b) S.-C. Rosca, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 14785.

- [7] (a) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2658; *Angew. Chem.* 2001, **113**, 2732; (b) B. Liu, T. Roisnel, Y. Sarazin, *Inorg. Chim. Acta.*, 2012, **380**, 2; (c) S. M. George, B. K. Park, C. G. Kim, T.-M. Chung, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 2002.
- [8] (a) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **607**, 112; (b) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Organometallics*, 2008, **27**, 3939; (c) M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. MacDougall, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5234; (d) S. Krieck, P. Schü er, H. Gö ls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13937.
- [9] B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 121.
- [10] S.-C. Rosca, C. Dinoi, E. Caytan, V. Dorcet, M. Etienne, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 6505.
- [11] (a) M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **263**, 201 ; (b) P. B. Hitchcock, J. A. K. Howard, M. F. Lappert, W.-P. Leung, S. A. Mason, *Chem. Commun.*, 1990, 847; (c) R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4800; (d) S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, C. A. McGeary, J. D. Smith, *Chem. Commun.*, 1989, 273; (e) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Organometallics*, 1995, **14**, 3264; (f) T. Deschner, M. Klimpel, M. Tafipolsky, W. Scherer, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 7319; (g) J.-D. Leng, C. A. P. Goodwin, I. J. Vitorica-Yrezabal, D. P. Mills, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 12526; (h) C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 12763; (i) W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5602; (j) A. J. Boutland, D. Dange, A. Stasch, L. Maron, C. Jones, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 9239.
- [12] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.*, 1997, 1961.
- [13] (a) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1023; (b) David J. Liptrot, Philip P. Power, *Nat. Rev. Chem.*, 2017, **1**, 0004; (c) R.A. Andersen, R. Blom, J.M. Boncella, C.J. Burns, H.V. Volden, *Acta Chem. Scand.*, 1987, **A41**, 24; (d) R.A. Andersen, R. Blom, C.J. Burns, H.V. Volden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987; (e) R. Blom, K. Jr. Faegri, H.V. Volden, *Organometallics*, 1990, **9**, 373; (f) L. Wharton, R.A. Berg, W.J. Klemperer, *Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2023; (g) V.V. Kasparov, Y.S. Ezhov, N.G.J. Rambidi, *Struct. Chem.*, 1979, **20**, 260.
- [14] (a) Y. Sarazin, D. Roşca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron and J.-F. Carpentier, *Organometallics*, 2010, **29**, 6569; (b) Bo Liu, T. Roisnel, J.-P. Guegan, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6289; (c) I. V. Basalov, V. Dorcet, G. K. Fukin, J.-C. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 6033.
- [15] R. Pena-Alonso, G. Mariotto, C. Gervais, F. Babonneau, G. D. Soraru, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5694.

- [16] Y.-K. Han, J. Yoo, T. Yim, *Electrochim. Acta*, 2016, **215**, 455.
- [17] W. Liu, M. Pink, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8703.
- [18] (a) Q. Wang, L. Fu, X. Hu, Z. Zhang, Z. Xie, J., *Appl. Polym. Sci.*, 2006, **99**, 719; (b) W. Liu, M. Pink, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8703; (c) X. Li, D. Zhang, K. Xiang, G. Huang, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 32894.
- [19] (a) A.-F. Mingotaud, V. Heroguez, A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **560**, 109; (b) E. A. Makarova, S. Shimizu, A. Matsuda, E. A. Lukyanets, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, 2008, 2109; (c) L. A. Neville, T. R. Spalding, G. Ferguson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3598; (d) A.-F. Mingotaud, V. Heroguez, A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **560**, 109; (e) M. A. Beckett, M. P. Rugen-Hankey, K. S. Varma, *Polyhedron*, 2003, **22**, 3333.
- [20] M. A. Schiavon, N. A. Armelin, I. V. P. Yoshida, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **112**, 1047.
- [21] (a) M. A. Beckett, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. Owen, K. S. Varma, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **595**, 241; (b) M. Pascu, A. Ruggi, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 45; (c) B. J. Brisdon, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. J. Schofield, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **436**, 11; (d) M. A. Beckett, P. Owen, K. S. Varma, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **588**, 107.
- [22] (a) R. A. Metcalfe, D. I. Kreller, J. Tian, H. Kim, N. J. Taylor, J. F. Corrigan, S. Collins, *Organometallics*, 2002, **21**, 1719; (b) K. Thieme, S. C. Bourke, J. Zheng, M. J. MacLachlan, F. Zamanian, A. J. Lough, I. Manners, *Can. J. Chem.*, 2002, **80**, 1469; (c) Z. Zhao, A. N. Cammidge, M. J. Cook, *Chem. Commun.*, 2009, 7530; (d) C. H. VanDyke, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 747.
- [23] (a) I. Kijima, T. Yamamoto, Y. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 3193; (b) K. L. Furdala, A. G. Oliver, F. J. Hollander, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1140.
- [24] C. Kleeberg, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19060.
- [25] A. Yoshimura, M. Yoshinaga, H. Yamashita, M. Igarashi, S. Shimada, K. Sato, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5822.
- [26] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, P. Concepcion, H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 9998.
- [27] (a) B. Marciniak, J. Walkowiak, *Chem. Commun.*, 2008, **0**, 2695; (b) D. Frackowiak, J. Walkowiak, G. Hreczycho, B. Marciniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 3216; (c) B. Chatterjee, C. Gunanathan, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 2515.
- [28] M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6183.
- [29] J. Kazmierczak, K. Kucinski, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 2509.

- [30] S. Rubinsztajn, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2014, **2**, 1092.
- [31] (a) J. Kazmierczak, G. Hreczycho, *J. Catal.*, 2018, **367**, 95; (b) K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorg. Chim. Acta.*, 2019, **490**, 261.
- [32] C. Bellini, V. Dorcet, J-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 4564.
- [33] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 13445.
- [34] (a) C. Cheng, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11304; (b) N. Gandhamsetty, S. Joung, S. W. Park, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16780; (c) I. Buslov, J. Becouse, S. Mazza, M. Montandon-Clerc, X. Hu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, **54**, 14523; (d) A. A. Toutov, W. B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* 2015, **518**, 80–84. (e) T. J. Steiman, C. Uyeda, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 6104–6110. (g) F. Buch, S. Harder, *Organometallics*, 2007, **26**, 5132; (h) J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16782; (i) M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 4212; (j) C. Bellini, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 15733; (k) C. Bellini, C. Orione, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem.*, 2016, **55**, 3744.
- [35] M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 4212.
- [36] J. Burés, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 2028.
- [37] J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16782.
- [38] (a) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Organometallics*, 2011, **30**, 1493; (b) A. G. M. Barrett, C. Brinkmann, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. Hunt, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12906; (c) C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2193.
- [39] C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiou, S. Reid, *Organometallics*, 2012, **31**, 7287.
- [41] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 96.
- [42] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165.
- [43] P. Fristrup, M. Kreis, A. Palmelund, P.-O. Norrby, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5206.
- [44] I. S. Makarov, P. Fristrup, R. Madsen, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 15683.
- [45] C. Engelin, T. Jensen, S. Rodriguez-Rodriguez, P. Fristrup, *ACS. Catal.*, 2013, **3**, 294.
- [46] P. A. A. Ignacio de Leon, C. A. Contreras, N. E. Thornburg, A. B. Thompson, J. M. Notestein, *Appl. Catal. A Gen.*, 2016, **511**, 78.

Chapitre III : Complexes Baryum Silanolates: Synthèse et Application en Couplage Déshydrogénant

Une partie de ce chapitre apparait dans :

E. Le Coz, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, "Barium siloxides and catalysed formation of Si-O-Si' motifs", *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 13509.

Chapitre III : Complexes Baryum-Silanolates: Synthèse et Application en Couplage Déshydrogénant

Ce chapitre décrira la synthèse de complexes baryum-silanolates ainsi que leur caractérisation en solution et à l'état solide. Par la suite, nous présenterons dans une seconde partie le développement d'un nouveau système catalytique efficace pour le couplage déshydrogénant SiO-H/H-Si basé sur différents complexes de baryum permettant la synthèse de disiloxanes dissymétriques.

3.1 Synthèse de complexes-baryum silanolates

3.1.1 Introduction

Dans le chapitre II, nous avons pu voir qu'il était possible de modifier les propriétés des ligands alcoolates en changeant la nature de l'atome en position α de l'oxygène. En effet, en changeant l'atome de carbone par un atome de bore, en utilisant des ligands borylates, nous avons démontré la possibilité de limiter la formation d'espèces de forte nucléarité ou d'agrégats dans le cas du baryum. Cependant, ce type de modification ne se cantonne pas seulement aux borylates. L'utilisation de ligands silanolates, portant un atome de silicium en α de l'oxygène, a aussi été mise en lumière depuis plusieurs dizaines d'années. Ces ligands ont été utilisés pour la synthèse de nombreux complexes de métaux de transition^[1] tels que $[(\text{silox})_2\text{R}_2\text{W}=\text{O}]$ (**I**, Figure 3.1) (silox = OSi^tBu₃, R = Cl, Me, Et, ⁿPr, ⁿBu), ^[1a] $[(\text{OPy})_2\text{Ti}(\text{OSiR}_3)_2]$ (**II**) (OPy = 2-pyridylcarbinol, R = Ph, O^tBu)^[1b] ou $[\text{Cr}(\mu_2\text{-OSi}^t\text{Bu}_3)(\text{OSi}^t\text{Bu}_3)_2]$ ^[1c] (**III**) mais aussi de métaux du groupe principal^[2-4] avec par exemple les complexes $[\text{Mg}(\mu_2\text{-OSiPh}_3)(\text{OSiPh}_3)\cdot\text{thf}]_2$ ^[2e] (**IV**) ou $[\text{C}_4\text{H}_2\text{N}\{2,5\text{-(CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_2]$ (**V**).^[2i]

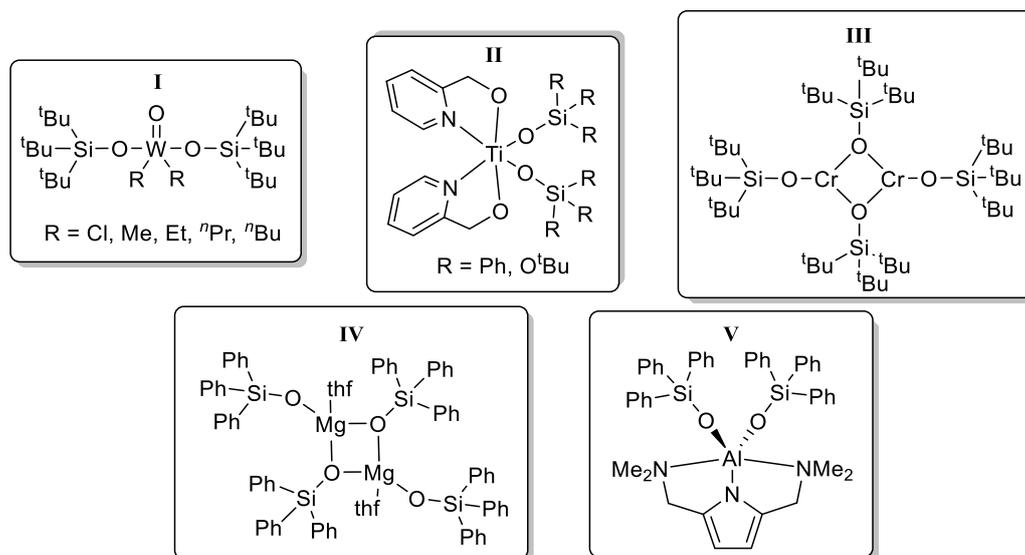


Figure 3.1. Exemples de complexes silanolates basés sur de métaux de transition et du groupe principal.

Ces ligands silanolates ont notamment été étudiés pour les différentes propriétés apportées par la présence singulière de l'atome de silicium. En effet, la présence de ce dernier offre une stabilisation électronique par hyperconjugaison $\pi-\sigma^*_{\text{Si-R}}$ permettant de considérer ces ligands comme des équivalents d'alcoolates pauvres en électrons (Figure 3.2). Cette stabilisation a pour effet de diminuer la densité électronique des orbitales π de l'oxygène, diminuant fortement le caractère donneur (et donc coordinant / pontant) de ces ligands. De plus, la grande différence de rayon atomique entre le carbone ($r_{\text{C}} = 0.70 \text{ \AA}$) et le silicium ($r_{\text{Si}} = 1.10 \text{ \AA}$) confère aux silanolates un encombrement supérieur aux alcoolates, ainsi que la possibilité d'utiliser des substituants plus volumineux pour une meilleure stabilisation stérique (Figure 3.2). Pour finir, la liaison Si–O de ces ligands a démontré une meilleure stabilité face au clivage radicalaire ou cationique en comparaison d'une liaison C–O limitant de ce fait la formation d'oxoclusters ($[\text{M}]=\text{O}$) très fréquente pour les métaux oxophiles.

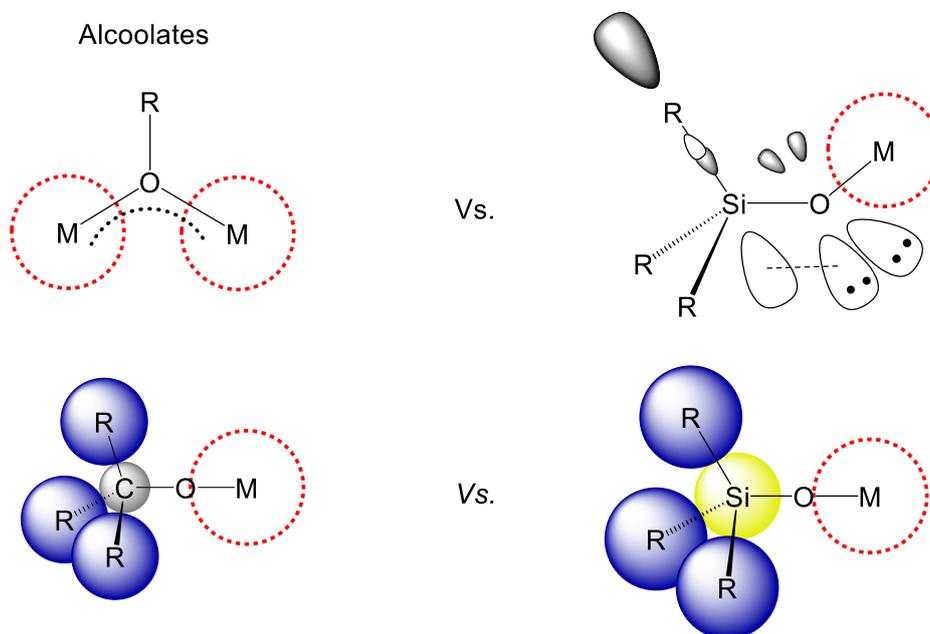


Figure 3.2. Représentation schématique des différences électroniques et stériques entre alcoolates et silanolates.

Ces caractéristiques font des silanolates de bons candidats pour la synthèse de complexes moléculaires d'alcalino-terreux et plus spécialement de baryum fortement sujet à la formation d'espèces polynucléaire mal définies. En effet, ces ligands ont déjà démontré leur efficacité pour la synthèse de complexes mono- et dimériques^[3] de baryum comme les complexes $[\text{Ba}(\text{OSiPh}_3)_2(15\text{-crown-5}).\text{thf}]$ (VI, Figure 3.3), $[\text{Ba}(\text{OSiPh}_3)_2(18\text{-crown-6})]$, $[\text{Ba}_2(\text{OSi}^i\text{Bu}_3)_4.\text{thf}]$ (VII), $[\text{Ba}(\mu_2\text{-OSi}^i\text{Bu})_2\{(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (VII) ainsi que de plus gros agrégats^[4] tels que $[\text{Ba}_3(\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_3(\text{tetraglyme})_2]$ et $[\text{Ba}_3(\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_3(\text{hmpa})_5(\text{H}_2\text{O})]$. Cependant, malgré un nombre de complexes baryum silanolates non négligeable déjà présents dans la littérature, il n'existe pas à l'heure actuelle de complexes de ce type non supportés ainsi que de complexes possédant des nombres de coordination inférieur à 4. Suite à cette observation, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes silanolates de baryum de basse coordinance.

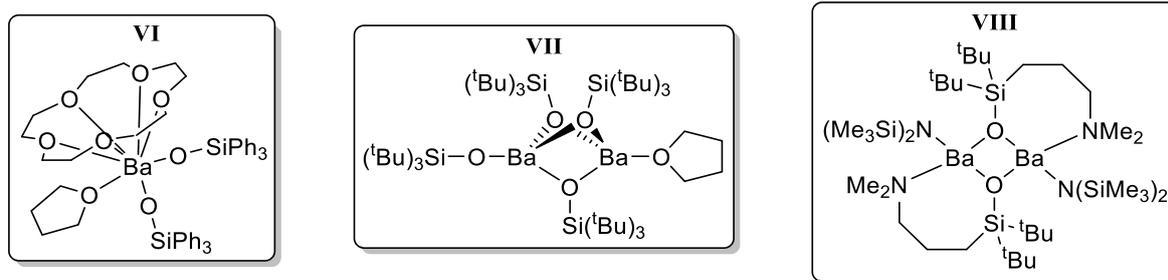


Figure 3.3. Exemples de complexes baryum-silanolates.

3.1.2 Synthèse de proligands silanols

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au silanol $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**). Tout comme dans le chapitre précédent, le choix de ce ligand a été motivé par un besoin de substituants volumineux, afin d'éviter la formation de siloxanes $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ par déshydratation,^[5] mais aussi pour des raisons de solubilité. De plus, avec la présence des nombreux groupements SiMe_3 , nous avons la possibilité de synthétiser des espèces de basse coordinance pouvant être stabilisées par des interactions secondaires $\text{M} \cdots \text{H-C}$.

Les premières tentatives de synthèse du silanol **F** ont été réalisées par oxydation directe du silane $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (commercial) en présence d'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA) dans le thf. Cependant, cette réaction s'est montrée peu sélective avec la formation de plusieurs produits d'oxydation ($\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$, $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ et $(\text{HO})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)$) provenant de l'action de l'agent oxydant sur les liaisons Si-Si. En effet, contrairement à des silanes classiques HSiR_3 ($\text{R} =$ alkyle ou aryle) portant des liaisons Si-C (435 kJ/mol),^[6] le silane $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ possède des liaisons Si-Si plus faibles (326.8 kJ/mol)^[6] et plus réactives.^[5] Suite à cette observation, nous nous sommes orientés vers un protocole en deux étapes récemment publié.^[7]

Le silanol **F** a donc pu être obtenu sous la forme d'une huile incolore à partir du silane $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ en deux étapes (Schéma 3.1). La première étape permet la chloration du silane $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ à l'aide de chloroforme offrant $\text{ClSi}(\text{SiMe}_3)_3$ sous la forme d'une huile jaune pâle avec un rendement de 98%. La seconde étape correspond à une simple hydrolyse du chlorosilane précédemment obtenu en présence de triéthylamine (aucune hydrolyse n'a été constatée en l'absence de triéthylamine), avec un rendement de 94%. Ce protocole en deux étapes présente une bonne sélectivité contrairement à l'oxydation directe du silane $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ en **F**.

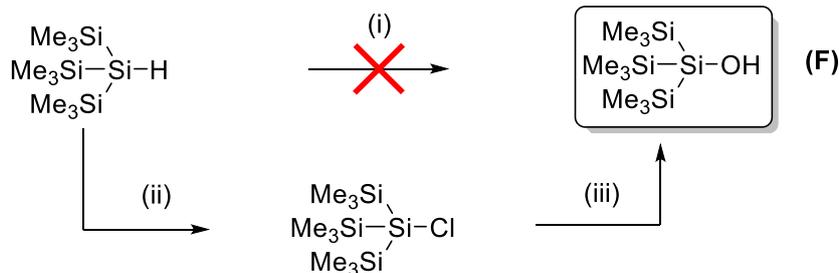


Schéma 3.1. Synthèse du silanol **F**. Conditions réactionnelles: (i) m-CPBA, thf, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (ii) CCl_4 , CHCl_3 , reflux, 12 h, 98 %; (iii) éther de pétrole, NEt_3 , H_2O , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h, 94 %.

3.1.3 Synthèse et caractérisation de complexes silanolates

3.1.3.1 $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}.\text{thf}]$ (**6**)

La réaction d'aminolyse entre $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2.\text{thf}_2]$ (**BaN'**₂.thf₂) et deux équivalents du silanol **F** donne accès au complexe $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}.\text{thf}]$ (**6**) avec un rendement de 76% (Schéma 3.2). Après recristallisation, le produit a été obtenu sous la forme de cristaux incolores fortement solubles dans les solvants organiques classiques. Comme expliqué ci-dessous, le complexe **6** ne possède qu'une seule molécule de thf pour deux baryums. Le spectre RMN ¹H de ce composé confirme la présence de cette molécule de thf pour quatre silanolates ainsi qu'un maintien de sa coordination en solution ($\delta_{\text{1H}} = 3.40$ et 1.30 ppm). La RMN ²⁹Si du composé, quant à elle, nous montre un blindage important pour les deux types de silicium présents sur le ligand ($\delta_{\text{29Si}} = -19.35$ et -28.20 ppm) comparé au silanol **F** ($\delta_{\text{29Si}} = -1.13$ et -13.23 ppm).

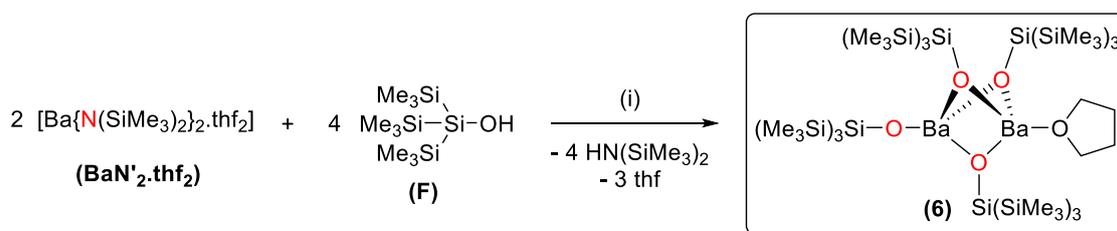


Schéma 3.2. Synthèse du complexe $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}.\text{thf}]$ (**6**). Conditions réactionnelles: (i) éther de pétrole, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h, 76%.

La structure de **6** a été obtenue par DRX à partir de monocristaux préparés dans l'éther de pétrole à $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 3.4). Malheureusement, malgré un jeu de données de bonne qualité, un désordre important situé au niveau des groupements SiMe_3 ne nous permet pas de discuter des angles et distances avec précision mais seulement de la structure générale du complexe. Cette structure nous montre la présence d'un complexe dimérique de baryum possédant un cœur Ba_2O_3 ponté par trois silanolates avec un silanolate terminal sur l'un des baryums et une molécule de thf coordonnée sur l'autre. Dans ce complexe chaque baryum présente un environnement tétracoordiné avec une structure similaire au complexe $[\text{Ba}_2(\text{OSi}^i\text{Bu}_3)_4.\text{thf}]$ décrit par Caulton.^[2a]

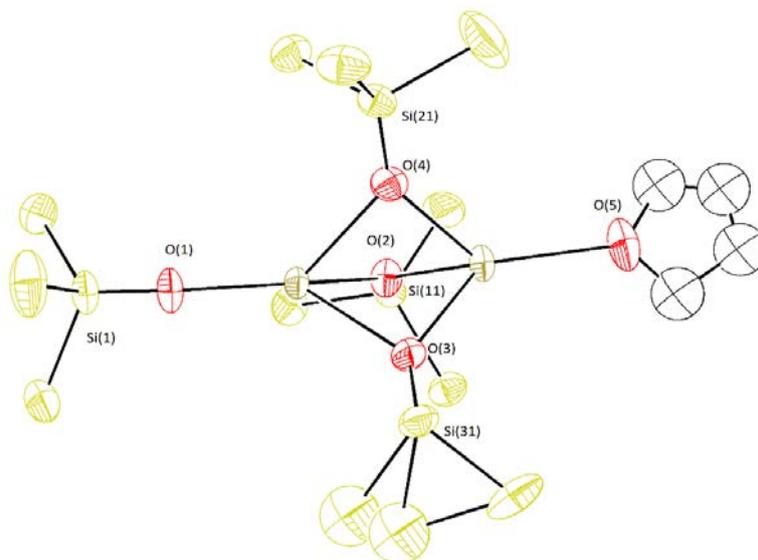


Figure 3.4. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3-OSi(SiMe_3)_3].thf$ (**6**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les groupements CH_3 ont été éliminés pour plus de clarté.

3.1.3.2 $[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}]$ (**7**)

La réaction du dimère $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ (**BaN'**₂) avec quatre équivalents de silanol **F** dans l'éther de pétrole a conduit à la formation du dimère $[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3-OSi(SiMe_3)_3]$ (**7**) avec un rendement de 62% après recristallisation dans l'éther de pétrole (Schéma 3.3). Ce complexe possède une forte solubilité dans les solvants organiques classiques. La RMN de ce complexe montre clairement la présence d'un seul type de CH_3 avec une seule résonance en RMN 1H et ^{13}C ($\delta_{1H} = 0.35$ ppm et $\delta_{13C} = 1.76$ ppm, $^1J_{Si-C} = 41$ Hz). La RMN ^{29}Si quant à elle montre un comportement similaire à **6** avec un blindage important des deux résonances du silanolate ($\delta_{29Si} = -19.37$ et -27.02 ppm) par rapport au silanol.

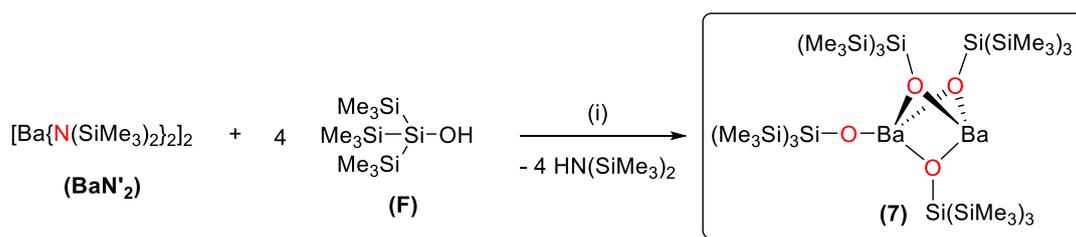


Schéma 3.3. Synthèse du complexe $[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}]$ (**7**). Conditions réactionnelles: (i) éther de pétrole, 25 °C, 2 h, 62%.

La structure de $[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}]$ (**7**) montre la présence de quatre complexes dimériques dans la maille élémentaire, dont une seule sera décrite ici (Figure 3.5). Le complexe **7** présente une structure similaire à celle de son homologue **6** à l'exception de l'absence de thf coordonné. De ce fait, les deux baryums possèdent un environnement très différent : l'un tétracoordiné avec trois ligands pontants ainsi qu'un terminal, et l'autre est formellement tricoordiné. Cette différence

d'environnement autour des deux atomes baryums affecte aussi leur géométrie. Le baryum Ba1 tricoordiné possède une géométrie pyramidale trigonale peu fréquente dans le cas du baryum. Le baryum Ba2 quant à lui, présente une géométrie tétraédrique déformée ($\tau_4 = 0.56$).^[8] La géométrie autour du baryum Ba1 met néanmoins en évidence l'existence d'interactions agostiques $Ba \cdots H_3C$ intramoléculaires avec les hydrogènes H4a et H20B avec des distances de 2.7447(6) Å et 2.7859(9) Å respectivement ainsi qu'intermoléculaire avec le H30cⁱ avec une distance $Ba1-H30c^i = 2.8762(6)$ Å (Annexe 7.3). Cette dernière permet la formation d'un polymère de coordination linéaire à l'état solide, et indique que le nombre de coordination effectif de Ba1 est supérieur à 3. La formation d'un tel polymère n'a cependant pas pu être mise en évidence en solution par spectroscopie RMN. Les distances interatomiques Ba–O semblent aussi être impactées par le nombre de coordination de chaque baryum. En effet, les distances $Ba1-O_{pontant}$ (2.477(8)-2.509(8) Å) sont significativement plus courtes que les distances $Ba2-O_{pontant}$ (2.612(8)-2.719(7) Å). Le ligand terminal montre une distance $Ba2-O_{terminal}$ plus faible (2.414(7) Å) ainsi qu'un angle Si13–O4–Ba2 de 173.50(5) ° presque linéaire.

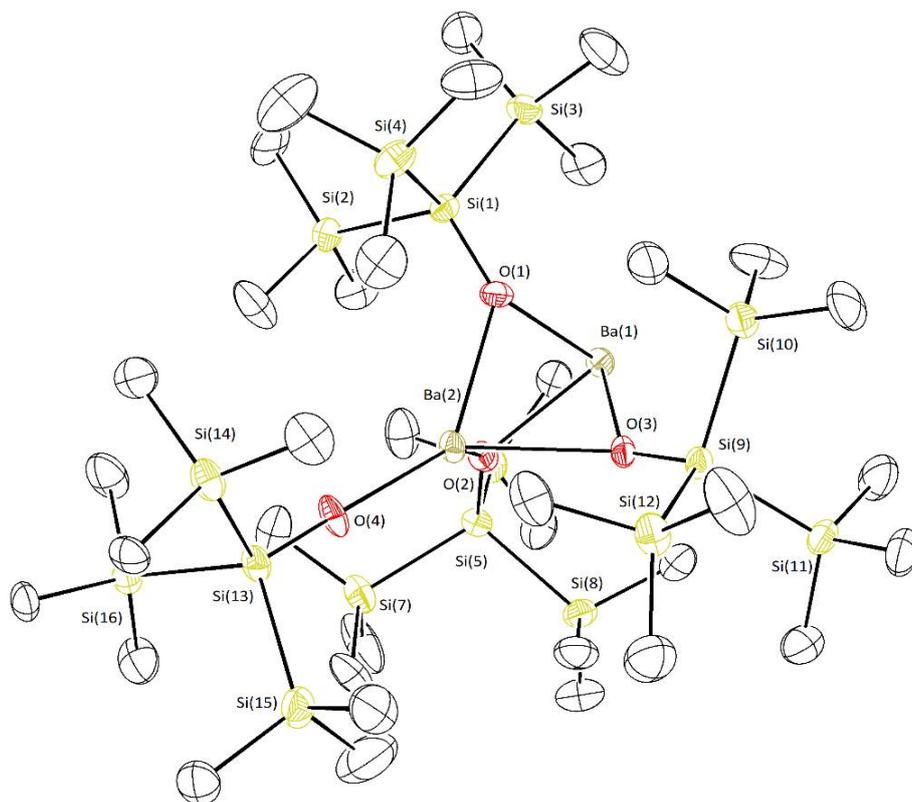


Figure 3.5. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}]$ (7) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : $Ba1-O3 = 2.477(8)$, $Ba1-O1 = 2.509(8)$, $Ba1-O2 = 2.514(7)$, $Ba2-O4 = 2.414(7)$, $Ba2-O2 = 2.612(8)$, $Ba2-O1 = 2.673(7)$, $Ba2-O3 = 2.719(7)$; $O3-Ba1-O1 = 82.00(2)$, $O3-Ba1-O2 = 79.00(2)$, $O1-Ba1-O2 = 78.80(2)$, $O4-Ba2-O2 = 125.80(3)$, $O4-Ba2-O1 = 138.30(3)$, $O2-Ba2-O1 = 74.20(2)$, $O4-Ba2-O3 = 142.10(3)$, $O2-Ba2-O3 = 73.10(2)$, $O1-Ba2-O3 = 74.70(2)$, $Si13-O4-Ba2 = 173.50(5)$.

L'arrangement structural du dimère $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**7**) possédant trois ligands pontants et un terminal est peu fréquent dans le cas des métaux alcalino-terreux^[9] avec des exemples tels que $[\text{Ae}_2\{\mu_2\text{-O}(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)_2\}_3\{\text{O}(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)_2\}]$ ($\text{Ae} = \text{Sr}, \text{Ba}$)^[9f] ou $[\text{Ae}_2\{\mu_2\text{-OSiPh}_3\}_3\{\text{OSiPh}_3\} \cdot (\text{NH}_3)_n]$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, n = 4; \text{Ae} = \text{Sr}, n = 4$).^[9b-9d] L'absence de base de Lewis laissant le baryum Ba1 fortement exposé contrairement à **6** est surprenante et pourrait être problématique pour la stabilité du complexe. C'est pourquoi, ce complexe a été analysé par calculs DFT (en collaboration avec le Dr. Samia Kahlal et le Prof. Jean-Yves Saillard) afin de déterminer le caractère électrophile du baryum Ba1 et son influence sur la stabilité de **7** en comparaison au complexe (hypothétique) symétrique $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (**7'**) (Figure 3.8). La structure optimisée de **7** montre une excellente correspondance avec la structure expérimentale à l'exception des distances $\text{Ba} \cdots \text{H}_3\text{C}$ (seulement une est inférieure à 3.10 Å). La faible coordinance des atomes de baryum Ba1 et Ba2 est en accord avec les charges NAO (« natural atomic orbitals ») calculées de +1.88 et +1.87 respectivement, mais aussi avec l'écart HOMO-LUMO non-négligeable de 4.28 eV pour ce complexe. De plus, comme nous pouvions l'attendre, la LUMO de ce composé est située sur le baryum Ba1 faiblement coordonné et très accessible sous la forme d'une hybride sp^3 (Figure 3.6). Cette orbitale est à l'origine de l'interaction du baryum Ba1 et de la molécule de thf dans le complexe **6** avec une énergie de liaison de 19.1 kcal·mol⁻¹. Cette forte énergie de liaison démontre le fort caractère électrophile de l'atome Ba1.

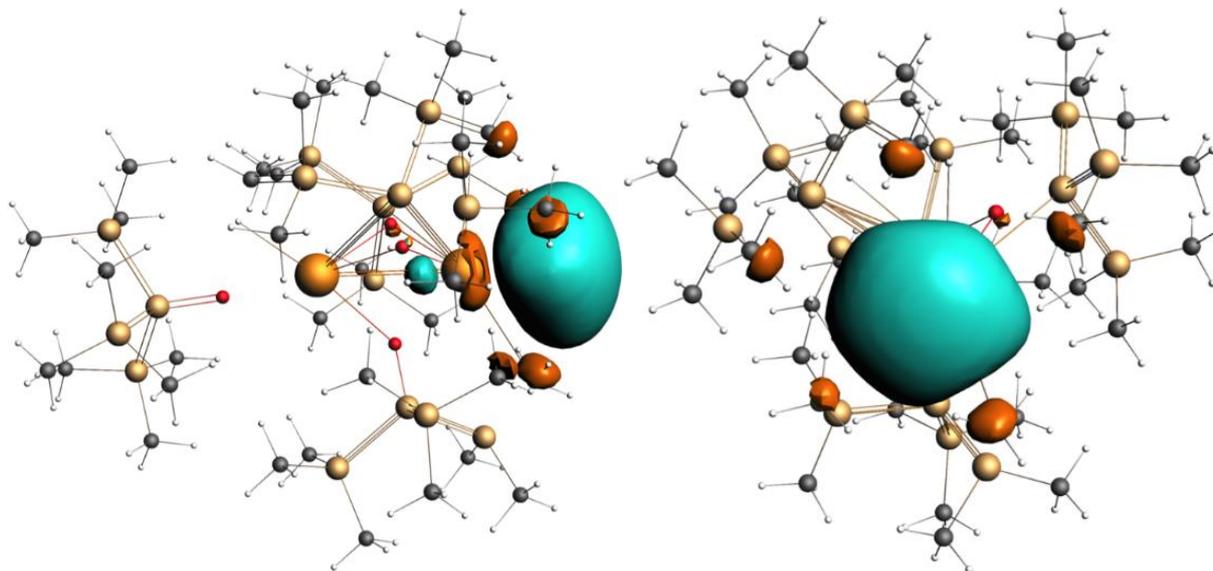


Figure 3.6. Représentation de la LUMO du complexe $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**7**).

La nature électrophile de Ba1 a aussi pu être démontrée en calculant le potentiel électrostatique $V(r)$ de **7** à l'aide de l'équation (**Eq 1**). Les résultats obtenus par cette équation permettent de modéliser une représentation du potentiel électrostatique $V(r)$ (en unité atomique) (Figure 3.7). Dans ce modèle, la zone bleu concentrée sur l'atome de baryum tricoordonné Ba1 représente un potentiel électrostatique fortement positif indiquant un caractère électrophile important.

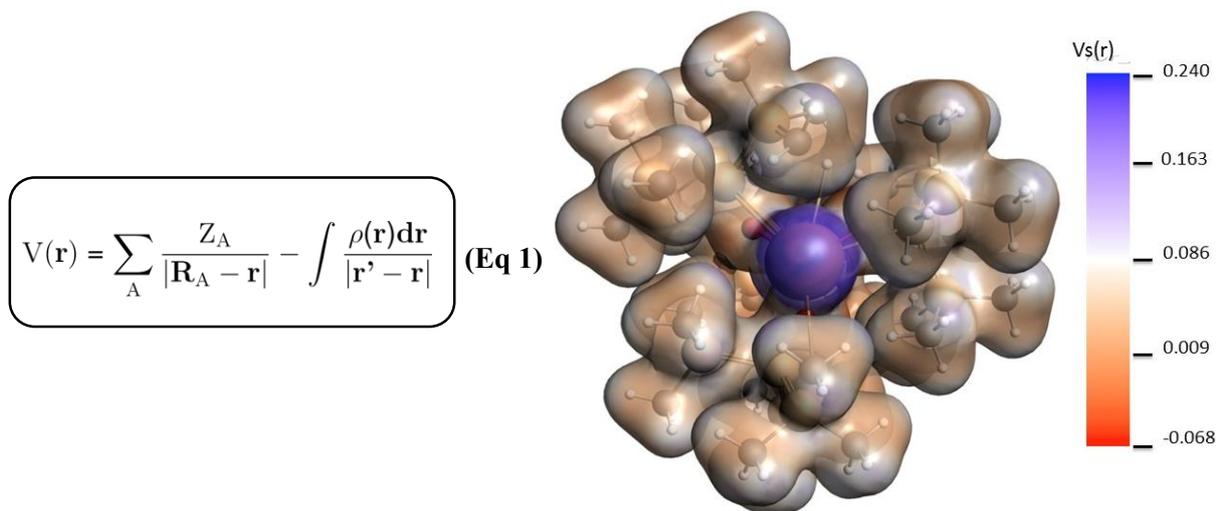


Figure 3.7. Représentation du potentiel électrostatique $V(r)$ du complexe $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (7).

En parallèle, l'isomère symétrique $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (7') a été modélisé afin de comparer la stabilité des deux arrangements structuraux. Les résultats montrent que le complexe symétrique 7' ponté par seulement deux silanolates est moins stable d'environ $13.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ce qui constitue un écart considérable (Figure 3.8). Ces résultats nous permettent de conclure que même en présence de cet atome de baryum Ba1 fortement exposé et possédant un caractère électrophile important, l'arrangement structural de 7 est plus stable que sont isomère 7'.

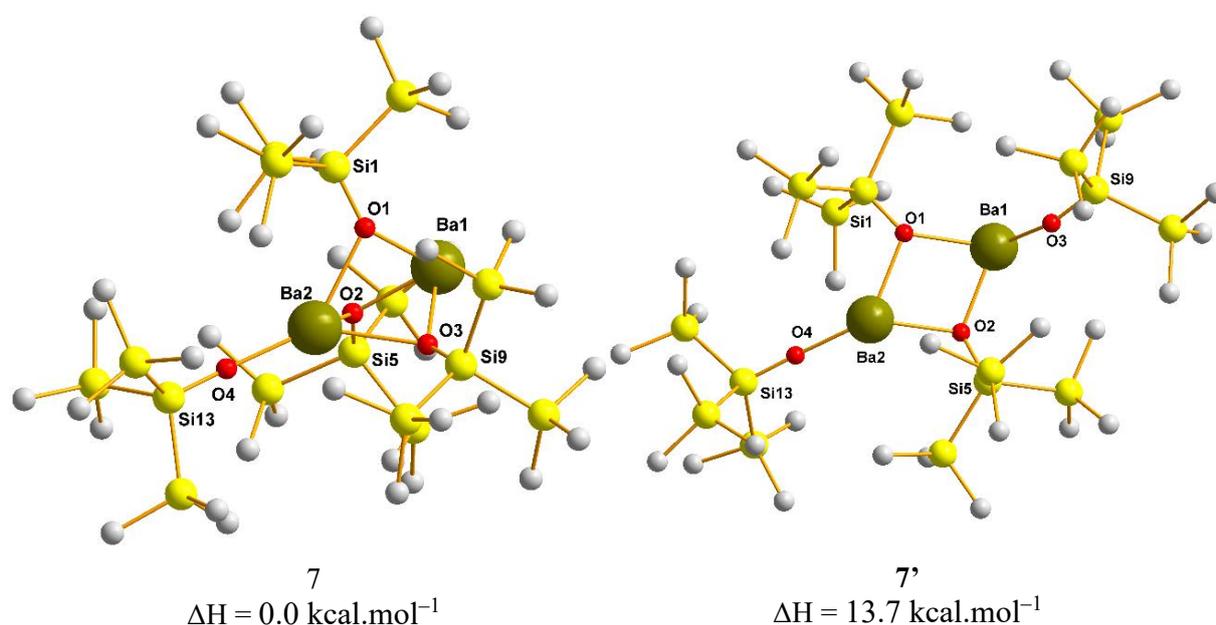


Figure 3.8. Différences d'énergie (ΔH en kcal.mol^{-1}) entre les complexes $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (7) et $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (7') calculées par DFT.

3.1.3.3 $[Ba\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ (**8**)

Le complexe hétéroleptique $[Ba\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ (**8**) a été synthétisé dans les mêmes conditions réactionnelles que celles précédemment utilisées pour **7** (éther de pétrole, 25 °C, 2 h) en présence d'un équivalent du précurseur dimérique BaN'_2 et de deux équivalents de **F**. Ce complexe, obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 76%, présente une bonne solubilité dans les solvants organiques classiques à l'exception des hydrocarbures aliphatiques dans lesquelles il semble moins soluble que les complexes homoleptiques **6** et **7** (Schéma 3.4).

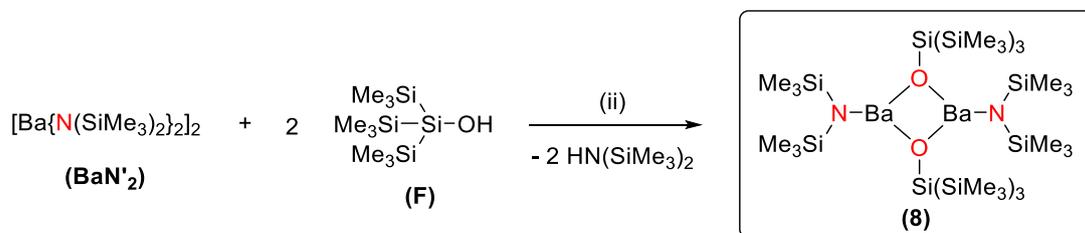


Schéma 3.4. Synthèse du complexe $[Ba\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ (**8**). Conditions réactionnelles: (i) éther de pétrole, 25 °C, 2 h, 76%.

De façon surprenante, la RMN du composé **8** montre la présence de trois résonances dans les spectres 1H (Figure 3.9) et ^{13}C , contrairement aux deux attendus, ainsi que cinq signaux pour le spectre ^{29}Si . Ceci suggère la présence de deux équivalents du fragment $\{N(SiMe_3)_2\}^-$ possédant un environnement chimique similaire ($\delta_{1H} = 0.27$ ppm) ainsi que deux fragments $\{OSi(SiMe_3)_3\}^-$ possédant quant à eux un environnement différent ($\delta_{1H} = 0.36$ et 0.32 ppm). Ce phénomène nous laisse penser que le complexe possède en solution une structure polynucléaire. Une structure dimérique similaire à celle obtenue à l'état solide peut être envisagée.

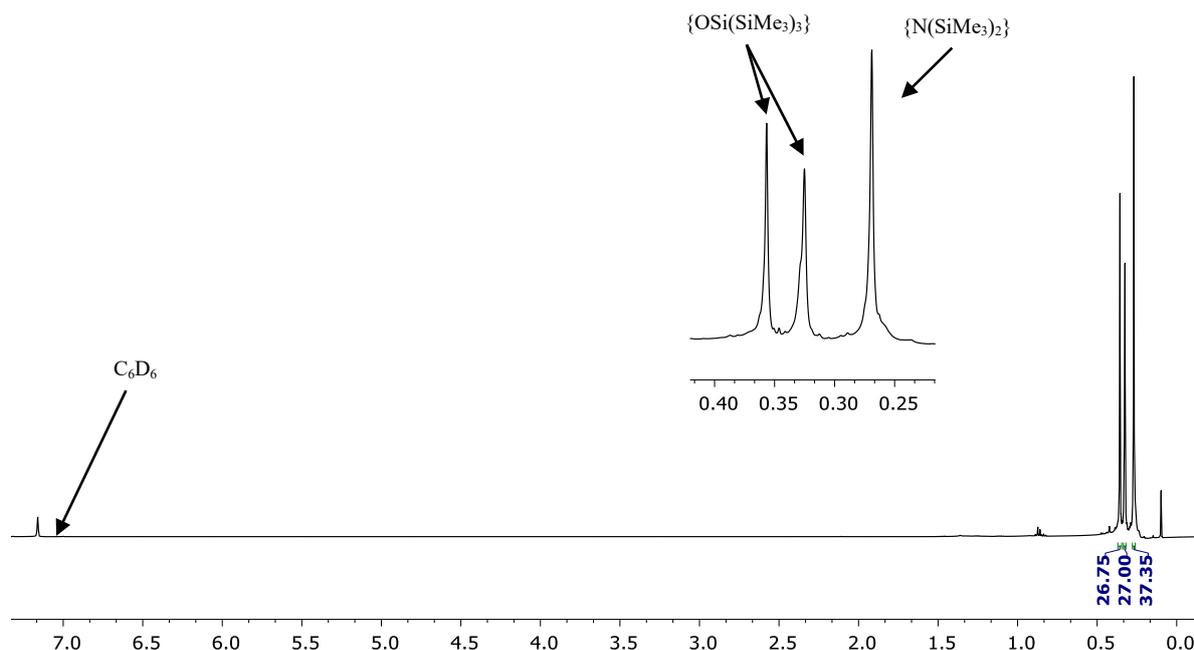


Figure 3.9. Spectre RMN 1H (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz) du complexe $[Ba\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ (**8**).

La structure DRX de $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**8**) a été obtenue à partir d'un monocristal incolore préparé dans l'éther de pétrole à $-43\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 3.10). Le complexe **8** montre une structure dimérique non centro-symétrique qui va dans le sens des informations obtenues par RMN. Le dimère observé est composé d'un cœur rhomboïdal Ba_2O_2 formé par deux silanolates pontants ainsi que deux amidures terminaux. Cet édifice nous montre une capacité pontante supérieure du silanol par rapport à l'amidure $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$. Chacun des atomes de baryums inéquivalents du complexe **8** présente un environnement tricoordiné possédant une géométrie trigonale pyramidale ($\Sigma_\theta(\text{Ba}1) = 312.2^\circ$ et $\Sigma_\theta(\text{Ba}2) = 312.5^\circ$). Les distances interatomiques $\text{Ba}1\text{-O}_{\text{silanolate}}$ et $\text{Ba}2\text{-O}_{\text{silanolate}}$ comprises entre $2.549(5)\text{ \AA}$ et $2.612(5)\text{ \AA}$ sont en accord avec les valeurs observées dans le complexe **7**. Les distances $\text{Ba}1\text{-N}1$ et $\text{Ba}2\text{-N}2$ ($2.600(7)\text{ \AA}$ et $2.607(6)\text{ \AA}$) sont légèrement plus longues que celles observées dans $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ ($2.576(3)\text{ \AA}$),^[10] le seul exemple décrit de baryum tricoordiné possédant un groupement $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$. Cette légère augmentation de la distance Ba-N accompagnée d'une forte déviation par rapport au plan Ba_2O_2 démontrent le fort encombrement stérique induit par le ligand $\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}^-$ dans **8**.

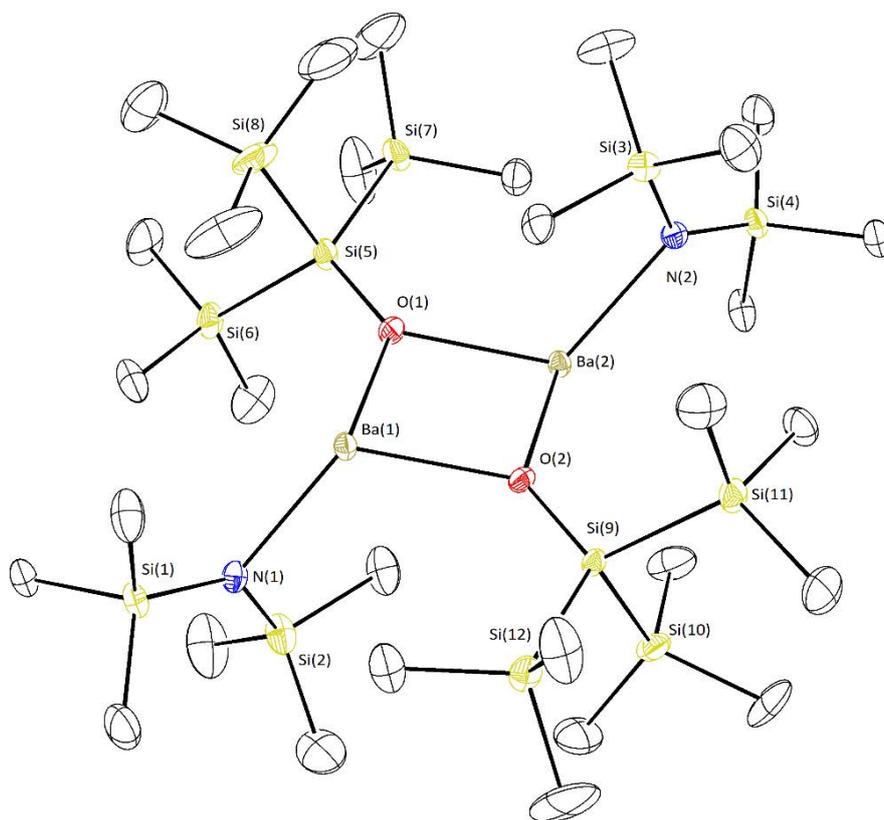


Figure 3.10. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**8**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (\AA) et angles ($^\circ$) sélectionnés : $\text{Ba}1\text{-O}2 = 2.557(5)$, $\text{Ba}1\text{-N}1 = 2.600(7)$, $\text{Ba}1\text{-O}1 = 2.610(5)$, $\text{Ba}2\text{-O}1 = 2.549(5)$, $\text{Ba}2\text{-N}2 = 2.607(6)$, $\text{Ba}2\text{-O}2 = 2.612(5)$, $\text{O}2\text{-Ba}1\text{-N}1 = 116.76(19)$, $\text{O}2\text{-Ba}1\text{-O}1 = 80.42(15)$, $\text{N}1\text{-Ba}1\text{-O}1 = 114.93(19)$, $\text{O}1\text{-Ba}2\text{-N}2 = 117.18(19)$, $\text{O}1\text{-Ba}2\text{-O}2 = 80.52(16)$, $\text{N}2\text{-Ba}2\text{-O}2 = 114.85(18)$.

3.2 Synthèse de siloxanes dissymétriques par couplage catalytique déshydrogénant

3.2.1. Introduction

Depuis maintenant plusieurs dizaines d'années, un intérêt grandissant se fait ressentir pour la synthèse de siloxanes (silicones) pour leurs propriétés et leurs applications. En effet, les siloxanes possèdent un certain nombre d'excellentes propriétés, notamment une stabilité thermique élevée, une stabilité et une transparence à la lumière, une perméabilité au gaz élevée, des propriétés d'isolation électrique et une constance des propriétés sur une large plage de températures.^[11] Par conséquent, les siloxanes sont utilisés en tant que matériaux dans une large gamme d'applications dans les secteurs industriels et de la grande consommation. Pour le développement de matériaux à base de siloxanes de hautes performances, un contrôle structural précis des oligo- et polysiloxanes est indispensable. Cependant, les méthodes classiques de synthèse pour ce type de composés mènent généralement à la formation de mélanges complexes avec une absence de contrôle sur la masse molaire des polysiloxanes produits. Les voies de synthèse classiques de siloxanes sont basées sur des réactions de condensation à partir de silanols^[12,13] en présence d'halosilanes, alkoxy-silanes ou par auto-condensation mais aussi à partir d'alkoxy-silanes^[12,13] en présence d'eau (Figure 3.11).

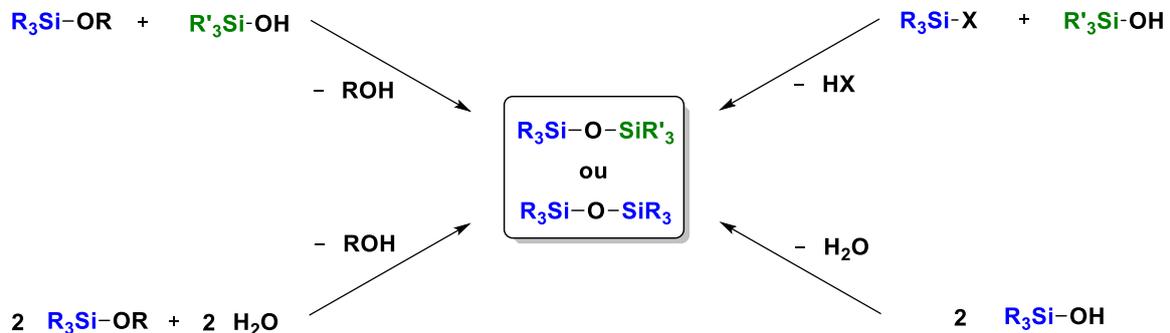


Figure 3.11. Formation de siloxanes par réactions de condensation.

Face à ce problème, l'utilisation de disiloxanes fonctionnalisés comme précurseurs pour la formation d'oligo- et polysiloxanes bien définis représente une alternative prometteuse aux méthodes de condensation présentées ci-dessus. C'est pourquoi différents systèmes catalytiques pour la synthèse contrôlée de disiloxanes ont vu le jour, notamment : les catalyseurs organométalliques,^[14-16] les catalyseurs organiques^[17] ou encore des systèmes de membranes (Figure 3.12).^[18] Ces systèmes catalytiques permettent la synthèse de deux types de siloxanes distincts, symétriques Si-O-Si (Figure 3.12, haut) et dissymétriques Si-O-Si' (Figure 3.12, bas).

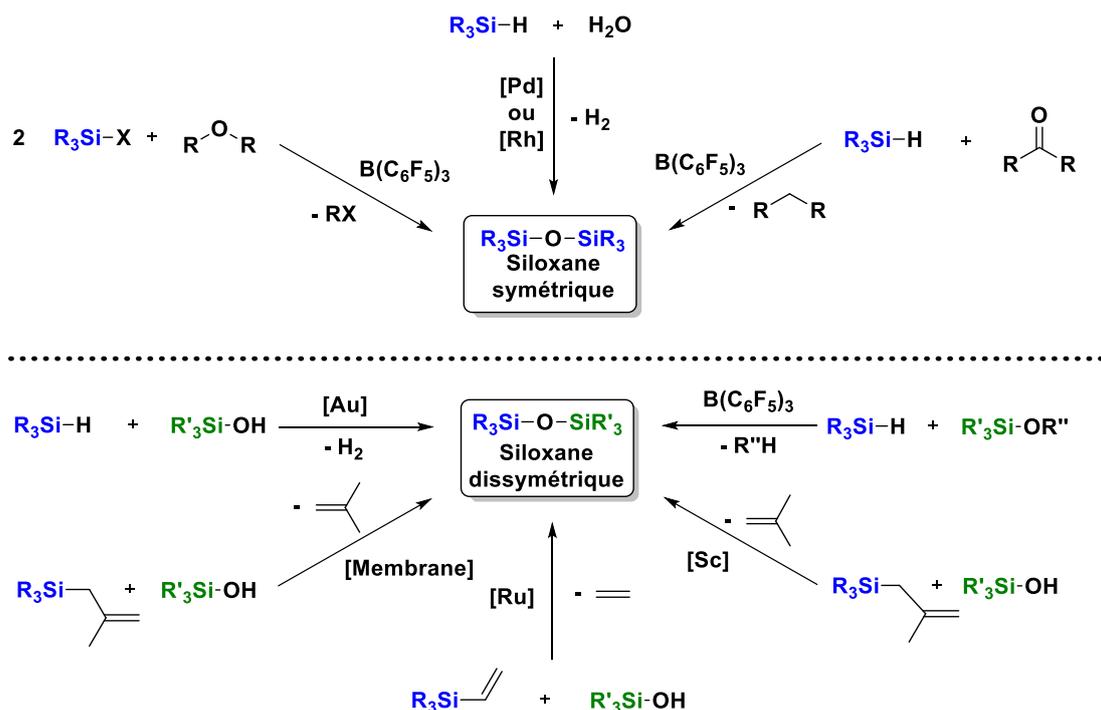


Figure 3.12. Différentes méthodes catalytiques pour la synthèse de siloxanes.

La formation de siloxanes dissymétriques Si-O-Si' représente un intérêt synthétique important pouvant donc potentiellement conduire à un grand nombre d'applications. Elle représente toutefois un défi. En effet, elle est généralement affectée par des problèmes de sélectivité avec notamment la formation : de siloxanes symétriques Si-O-Si ou de mélanges complexes lors de l'utilisation de substrats di- ou trifonctionnels.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de métaux alcalino-terreux pour la synthèse de siloxanes dissymétriques par couplage catalytique déshydrogénant SiO-H/H-Si. Comme lors de la synthèse de borasiloxanes, le couplage déshydrogénant a été choisi pour son aspect économique en atomes (H_2 étant le seul sous-produit de réaction) mais aussi pour l'efficacité des métaux alcalino-terreux démontrée jusque-là dans ce type de catalyse. Par exemple, ils ont déjà démontré de très intéressantes efficacité et chimiosélectivité (lors de l'utilisation de substrats di- ou trifonctionnels) dans les déshydrocouplages N-H/H-Si pour produire des silazanes.^[19]

Il est à noter qu'au moment de ces travaux, peu de systèmes catalytiques permettent la formation de siloxanes dissymétriques sélectives par couplage déshydrogénant.^[14a-c] De plus, aucun système catalytique basé sur des métaux alcalino-terreux n'avait préalablement été décrit pour des déshydrocouplages SiO-H/H-Si. Nous décrivons ici le développement d'un nouveau système catalytique efficace pour la synthèse de siloxanes par couplage déshydrogénant SiO-H/H-Si basé sur les métaux alcalino-terreux larges, et plus spécifiquement le baryum. Suite à l'optimisation du système catalytique et optimisation des conditions expérimentales, une étude cinétique préliminaire nous a permis d'émettre des hypothèses quant au mécanisme réactionnel impliqué lors de cette transformation.

3.2.2. Etude expérimentale du système catalytique pour le couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si

3.2.2.1 Etude de l'influence de la nature du précatalyseur sur la réactivité

Comme pour l'étude menée dans le chapitre II, une gamme de précatalyseurs a été testée afin de déterminer l'influence de leur nature sur la réactivité. Les paramètres qui ont été étudiés sont : l'influence de la nature du centre métallique, des ligands présents sur le précatalyseur et notamment l'influence de la présence ou non de thf. Pour cela, différents précatalyseurs ont été utilisés dans une réaction de couplage déshydrogénant modèle entre $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et les silanes PhSiH_3 et Ph_2SiH_2 dans le C_6D_6 (Schéma 3.5).

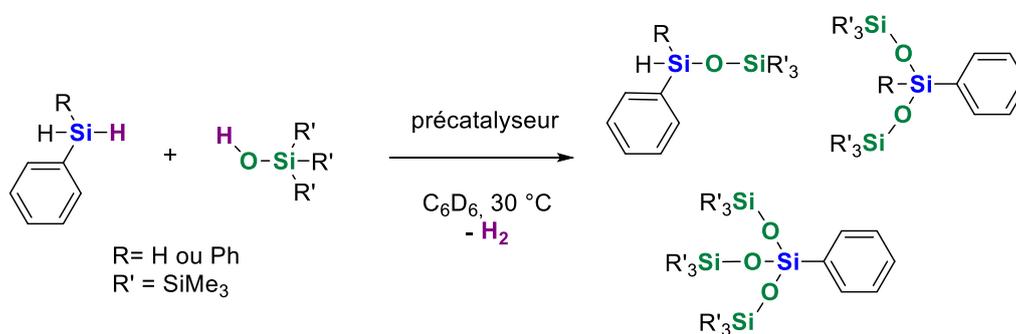


Schéma 3.5. Réaction modèle pour l'étude du couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si.

Les différents précatalyseurs d'alcalino-terreux homoleptiques mais aussi hétéroleptiques utilisés sont représentés en Figure 3.13.

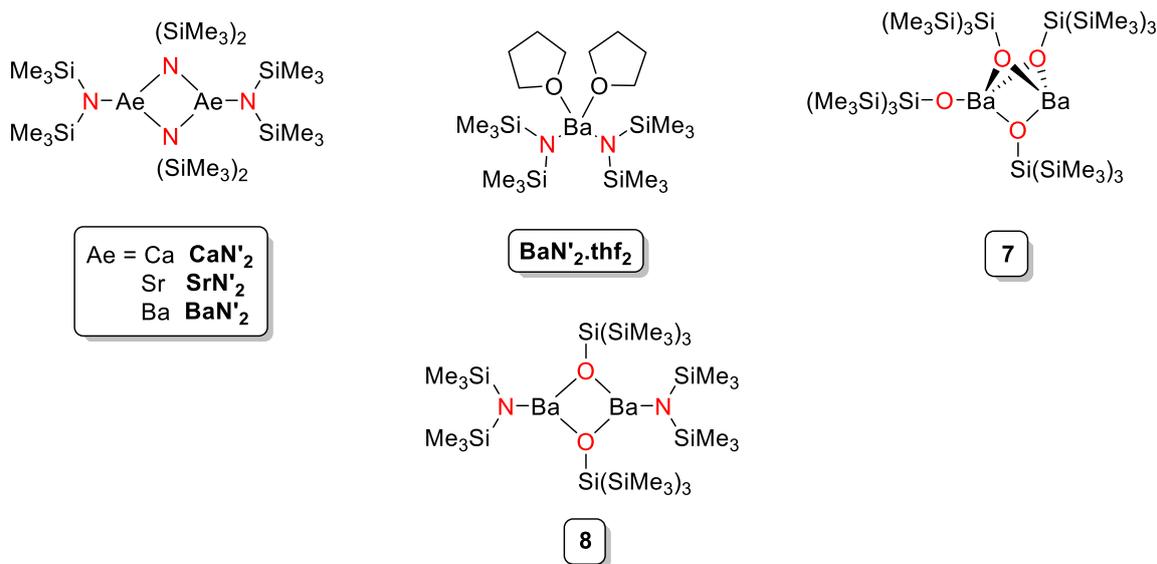


Figure 3.13. Complexes d'alcalino-terreux utilisés comme précatalyseurs pour le couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si.

Pour commencer, l'influence de la nature du centre métallique a été déterminée en comparant les complexes amidures CaN'_2 , SrN'_2 et BaN'_2 . Ces trois précatalyseurs ont tout d'abord été testés en utilisant Ph_2SiH_2 . Avec ce substrat, seul le baryum a démontré une réactivité satisfaisante dans les conditions explorées ($[\text{BaN}'_2]$ 1 mol%, 30 °C, C_6D_6). Ces résultats ne permettant pas une comparaison correcte, nous nous sommes orientés vers PhSiH_3 , un silane monosubstitué plus réactif pour mener ces tests. De même que pour l'étude précédente, une forte différence de réactivité a été observée entre les différents métaux avec une augmentation de celle-ci en descendant dans le groupe 2 selon l'ordre $\text{Ca} \ll \text{Sr} < \text{Ba}$ avec des constantes de vitesse $k_{\text{app}} = 2.31(4) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $2.10(4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $6.41(10) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectivement (Figure 3.14).

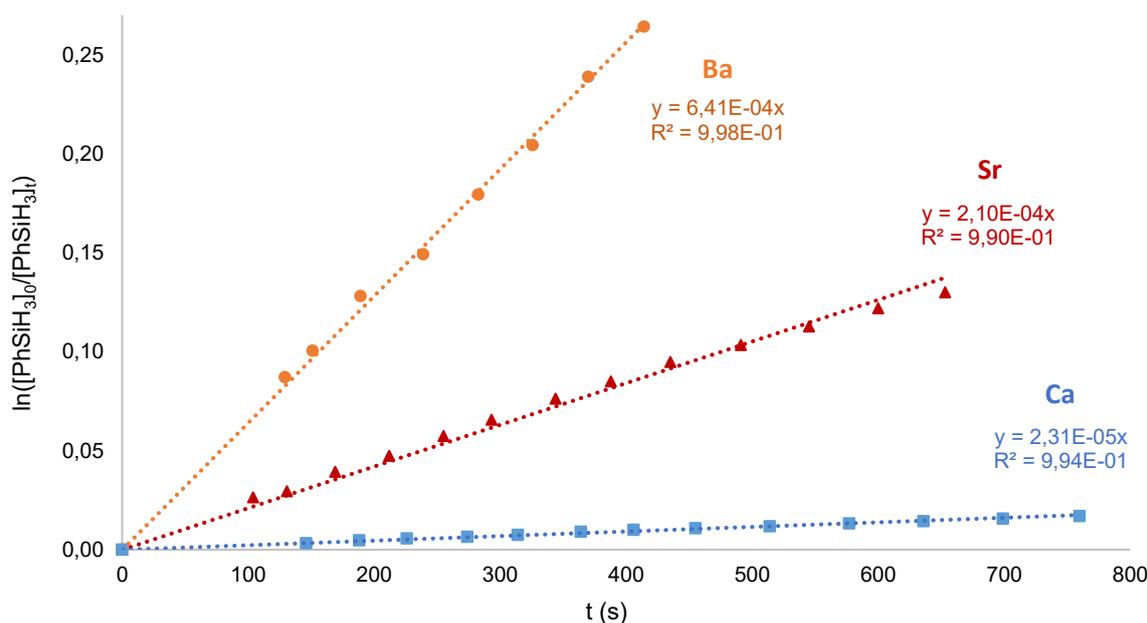


Figure 3.14. Tracé de $\ln([\text{PhSiH}_3]_0/[\text{PhSiH}_3]_t) = k_{\text{app}}t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénéant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (F) et PhSiH_3 catalysé par différents complexes : $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (●), $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (▲), and $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (■). Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (31 μL , 0.10 mmol), PhSiH_3 (13 μL , 0.10 mmol), $[\text{Cat}] = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $T = 303 \text{ K}$, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

Des complexes homo- ou hétéroleptiques possédant des groupements amidures ou silanolates ont ensuite été utilisés pour déterminer l'influence de ces différents ligands sur la réactivité générale. Pour cela, $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (BaN'_2) a été comparé avec les deux complexes silanolates précédemment décrits $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (7) et $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{-}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (8) (Figure 3.15). Contrairement au comportement observé pour les borasiloxanes (Chapitre II), l'utilisation d'un précatalyseur bis-amidure, amidure/silanolate ou bis-silanolate n'a aucun impact majeur sur la réactivité du système catalytique. Ces résultats nous permettent d'envisager que ces complexes sont des précurseurs équivalents d'une même espèce active qui pourrait possiblement être $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (7).

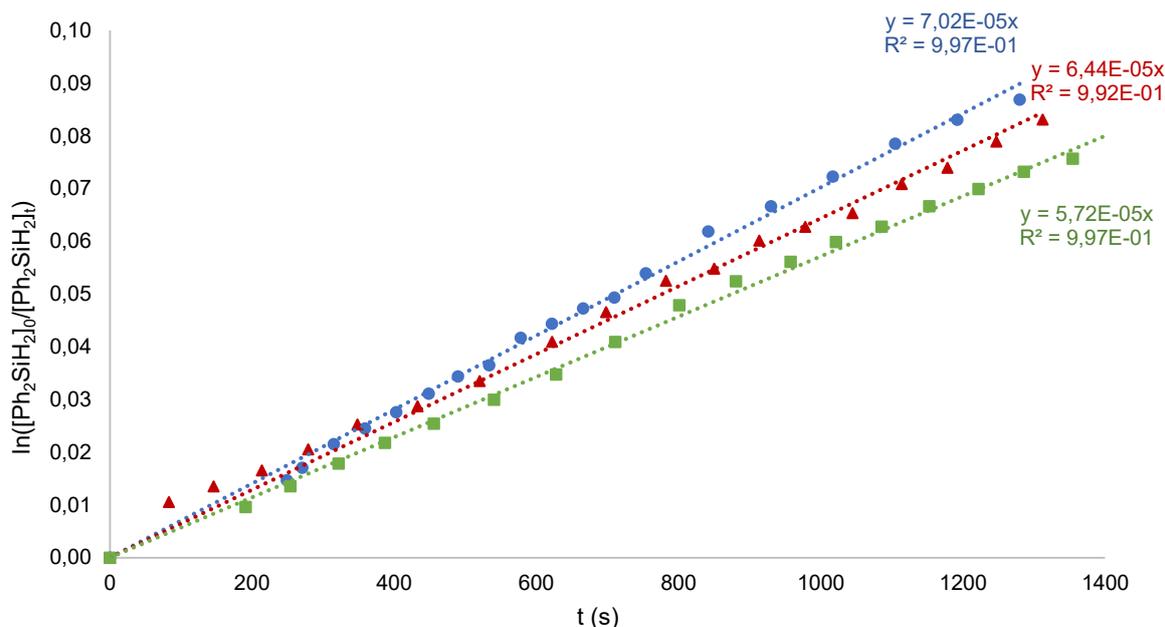


Figure 3.15. Tracé de $\ln([\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_0/[\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_t) = k_{\text{app}}t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et PhSiH_3 catalysé par différents complexes : $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (●), $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (▲), and $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (■). Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (31 μL , 0.10 mmol), Ph_2SiH_2 (19 μL , 0.10 mmol), $[\text{Cat}] = 1.8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

La présence de molécules de thf coordonnées sur le centre métallique ne semble pas avoir d'impact sur la réactivité du précatalyseur. Dans les mêmes conditions réactionnelles BaN'_2 et $\text{BaN}'_2 \cdot \text{thf}_2$ ont une réactivité similaire ($k_{\text{app}} = 7.02(9) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{app}} = 6.08(2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ respectivement) pour le couplage déshydrogénant de **F** avec Ph_2SiH_2 contrairement à ce qui a pu être observé pour le couplage entre acides boriniques et silanes (Figure 3.16). Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'une grande quantité de silanols dans le milieu réactionnel pouvant se coordonner au métal et déplacer le thf, rendant la différence entre les deux systèmes négligeable. En effet, la fonction OH des silanols possède un caractère coordinant important; de nombreux exemples de complexes organométalliques possédant un ou plusieurs silanols coordonnés sont illustrés dans la littérature.^[20-22] Ces différents complexes sont majoritairement composés de métaux du bloc s (lithium, sodium, potassium et magnésium)^[20] et de terres rares (scandium, yttrium, cérium, néodyme, europium etc.)^[21] mais aussi de certains métaux de transition (titane, zirconium, molybdène et tungstène).^[22]

Les informations obtenues lors de ces tests comparatifs ont montré une meilleure réactivité des précatalyseurs de baryum $\text{BaN}'_2 \cdot \text{thf}_2$, BaN'_2 , **7** et **8** en comparaison des précatalyseurs de calcium CaN'_2 et de strontium BaN'_2 . Pour la suite des tests de réactivité ainsi que l'étude cinétique de ce système, les précatalyseurs $\text{BaN}'_2 \cdot \text{thf}_2$ et BaN'_2 ont été privilégiés du fait de leur accessibilité et de leur stabilité.

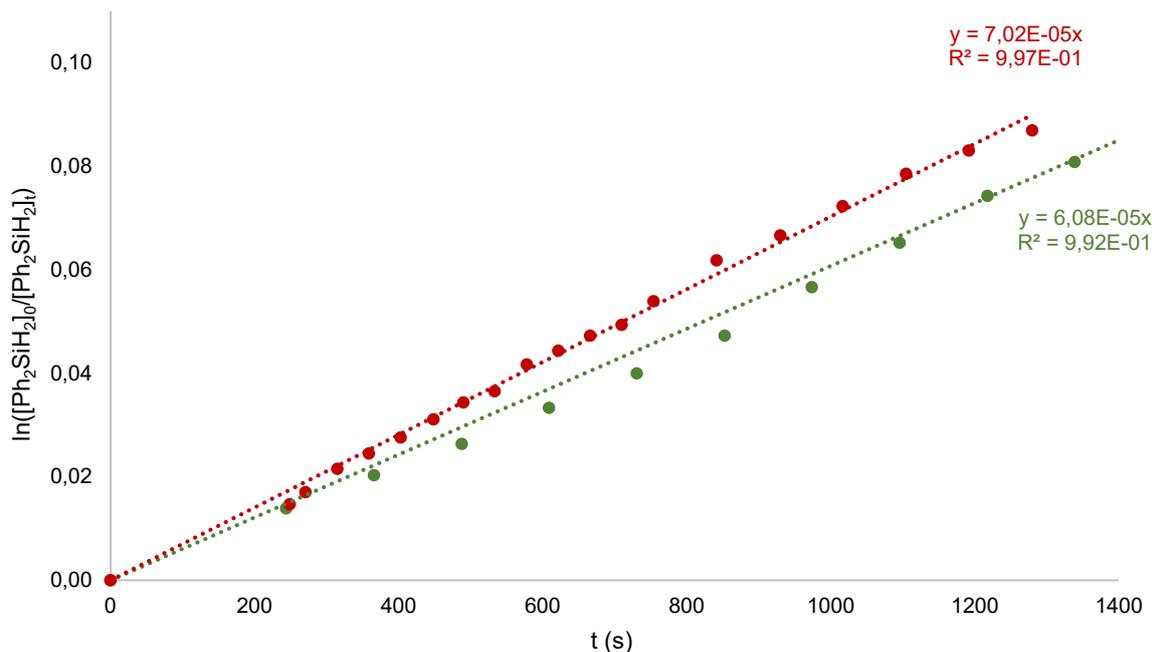


Figure 3.16. Tracé de $\ln([\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_0/[\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_t) = k_{\text{app}}t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et PhSiH_3 catalysé par différents complexes : $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (●), $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2.\text{thf}_2]$ (●). Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (31 μL , 0.10 mmol), Ph_2SiH_2 (19 μL , 0.10 mmol), $[\text{Cat}] = 1.8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

3.2.2.2 Réactivité et sélectivité du système

Dans cette partie, $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ **BaN'**₂ a été utilisé avec différents hydrosilanes et silanols afin de déterminer le domaine d'application de notre système pour le couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si. Lors de ces tests, l'efficacité de notre système a été examinée. Tous les disiloxanes présentés dans cette partie ont été caractérisés par RMN ¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H} et ¹⁹F, ainsi que par spectrométrie de masse.

Dans un premier temps, trois silanols encombrés ont été testés en présence de phénylsilane (Figure 3.17). Les résultats obtenus lors de ces tests nous ont fait apparaître plusieurs différences de comportements entre ces silanols.

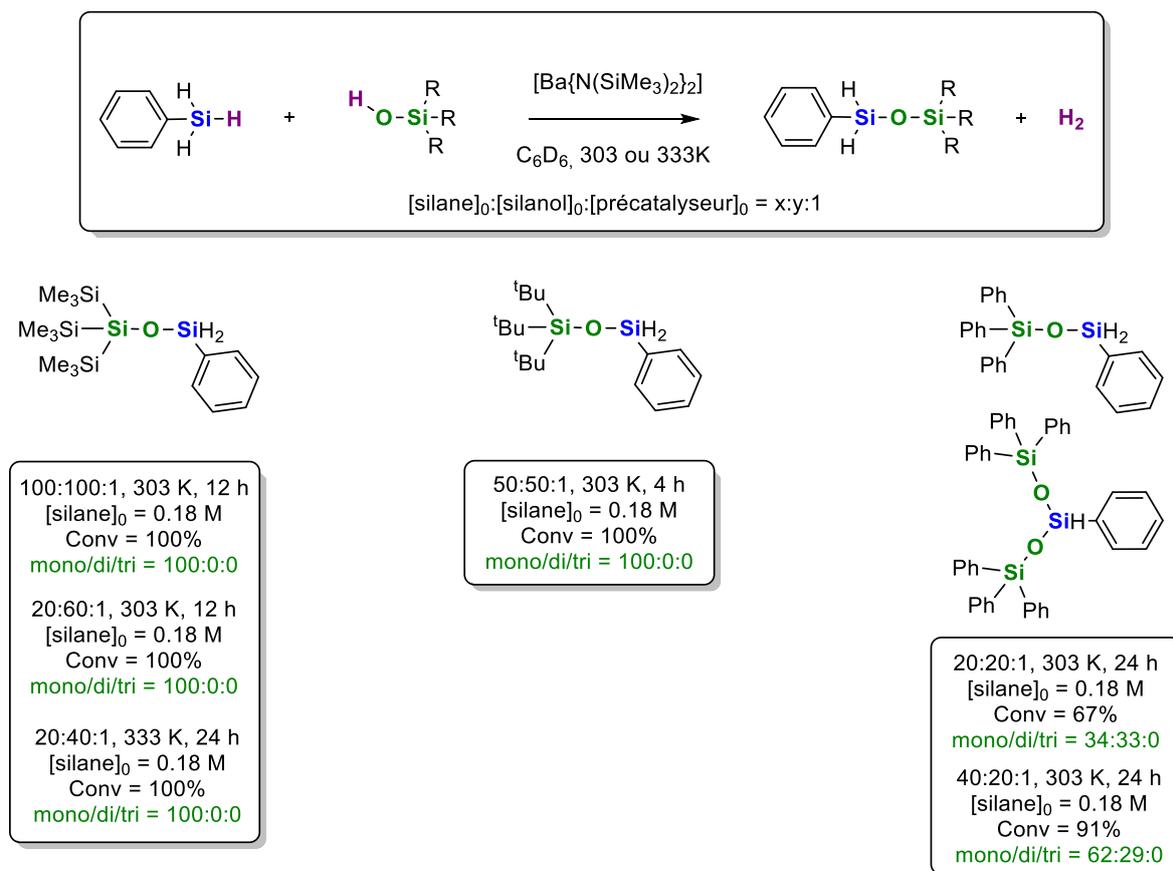


Figure 3.17. Couplage déshydrogérant de différents silanols avec le phénylsilane. Les réactions ont été réalisées dans C₆D₆ avec le précatalyseur **BaN'**₂. Pour chaque réaction, le ratio [silane]₀/[silanol]₀/[précatalyseur]₀, la température, la conversion en silane et le chimiosélectivité entre produit mono-, di- et tricouplé sont indiqués.

Les trialkyl et trisilyl-silanols (HOSi(SiMe₃)₃ (**F**) et HOSi(^tBu)₃ (**G**)) d'un côté montrent une réactivité très importante, tandis que le triphénylsilanol (HOSiPh₃ (**J**)) donne des conversions faibles à modérées. En effet, **F** et **G** présentent des conversions quantitatives à température ambiante et basses charges catalytiques (1 à 2 mol%) contrairement à **J** qui n'atteint que des conversions relativement faibles dans ces mêmes conditions. Pour ce substrat, une charge catalytique plus importante (5 mol%) et un temps de réaction plus long sont nécessaires pour atteindre des conversions modérées, restant inférieures à 70 %. Cette réactivité plus faible du triarylsilanol n'est pas surprenante et a déjà été observée pour le couplage déshydrogérant N–H/H–Si pour la formation de silazanes.^[19] Afin d'atteindre des conversions plus intéressantes, différents tests ont été réalisés à 60 °C. Malheureusement, ils ont révélé la formation de Ph₃SiOSiPh₃ par déshydratation (thermique) de **J** à cette température (Schéma 3.6).

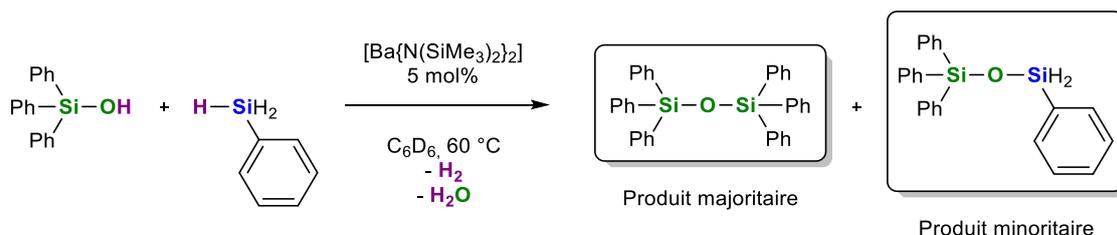


Schéma 3.6. Réaction de couplage déshydrogénant entre PhSiH_3 et HOSiPh_3 catalysée par $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ensuite, une différence de chimiosélectivité a pu être observée en fonction des substrats. En effet, **F** et **G** ont tous deux démontré une forte sélectivité pour la formation de produits de monocouplage pour des rapports 1:1 entre silanol et phénylsilane (RMN ^1H en Figure 3.18 et Annexe 7.4). Cette forte chimiosélectivité subsiste même en présence d'un ou deux équivalents de silanol en excès par rapport au silane, mais aussi à plus haute température avec l'absence de produit de dicouplage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette sélectivité semble néanmoins faire défaut à **J**, qui forme de façon non sélective des produits de mono- et dicouplage. Cette différence de sélectivité en fonction des silanols peut être attribuée à l'encombrement stérique de **F** et **G** plus prononcé limitant l'approche d'un second substrat après le premier couplage.

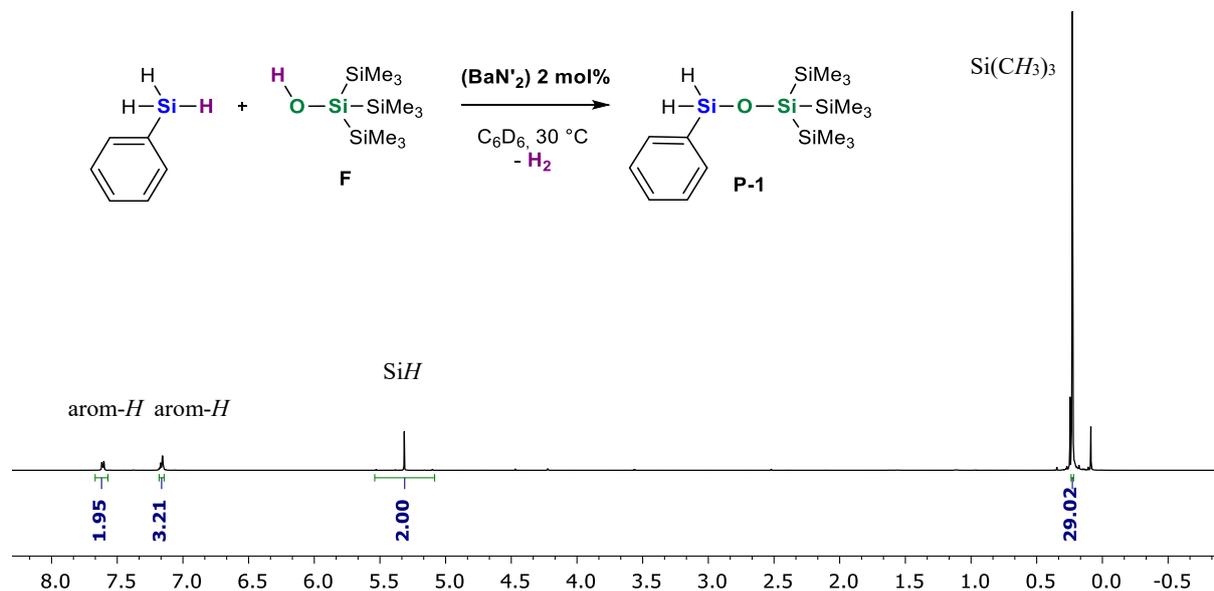


Figure 3.18. Spectre RMN ^1H (C_6D_6 , 298 K, 400 MHz) de la réaction de couplage déshydrogénant entre **F** et PhSiH_3 catalysée par BaN'_2 montrant la formation exclusive du produit de monocouplage.

Ces réactions nous ont conduits à choisir le silanol $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) comme silanol de référence pour la suite de notre étude. Ce choix est basé sur sa forte réactivité, sa facilité de synthèse mais aussi la forte chimiosélectivité qu'il offre pour la formation de produits de monocouplage, permettant entre autres une interprétation des résultats plus facile.

Pour mieux comprendre cette réaction, une gamme de silanes a ainsi été testée en couplage déshydrogénant en présence du silanol **F** (Figure 3.19). Les premiers résultats obtenus ont démontré une différence de réactivité entre les mono-, di-, et tri-hydrosilanes. En effet, dans le cas des arylsilanes le couplage entre le silanol **F** et le triphénylsilane s'est avéré impossible même à haute température et haute charge catalytique, là où des réactions quantitatives ont été observées pour le phénylsilane et le diphenylsilane à température ambiante. La réactivité de ces deux derniers substrats a pu être comparée par un suivi cinétique, montrant une réactivité nettement supérieure du phénylsilane ($k_{app} = 6.42(10) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) par rapport au diphenylsilane ($k_{app} = 7.02(9) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) (Figure 3.20).

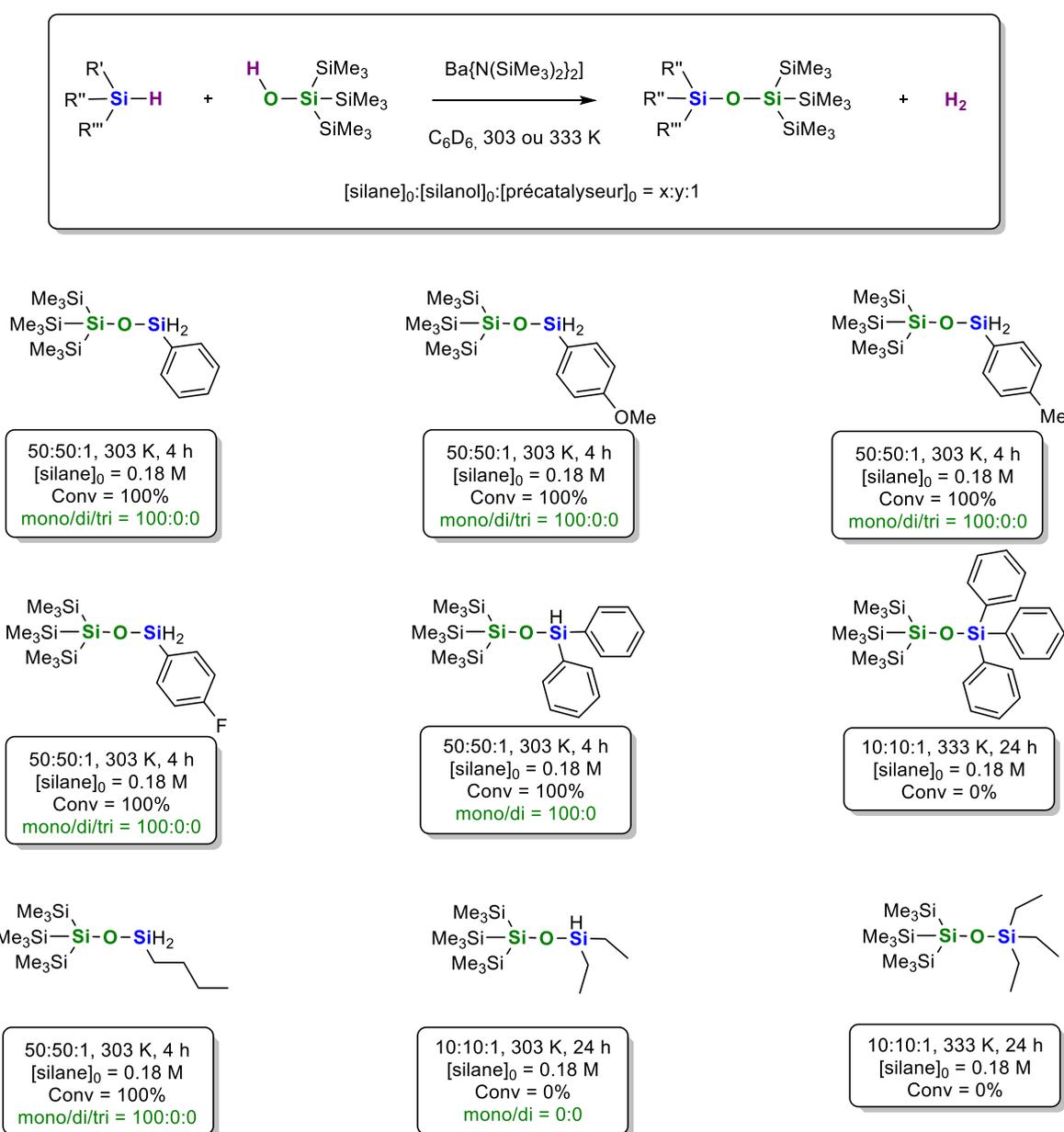


Figure 3.19. Couplage déshydrogénant de différents hydrosilanes avec le silanol (**F**). Les réactions ont été réalisées dans C_6D_6 avec le précatalyseur BaN'_2 . Pour chaque réaction, le ratio $[\text{silane}]_0/[\text{silanol}]_0/[\text{précatalyseur}]_0$, la température, la conversion en silane et le chimiosélectivité entre produit mono-, di- et tricouplé sont indiqués

Dans les cas des alkylsilanes, une absence de réactivité a été observée pour le triéthylsilane et le diéthylsilane contrairement au *n*-butylsilane qui, quant à lui, conduit à des conversions quantitatives à température ambiante. Ces observations nous permettent de constater que la réactivité des hydrosilanes peut être classée selon l'ordre suivant : $\text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 > \text{R}_3\text{SiH}$. De plus, ces résultats laissent à penser que la réactivité des arylsilanes est supérieure à celle des alkylsilanes, comme nous avons déjà pu l'observer pour la formation de borasiloxanes (Chapitre II). Ceci peut être associé à une meilleure stabilisation électronique induite par la présence des groupements aromatiques.

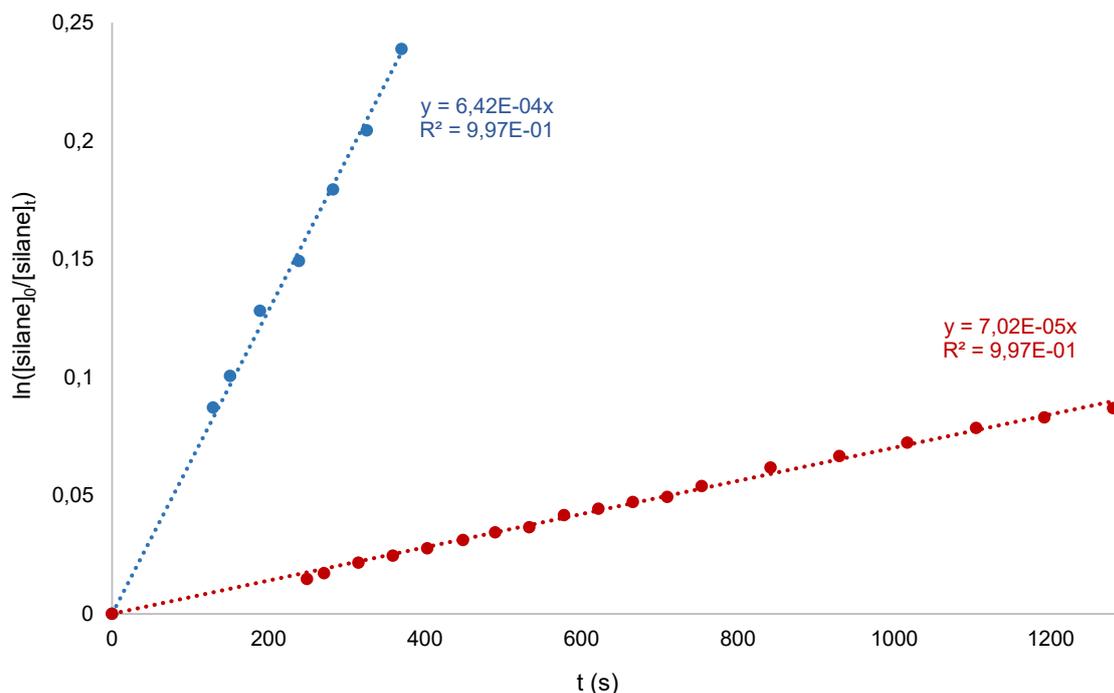


Figure 3.20. Tracé de $\ln([\text{silane}]_0/[\text{silane}]_t) = k_{\text{app}} t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (A) et PhSiH_3 (●) ou Ph_2SiH_2 (●) catalysé par $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$. Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (31 μL , 0.10 mmol), Silane (0.10 mmol), $[\text{Cat}] = 1.8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL)..

L'influence électronique des substituants a été étudiée avec l'utilisation de différents trihydroarylsilanes. Pour cela, quatre phénylsilanes $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ substitués en position para par un groupement X (X = OMe, Me, H, F) ont été testés. Les quatre substrats testés ont montrés une bonne réactivité dans les conditions utilisées (ratio 50:50:1, 30 °C et 4 h) avec des conversions complètes sur la période mais aussi une très bonne chimiosélectivité. Seul le produit de monocouplage a été formé.

Le suivi cinétique de ces réactions (Figure 3.21) confirme l'hypothèse émise précédemment sur la différence de réactivité entre aryl- et alkyl-silanes avec une meilleure réactivité du phénylsilane par rapport au *n*-butylsilane. Ensuite, ces suivis cinétiques ont fait apparaître une augmentation de la vitesse de réaction avec la présence de groupements électroattracteurs en position para du phénylsilane et une diminution de réactivité dans le cas de groupements électrodonneurs sont notées. Ces résultats,

similaires à ceux obtenus pour les borasiloxanes, nous permettent de classer les substrats utilisés en fonction de leur réactivité de la façon suivante : $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3 > p\text{-H-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3 > p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3 > p\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3 > n\text{-BuSiH}_3$. Ce phénomène est en accord avec un mécanisme passant par un état de transition possédant un silicium pentavalent développant une charge négative (silicate) stabilisé par effet électroattracteur.

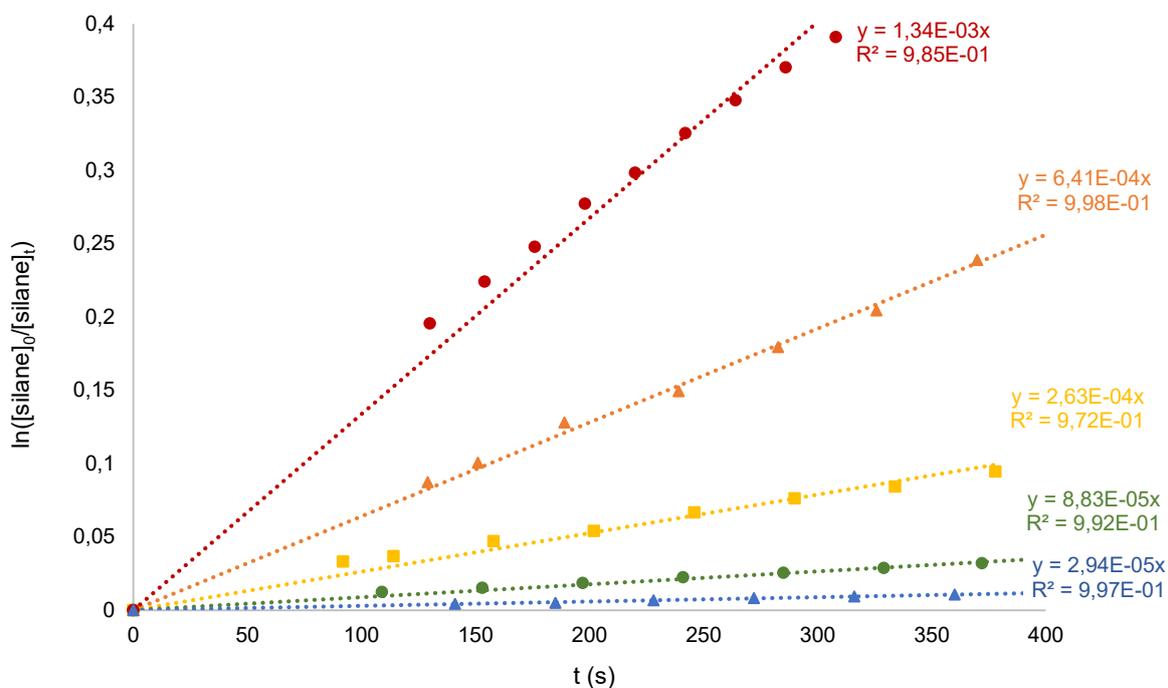


Figure 3.21. Tracé de $\ln([silane]_0/[silane]_t) = k_{app}t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (F) et différents silanes catalysé par $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$. Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (31 μL , 0.10 mmol), Silane (0.10 mmol), $[\text{Cat}] = 1.8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL). Silane = $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ (●), $p\text{-H-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ (▲), $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ (■), $p\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{-SiH}_3$ (●), $n\text{-BuSiH}_3$ (▲).

Après avoir établi (i) l'absence de réactivité des monohydrosilanes classiques tels que le triphénylsilane et le triéthylsilane face à notre système et (ii) l'influence électronique des substrats sur la réactivité, un monohydrosilane fortement activé a été testé. Pour cela, le tris-(pentafluorophenyl)silane ($\text{HSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) possédant un silicium fortement électrophile a été utilisé dans les conditions réactionnelles standards (Figure 3.22). De façon inattendue, le siloxane désiré n'a pas pu être confirmée par RMN ^1H et ^{19}F . Cependant la formation de pentafluorobenzène ainsi que du siloxane $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiOSiH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ a clairement pu être observée (RMN ^{19}F en Annexe 7.5).

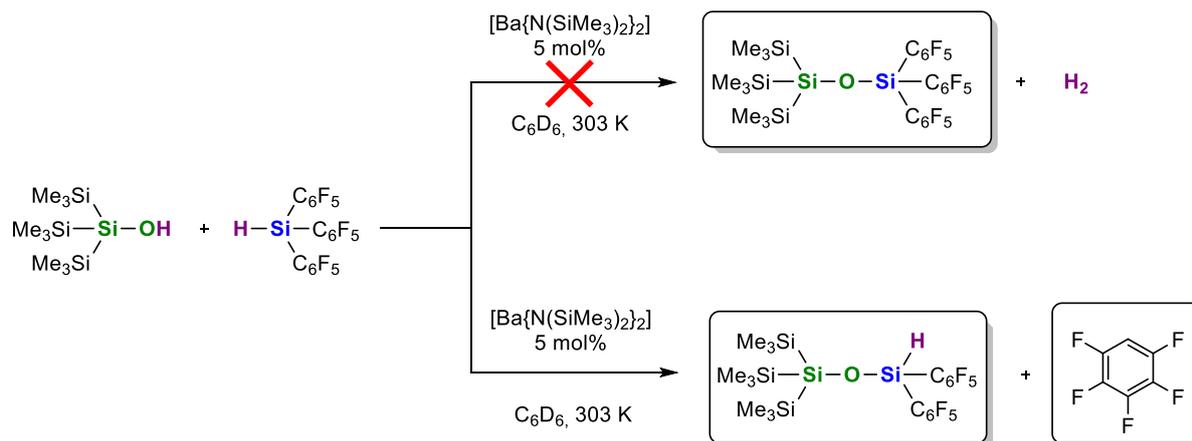


Figure 3.22. Tentative de couplage déshydrogérant entre le silanol (F) et le tris-pentafluorophénylsilane ($\text{HSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) catalysé par le $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$.

Cette réactivité n'est cependant au bilan pas surprenante, car les pentafluorophénylsilane de type $\text{RSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sont connus pour être de bons agents de transfert de groupement pentafluorophényle.^[23] La formation du siloxane $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiOSiH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ permet d'imaginer le passage par un intermédiaire possédant un silicium pentavalent stabilisé par la présence des groupements pentafluorophényles électroattracteurs (Figure 3.23).^[24] L'espèce intermédiaire une fois formée pourrait ainsi transférer un groupement $(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ ou un hydruure au centre métallique. L'absence du produit de couplage déshydrogérant $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ permet de penser que la liaison $\text{Si}-(\text{C}_6\text{F}_5)$ est relativement plus faible que la liaison Si-H . Cependant, aucune valeur précise n'a pu être trouvée concernant la force de cette liaison $\text{Si}-(\text{C}_6\text{F}_5)$.

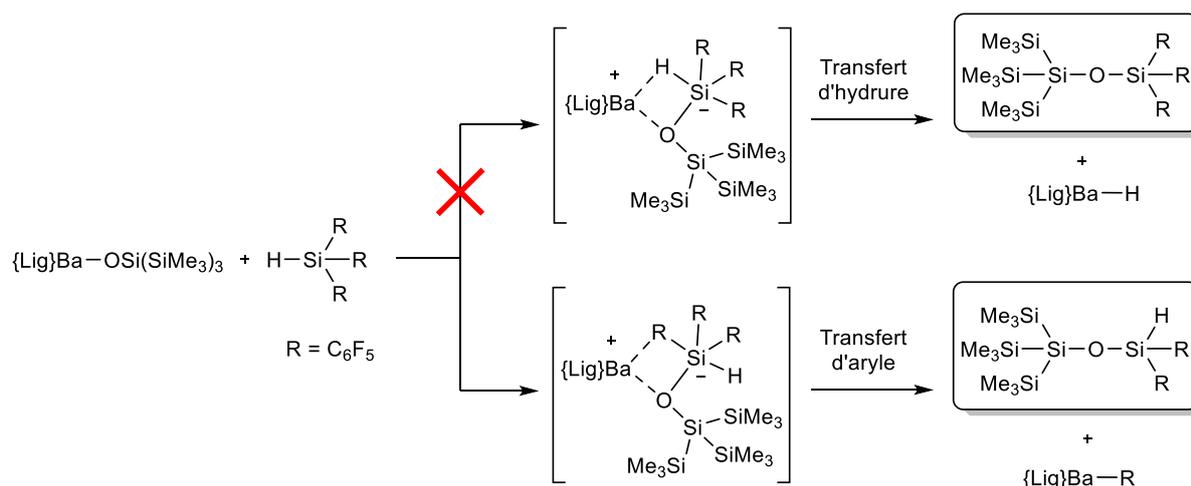


Figure 3.23. Hypothèse sur la réactivité de $\text{HSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans les réactions de couplage déshydrogérant.

3.2.3 Etude cinétique du couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si

Dans cette partie, nous avons étudié la cinétique réactionnelle du couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si pour la formation de siloxanes dissymétriques. Pour cela, nous avons tenté de déterminer la loi de vitesse de cette réaction ainsi que les paramètres d'activation à partir d'une réaction modèle entre $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et Ph_2SiH_2 catalysée par $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (Figure 3.7). Le suivi cinétique des réactions a été réalisé par RMN ^1H . La conversion du diphenylsilane a été déterminée par comparaison des intensités relatives des résonances du diphenylsilane et de l'hexaméthylbenzène utilisé comme étalon interne.

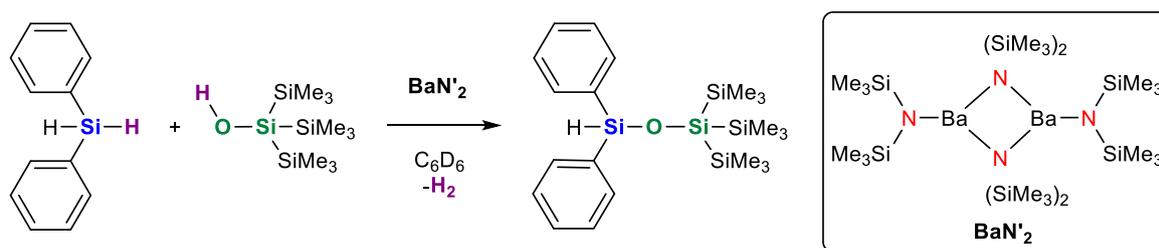


Schéma 3.7. Réaction modèle pour l'étude cinétique de la réaction de couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si.

3.2.3.1. Détermination de la loi de vitesse de la réaction

La loi de vitesse de la réaction peut être décrite par l'équation suivante :

$$v = -d[\text{Ph}_2\text{SiH}_2]/dt = -d[\text{F}]/dt = k \cdot [\text{BaN}'_2]^a \cdot [\text{Ph}_2\text{SiH}_2]^b \cdot [\text{A}]^c$$

a = ordre partiel en catalyseur, b = ordre partiel en silane, c = ordre partiel en silanol

Nous avons tenté de déterminer les coefficients b et c correspondant à l'ordre partiel en chacun des substrats de la réaction. Du fait de la forte ressemblance avec la réaction de couplage déshydrogénant BO–H/H–Si pour la formation de borasiloxanes, des valeurs similaires sont attendues pour les ordres partiels en substrat.

Pour déterminer l'ordre partiel en silane, la réaction modèle a été réalisée à 30 °C en présence d'un excès de **F** par rapport au diphenylsilane ($[\text{F}] = 4 \times [\text{Ph}_2\text{SiH}_2]$) afin de maintenir une concentration en silanol presque constante en fonction du temps ($[\text{F}]_t \approx [\text{F}]_0$). Pour cette réaction, le tracé de la conversion en silane en fonction du temps a montré une variation non linéaire éliminant la possibilité d'un ordre partiel zéro en silane pour cette réaction (Figure 3.24).

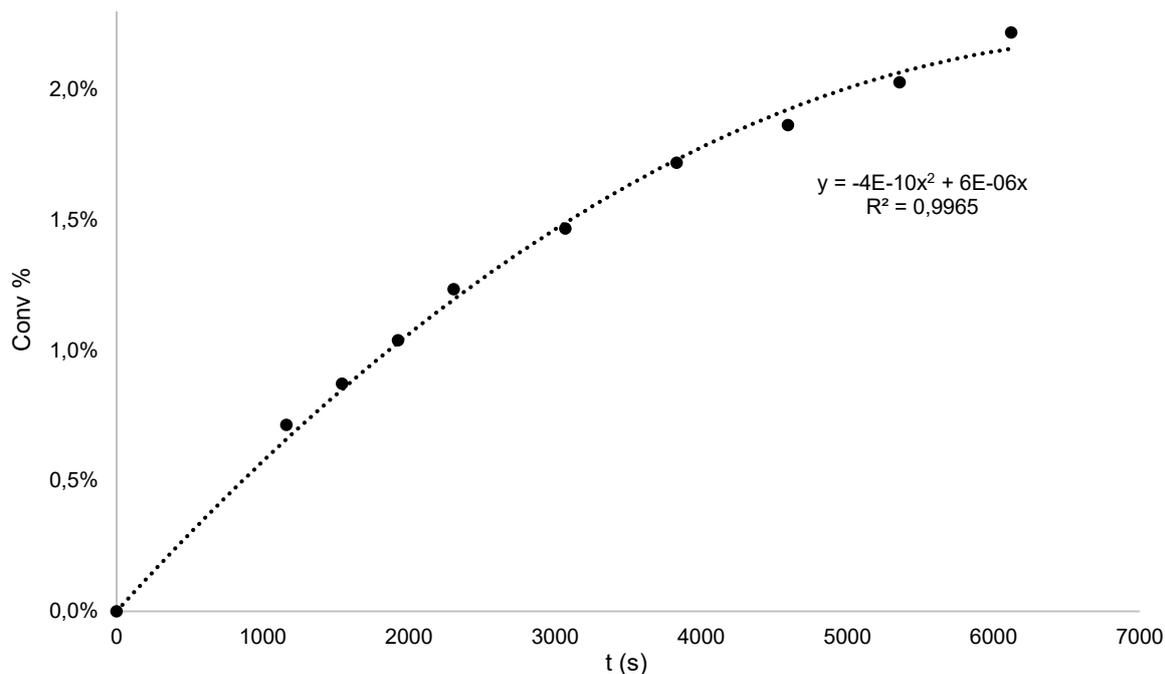


Figure 3.24. Tracé de la conversion en silane en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et Ph_2SiH_2 catalysé $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$. Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (124 μL , 0,40 mmol), Ph_2SiH_2 (19 μL , 0,1 mmol), $[\text{Cat}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0,6 mL).

Afin de confirmer l'ordre partiel exact en silane de notre réaction, la réaction modèle a été répétée avec différentes concentrations de Ph_2SiH_2 pour préparer le tracé logarithmique de la vitesse initiale de réaction (V_0) en fonction de la concentration initiale en silane (Figure 3.25). La valeur $x = 0,9927$ du coefficient directeur de la droite nous permet dans ce cas de valider un ordre partiel de un pour la concentration de silane. Cette valeur est en accord avec celle obtenue pour le couplage BO-H/H-Si ainsi que le couplage N-H/H-Si entre la pyrrolidine et le triphénylsilane.^[22]

Dans le cas du silanol, le même procédé a été utilisé avec tout d'abord le suivi cinétique de la réaction modèle à 30 °C en présence d'un excès de silane ($[\text{PhSiH}_3]_0 = 5 \times [\text{F}]_0$). Cette réaction a montré cette fois une variation linéaire suggérant un ordre partiel de zéro en silanol (Figure 3.26). Cependant, lors de la vérification de cet ordre partiel de zéro, le tracé logarithmique de V_0 en fonction de différentes concentrations en **F** a démontré un coefficient directeur k négatif (Figure 3.27). Ce tracé ne permet donc pas d'obtenir une valeur exacte pour l'ordre partiel en silanol mais fait néanmoins apparaître une influence néfaste de la concentration en silanol sur la vitesse de réaction.

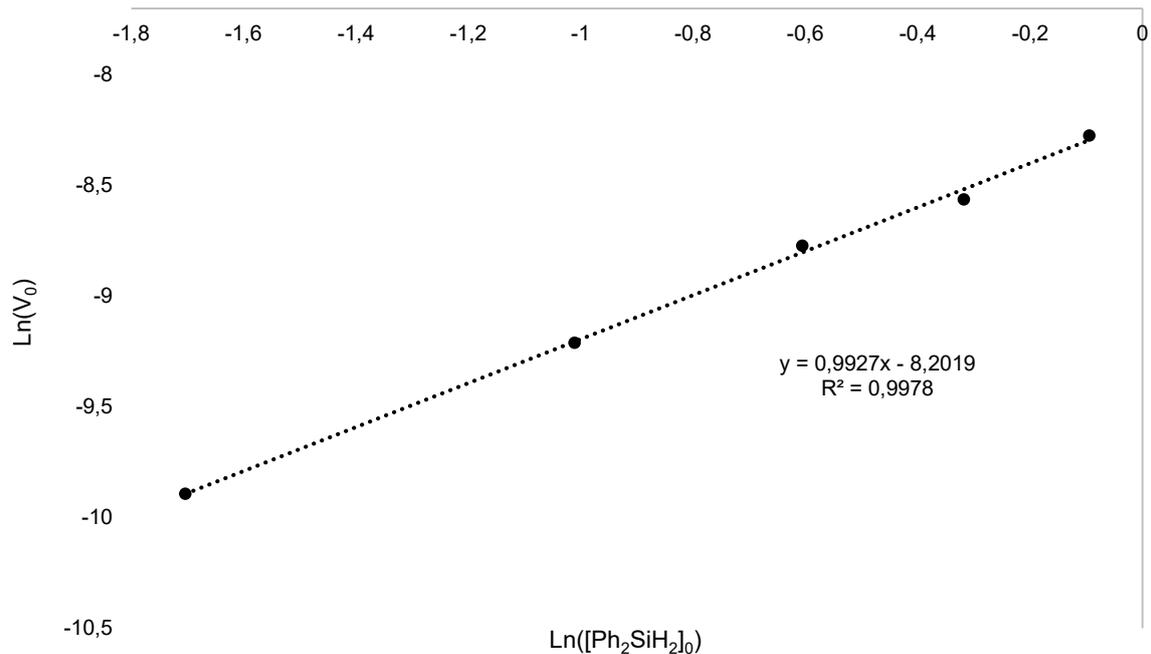


Figure 3.25. Tracé logarithmique de la vitesse initiale de réaction (V_0) en fonction de la concentration initiale en silane pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et Ph_2SiH_2 catalysé $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$, montrant un ordre cinétique partiel de un pour la concentration en silane. Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (124 μL , 0.40 mmol), $[\text{Cat}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL), $[\text{Ph}_2\text{SiH}_2] = 1,8 \cdot 10^{-1}$ M, $3,60 \cdot 10^{-1}$ M, $5,40 \cdot 10^{-1}$ M, $7,20 \cdot 10^{-1}$ M and $9,00 \cdot 10^{-1}$ M.

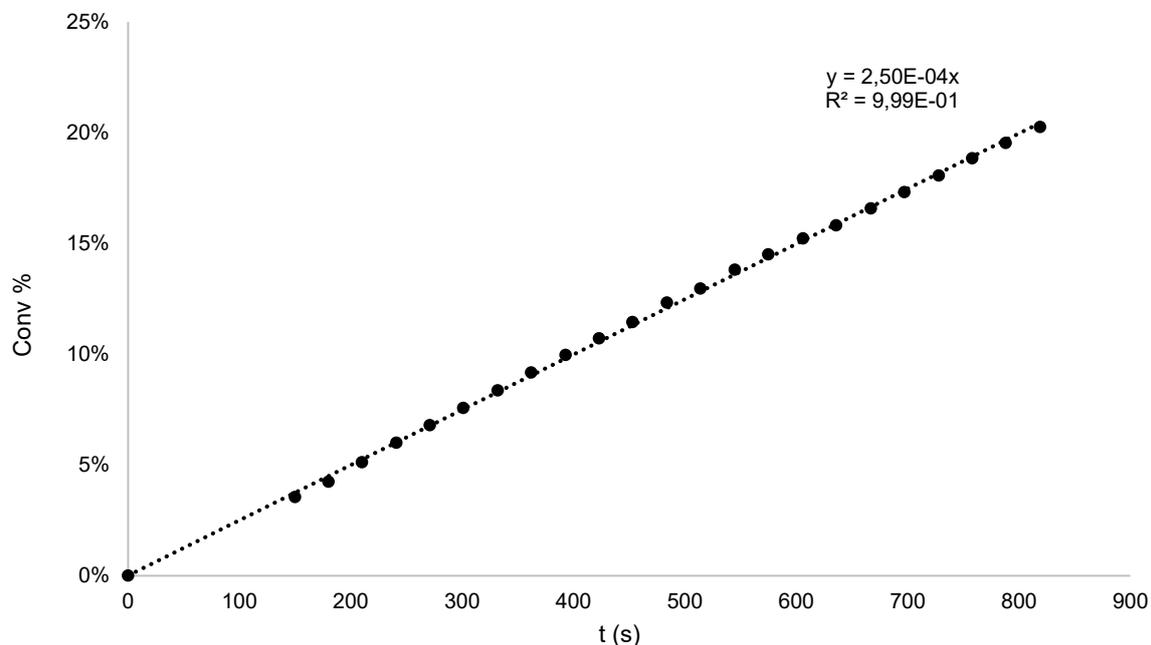


Figure 3.26. Tracé de la conversion en silanol en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et Ph_2SiH_2 catalysé $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$. Conditions: $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (31 μL , 0.10 mmol), Ph_2SiH_2 (95 μL , 0.5 mmol), $[\text{Cat}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL).

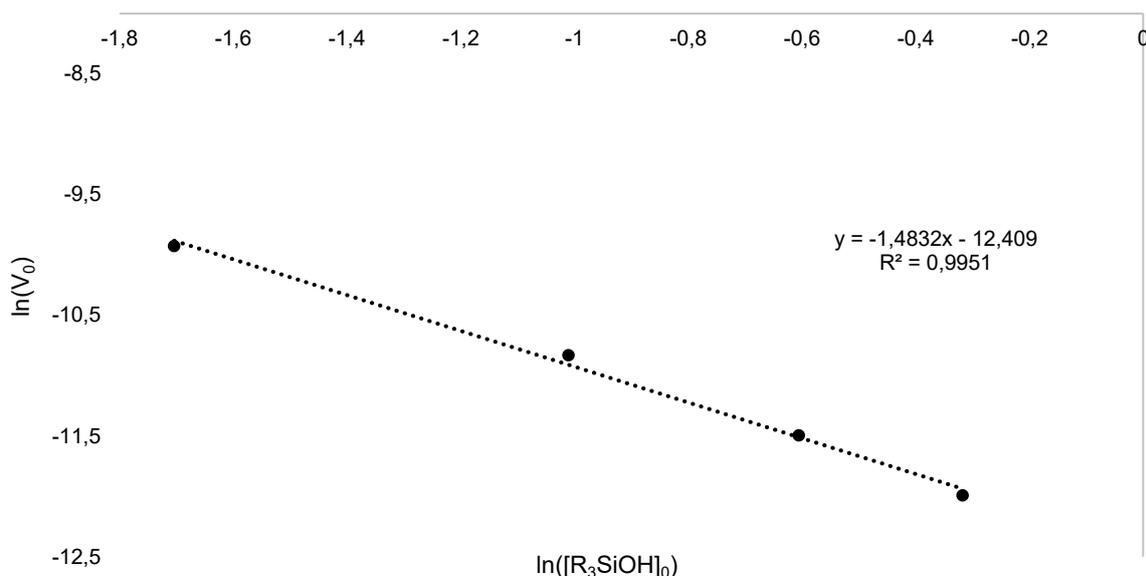


Figure 3.27. Tracé logarithmique de la vitesse initiale de réaction (V_0) en fonction de la concentration initiale en silanol pour le couplage déshydrogénant de $HOSi(SiMe_3)_3$ (**F**) et Ph_2SiH_2 catalysé $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$, montrant un ordre cinétique partiel apparent négatif pour la concentration en silanol. Conditions: $HOSi(SiMe_3)_3$ (124 μ L, 0.40 mmol), Ph_2SiH_2 (19 μ L, 0.1 mmol), $[Cat] = 1.8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL). $[HOSi(SiMe_3)_3] = 1.8 \cdot 10^{-1}$ M, $3.60 \cdot 10^{-1}$ M, $5.40 \cdot 10^{-1}$ M et $7.20 \cdot 10^{-1}$ M.

Ce phénomène de diminution de la réactivité en fonction de la concentration initiale en substrat a déjà été décrit pour certaines réactions d'hydroamination intramoléculaires.^[25] Dans le cas des réactions de cyclohydroamination, il a été attribué à l'inhibition associée à la présence de base de Lewis forte comme une amine primaire (substrat) ou, encore plus, d'une amine secondaire (produit) pouvant saturer la sphère de coordination du métal et bloquer la réactivité (Figure 3.28). En effet, pour ces réactions de cyclohydroamination, la coordination et la polarisation de l'alcène est nécessaire pour l'insertion de l'amine, ce qui nécessite un site de coordination vacant sur le métal.

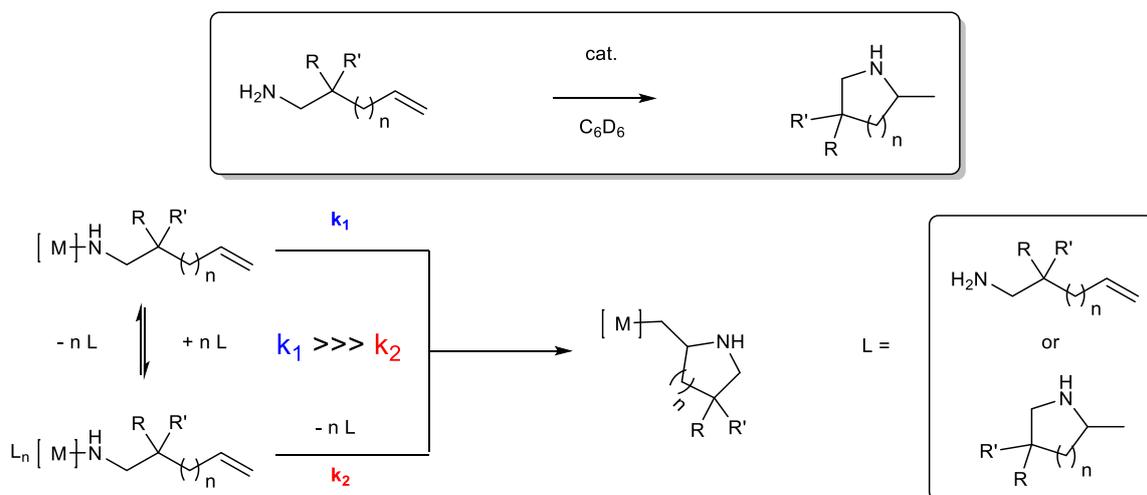


Figure 3.28. Représentation schématique du phénomène d'inhibition dans les réactions de cyclohydroamination.

Dans le cas du couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si, ce phénomène d’inhibition peut être illustré clairement en traçant $\ln([\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_0/[\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_t) = k_{\text{app}}t$ à différentes concentrations en silanol (pour des conversions inférieures à 20%). Ce tracé illustre une forte diminution de la vitesse de réaction avec l’augmentation de la concentration (Figure 3.29). L’ensemble de ces résultats nous permettent de conclure que l’ordre partiel en silanol est un ordre zéro, combiné à une forte inhibition de la réaction en fonction de sa concentration.

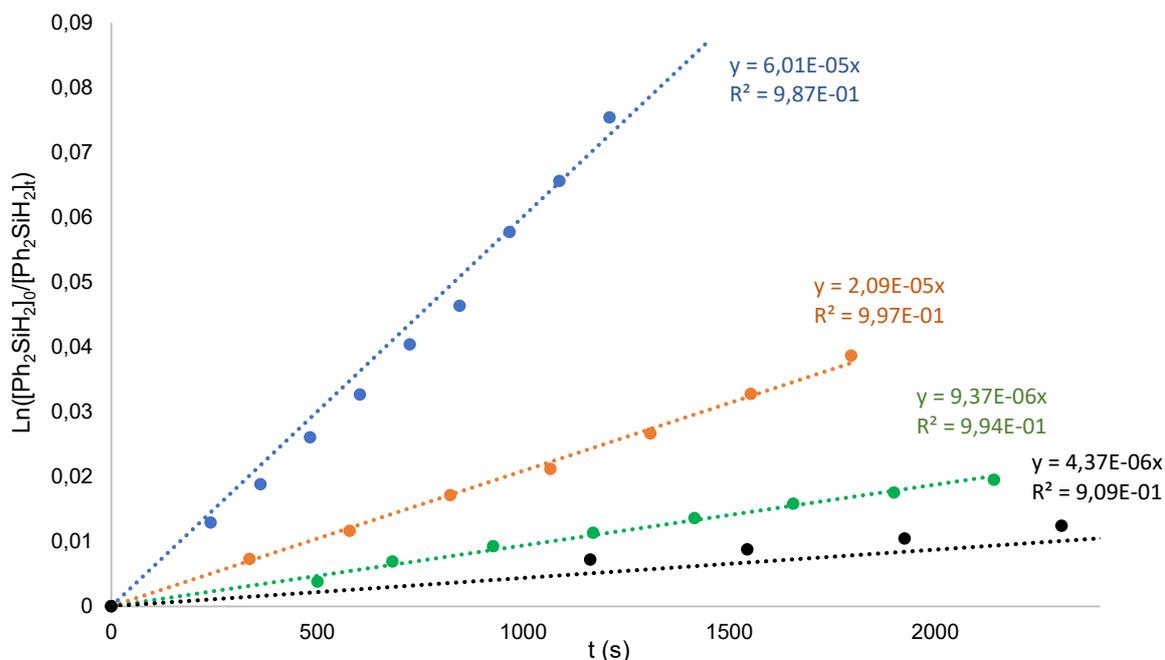


Figure 3.29. Tracé de $\ln([\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_0/[\text{Ph}_2\text{SiH}_2]_t) = k_{\text{app}}t$ en fonction du temps de réaction pour le couplage déshydrogénant de $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et Ph_2SiH_2 catalysé par $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$. Conditions: Ph_2SiH_2 (19 μL , 0.1 mmol), $[\text{Cat}] = 1.8 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 303$ K, solvant C_6D_6 (0.6 mL). $[\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3] = 1.8 \cdot 10^{-1}$ M (●), $3.60 \cdot 10^{-1}$ M (●), $5.40 \cdot 10^{-1}$ M (●) et $7.20 \cdot 10^{-1}$ M (●).

Après avoir déterminé les ordres partiels en hydrosilane et silanol, nous nous sommes ensuite intéressés au précatalyseur. Malheureusement, malgré de nombreuses méthodes utilisées nous n’avons pas pu déterminer la valeur de celui-ci. Ceci est lié à une influence importante de l’inhibition induite par la concentration en silanol sur l’ordre partiel apparent en précatalyseur. En effet, en faisant varier la concentration en précatalyseur de la réaction, cela affecte en même temps le ratio précatalyseur/inhibiteur. Ce phénomène peut expliquer l’obtention d’une valeur d’ordre partiel apparent en précatalyseur nettement supérieure à la valeur réelle.

Après toutes ces observations, la loi de vitesse pour cette réaction de couplage déshydrogénant entre **A** et le diphenylsilane catalysé par **BaN’₂** peut être écrite sous la forme suivante :

$$v = k_{\text{app}} \cdot [\text{PhSiH}_3]^1 \cdot [\text{F}]^0,$$

$$\text{avec } k_{\text{app}} = k \cdot [\text{BaN’}_2]^a$$

3.2.3.2. Détermination des paramètres d'activation

Afin de déterminer les paramètres d'activation de la réaction de couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si, la réaction modèle a été utilisée avec une concentration fixe en substrat et précatalyseur sur une gamme de température allant de 193 K à 343 K. Les équations d'Arrhénius et d'Eyring nous ont ensuite permis d'obtenir l'énergie d'activation (E_A), l'enthalpie (ΔH^\ddagger). Cependant, l'entropie (ΔS^\ddagger) ainsi que l'enthalpie libre (ΔG^\ddagger) dépendant de l'ordre partiel en précatalyseur, nous avons déterminé ces valeurs pour un ordre partiel de un et de deux étant les valeurs les plus observées dans la littérature pour ce type de réaction.

L'énergie d'activation $E_A = 15.0(6)$ kcal.mol⁻¹ a pu être calculée à partir du graphique d'Arrhénius (Figure 3.30). L'enthalpie (ΔH^\ddagger) = 14,4(6) kcal.mol⁻¹ a pu être déterminée à partir du graphique d'Eyring. Ces valeurs relativement faibles démontrent une réaction facile ce qui est en accord avec les hautes activités catalytiques observées de façon expérimentale pour le couplage déshydrogénant entre HOSi(SiMe₃)₃ (**F**) et Ph₂SiH₂ catalysé par [Ba{N(SiMe₃)₂}₂]₂. Cependant, n'ayant pas pu déterminer la valeur exacte de l'ordre partiel en précatalyseur, nous avons décidé d'évaluer les valeurs d'entropie (ΔS^\ddagger) et d'enthalpie libre (ΔG^\ddagger) pour des ordres partiel de un et deux qui sont les valeurs les plus attendus pour ce type de réaction. L'utilisation d'un ordre partiel de un en précatalyseur a permis de calculer les valeurs $\Delta S^\ddagger = -16.8(5)$ cal.mol⁻¹ K⁻¹ et $\Delta G^\ddagger_{298K} = 19.4(4)$ kcal.mol⁻¹. Quant à l'utilisation d'un ordre partiel deux, les valeurs $\Delta S^\ddagger = -4.3(5)$ cal.mol⁻¹ K⁻¹ et $\Delta G^\ddagger_{298K} = 15.7(4)$ kcal.mol⁻¹ ont été déterminées. Les valeurs obtenus pour un ordre partiel un sont en accord avec les valeurs obtenus dans le chapitre précédant ($\Delta S^\ddagger = -24.2(8)$ cal.mol⁻¹ K⁻¹ et $\Delta G^\ddagger_{298K} = 16.4(5)$ kcal.mol⁻¹) ainsi que celle obtenus par notre groupe pour le couplage du triphénylsilane et de la pyrrolidine ($\Delta S^\ddagger = -13,3(8)$ cal.mol⁻¹ K⁻¹ et $\Delta G^\ddagger_{298K} = 19,6(1)$ kcal.mol⁻¹). Néanmoins, ceci ne nous permet pas de conclure de façon précise sur la valeur exacte de l'ordre partiel en précatalyseur.

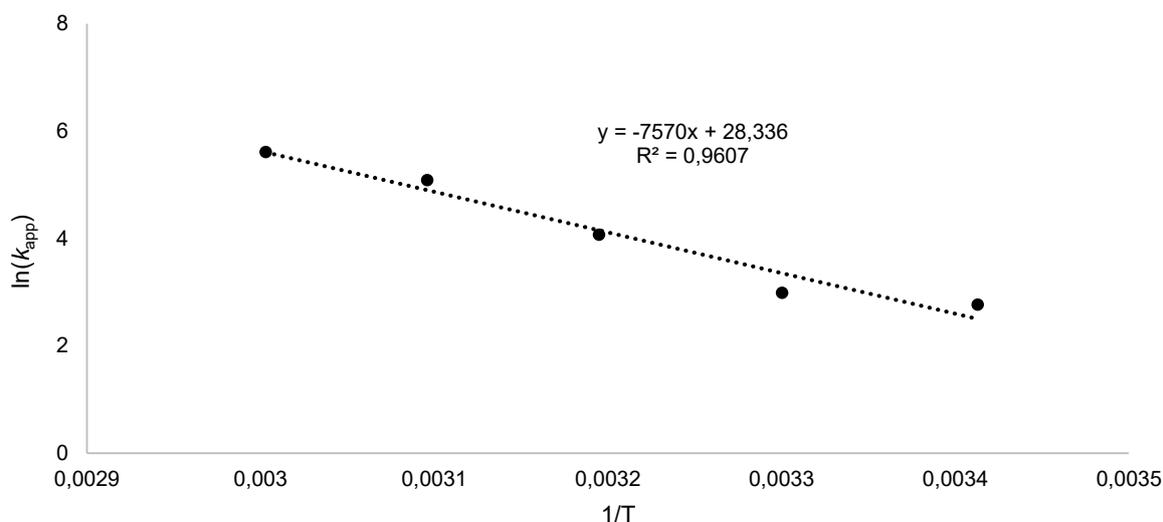


Figure 3.30. Graphique d'Arrhénius pour le couplage déshydrogénant de HOSi(SiMe₃)₃ (**F**) et Ph₂SiH₂ catalysé par [Ba{N(SiMe₃)₂}₂]₂. Conditions: HOSi(SiMe₃)₃ (31 μ L, 0.10 mmol), Ph₂SiH₂ (19 μ L, 0.1 mmol), [BaN₂] = $1.8 \cdot 10^{-3}$ M, solvant C₆D₆ (0.6 mL), T = 293 à 343 K.

3.3. Conclusion générale

Ce chapitre illustre l'utilisation de ligands silanolates par la synthèse de complexes homo- et hétéroleptiques de baryum ainsi que le développement du premier système catalytique pour la synthèse de disiloxanes dissymétriques par couplage déshydrogénant SiO–H/H–Si catalysé par des métaux du groupe 2.

Dans cette partie, l'utilisation de **F** a permis la synthèse de trois nouveaux complexes de baryum de basse nucléarité possédant des faibles nombres de coordination (3 et 4) et présentant une bonne solubilité dans les solvants organiques. Parmi ces complexes, le complexe homoléptique $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**7**) et le complexe hétéroleptique $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**8**) représentent les deux premiers exemples de complexes baryum silanolate non supportés. La synthèse des complexes homoleptiques $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}.\text{thf}]$ (**6**) et $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**7**) nous a permis d'observer un type de structure dimérique inhabituel possédant trois ligands pontants. Ce type de structure suggère une certaine aptitude à ponter malgré la présence de l'atome de silicium en α de l'oxygène du ligand. La synthèse du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**8**) a mis en évidence la possibilité de préparer des complexes hétéroleptiques de basse coordinance stables en solution à l'aide de ligands silanolates.

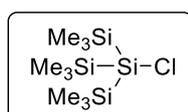
La seconde partie de notre étude s'est quant à elle focalisée sur la synthèse de siloxanes dissymétriques. Le système étudié représente une alternative propre et peu coûteuse pour la formation de disiloxanes dissymétriques en comparaison des systèmes catalytiques présent dans la littérature basés sur des métaux de transition. En effet, la réaction de déshydrocouplage choisie permet une économie en atomes élevée avec pour seul sous-produit H_2 contrairement à d'autre système générant des quantités stochiométriques de sous-produits tels que des alcools, de l'éthylène, du butadiène, etc. Les différents précatalyseurs utilisés ont démontré une activité catalytique excellente avec une forte dépendance de la nature du métal utilisé suivant l'ordre suivant : $\text{Ca} \ll \text{Sr} < \text{Ba}$. Le complexe $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ s'est révélé être le meilleur précatalyseur parmi les différents testés (forte activité et facilité de synthèse) permettant la conversion complète de trihydrosilanes en présence de silanols dans des conditions douces (température < 30 °C) avec des charges catalytiques pouvant atteindre 0.5 mol%. Différentes réactions catalytiques ont permis de déterminer le domaine d'application de la réaction mais aussi la forte chimiosélectivité pour la formation de produits de mono-couplages de cette réaction. En effet, ce système représente à l'heure actuelle l'un des seuls exemples permettant la synthèse sélective de dihydrosilanes par couplage déshydrogénant entre un silanol et un trihydrosilane avec le système Au-phosphine décrit par Shimada et son équipe en 2017.^[14a] Cependant, les tests catalytiques réalisés ont aussi fait apparaître une limitation sur la portée de la réaction. En effet, à l'heure actuelle notre système se retreint à l'utilisation de di- et trihydrosilanes ainsi que de silanols fortement encombrés.

L'étude cinétique menée par la suite nous a permis d'avoir une meilleure compréhension de la réaction mais aussi d'émettre certaines hypothèses sur le mécanisme réactionnel impliqué dans cette transformation. Les ordres partiels obtenus pour les substrats nous ont réduit le champ des possibilités pour le mécanisme réactionnel. Tout comme précédemment dans le cadre de l'étude sur le couplage BO–H/H–Si, les ordres partiels en substrats permettent d'envisager un mécanisme faisant intervenir une attaque nucléophile de l'espèce Ba-OSiR₃ sur le silane sans exclure totalement la possibilité d'un mécanisme passant par une métathèse de liaison σ . Toutefois, le phénomène d'inhibition mis en évidence au cours de l'étude a entravé l'étude mécanistique, nous empêchant de déterminer l'ordre partiel en pré-catalyseur ainsi que l'entropie (ΔS^\ddagger) et d'enthalpie libre (ΔG^\ddagger) d'activation.

3.4 Partie expérimentale

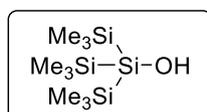
Procédures générales :

Toutes les synthèses de complexe ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant les techniques des Schlenks ou en boîte à gants (Jacomex; $O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 5$ ppm). CaI_2 , SrI_2 et BaI_2 en billes (99.999 %, Aldrich) ont été utilisés. Le thf a été distillé sous argon sur Na/benzophenone avant utilisation. L'éther de pétrole (40-60 °C), le toluène, le dichlorométhane et le diéther ont été collectés à partir d'une fontaine MBraun SPS-800. Les solvants deutérés (Eurisotop, Saclay, France) ont été séchés sur tamis moléculaire 3 Å activé et dégazés par freeze-thaw. $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_2]$,^[1] $[Sr\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_2]$ ^[1] et $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_2]$,^[1] ont été synthétisés selon les procédures décrites dans la littérature. Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AM-400 ou AM-500. L'attribution des signaux RMN a été réalisée à partir d'expériences 1D (1H , ^{13}C { 1H }) et 2D (COSY, HMBC, and HMQC).



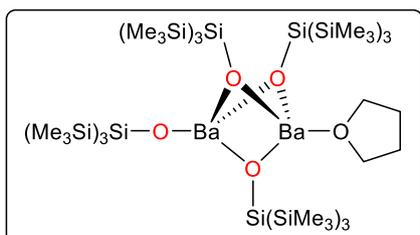
ClSi(SiMe₃)₃ :

Dans un mélange CCl_4 (15 mL) et $CHCl_3$ (50 mL) est ajouté du $HSi(SiMe_3)_3$ (10.0 g, 40 mmol) sous agitation. La solution est ensuite portée à reflux pendant 12 h. Le mélange est refroidi à température ambiante est concentré sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile jaune clair. Rendement (11.2 g, 98%). 1H NMR ($CDCl_3$, 400.16 MHz, 298 K): $\delta = 0.23$ (s, 27H; CH_3) ppm.



HOSi(SiMe₃)₃ :

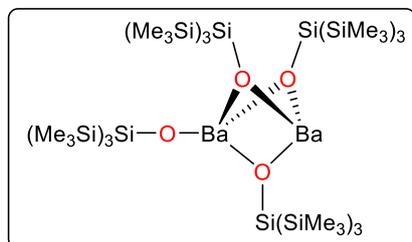
Dans un ballon contenant une solution de $ClSi(SiMe_3)_3$ (11.2 g, 40 mmol) dans 15 mL d'éther de pétrole est ajouté une mélange de triéthylamine (28 mL) et d'eau (36 mL). Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h. Après 24 h, l'agitation est stoppée la phase organique est isolée, séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement (10.04 g, 94%). 1H NMR ($CDCl_3$, 400.16 MHz, 298 K): $\delta = 0.18$ (s, 27H; CH_3) ppm. 1H NMR (C_6D_6 , 400.16 MHz, 298 K): $\delta = 0.21$ (s, 27H; CH_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 100.62 MHz, 298 K): $\delta = -0.38$ (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -1.13$, -13.23 ppm.



$[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}.thf]$:

Une solution de $HOSi(SiMe_3)_3$ (308 mg, 1.2 mmol) dans 6 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (thf)_2]$ (350 mg, 0.6 mmol) dans 6 mL d'éther de pétrole. Le mélange est agité pendant 2 h. La solution est ensuite concentrée jusqu'à formation de cristaux incolores et stockée au congélateur à -43 °C. Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été

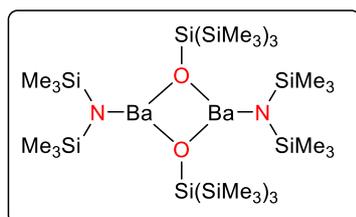
obtenus après 12 h. Rendement (310 mg, 76%). $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 3.40$ (m, 4H; CH_2 thf), 1.30 (m, 4H; CH_2 thf), 0.38 (s, 108 H; CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 68.85$ (CH_2 thf), 25.28 (CH_2 thf), 1.66 (CH_3) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -19.35, -28.21$ ppm.



[Ba₂{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}₃{OSi(SiMe₃)₃}] :

Une solution de HOSi(SiMe₃)₃ (347 mg, 1.3 mmol) dans 6 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] (300 mg, 0.7 mmol) dans 6 mL d'éther de pétrole. Le mélange est agité pendant

2 h. La solution est ensuite concentrée jusqu'à formation de cristaux incolores et stockée au congélateur à -43 °C. Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus après 12 h. Rendement (270 mg, 62%). $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 0.35$ (s, 108 H; CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 100.00 MHz, 298 K): $\delta = 1.76$ (CH_3) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -19.37, -27.02$ ppm.



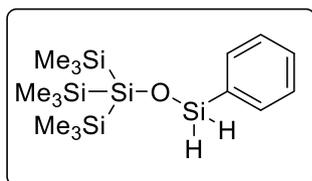
[Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}{N(SiMe₃)₂}]₂ :

Une solution de HOSi(SiMe₃)₃ (693 mg, 2.6 mmol) dans 20 mL d'éther de pétrole est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] (1.2 g, 2.6 mmol) dans 20 mL d'éther de

pétrole. Le mélange est agité pendant 2 h et la formation d'un solide blanc est observée. Le produit est isolé par filtration puis séché sous vide. Le filtrat est placé dans le congélateur à -43 °C offrant un lot cristaux incolores. Rendement total (1.12 g, 76%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans l'éther de pétrole à -43 °C. $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 0.36$ (s, 27H; SiSiCH₃), 0.32 (s, 27H; SiSiCH₃), 0.27 (s, 36H; NSiCH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 5.81$ (SiSiCH₃), 1.99 (SiSiCH₃), 1.58 (NSiCH₃) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -18.60, -19.22, -19.27, -24.69, -27.74$ ppm.

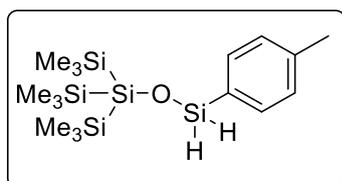
Procédure in-situ pour la caractérisation de produit de couplage :

Un tube RMN est placé dans un tube de Schlenk puis placé sous atmosphère inerte par cycles vide-argon. Dans le tube RMN sont ensuite introduits dans l'ordre un équivalent de silanol, 500 μL de C_6D_6 , 100 μL d'une solution stock de catalyseur et un équivalent de silane. Le tube est ensuite fermé et agité vigoureusement pendant quelques secondes.

**PhSiH₂OSi(SiMe₃)₃ :**

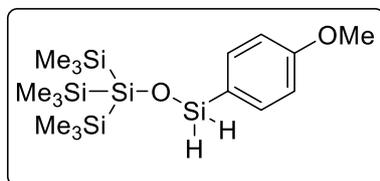
Ce produit a été préparé par la méthode in-situ. HOSi(SiMe₃)₃ (27.0 mg, 0.1 mmol), PhSiH₃ (11.0 mg, 0.1 mmol) et [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] (0.9 mg, 2.0 μmol). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.61 (m, 2H; ortho-*H*),

7.16 (m, 3H; meta-*H* and para-*H*), 5.31 (s, 2H, ¹J_{29Si-1H} = 213.8 Hz; SiH₂), 0.23 (s, 27H; CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 135.44 (CSiH₂), 134.24 (ortho-C), 130.59 (para-C), 128.37 (meta-C), -0.08 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -0.81, -15.70, -26.26 ppm. Mass spectrometry: [M-H]⁺, m/z théorique 369.13723, trouvé 369.1370 (1 ppm).

***p*-Me-C₆H₄-SiH₂OSi(SiMe₃)₃ :**

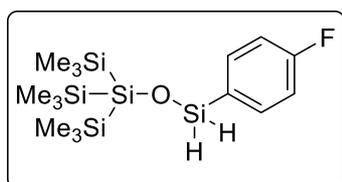
Ce produit a été préparé par la méthode in-situ. HOSi(SiMe₃)₃ (27.0 mg, 0.1 mmol), *p*-Me-C₆H₄-SiH₃ (12.0 mg, 0.1 mmol) et [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] (0.9 mg, 2.0 μmol). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.57 (m,

2H; ortho-*H*), 7.02 (m, 2H; meta-*H*), 5.36 (s, 2H; SiH₂, ¹J_{29Si-1H} = 212.9 Hz), 2.05 (s, 3H; CH₃), 0.25 (s, 27H; CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 140.46 (para-C), 134.40 (ortho-C), 132.00 (CSiH₂), 129.22 (meta-C), 21.53 (CH₃), -0.06 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -1.23, -15.71, -26.07 ppm. Mass spectrometry: [M-H]⁺, m/z théorique 383.15288, trouvé 383.1521 (2 ppm).

***p*-OMe-C₆H₄-SiH₂OSi(SiMe₃)₃ :**

Ce produit a été préparé par la méthode in-situ. HOSi(SiMe₃)₃ (27.0 mg, 0.1 mmol), *p*-OMe-C₆H₄-SiH₃ (14.0 mg, 0.1 mmol) et [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] (0.9 mg, 2.0 μmol). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz,

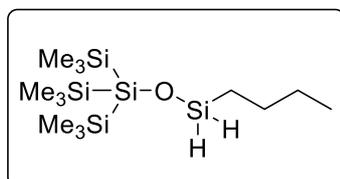
298 K): δ = 7.58 (m, 2H; ortho-*H*), 6.81 (m, 2H; meta-*H*), 5.36 (s, 2H; SiH₂, ¹J_{29Si-1H} = 212.6 Hz), 3.24 (s, 3H; OCH₃), 0.26 (s, 27H; CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 162.06 (para-C), 136.01 (ortho-C), 126.50 (CSiH₂), 114.29 (meta-C), 54.54 (OCH₃), -0.05 (CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 79.49 MHz, 298 K): δ = -1.49, -15.73, -26.02 ppm. Mass spectrometry: [M-H]⁺, m/z théorique 401.16345, trouvé 401.1633 (0 ppm).

***p*-F-C₆H₄-SiH₂OSi(SiMe₃)₃ :**

Ce produit a été préparé par la méthode in-situ. HOSi(SiMe₃)₃ (27.0 mg, 0.1 mmol), *p*-F-C₆H₄-SiH₃ (13.0 mg, 0.1 mmol) et [Ba{N(SiMe₃)₂}₂] (0.9 mg, 2.0 μmol). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.42 (m,

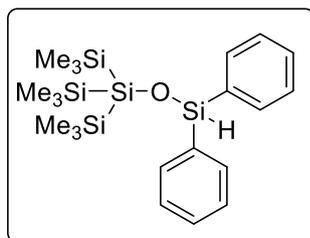
2H; ortho-*H*), 6.82 (m, 2H; meta-*H*), 5.23 (s, 2H, ¹J_{29Si-1H} = 215.1 Hz; SiH₂), 0.22 (s, 27H; CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 164.91 (d, ¹J_{19F-13C} = 249.6, para-C), 136.42 (d, ³J_{19F-13C} = 7.8, ortho-C), 131.06 (d, ⁴J_{19F-13C} = 3.8, CSiH₂), 115.62 (d, ²J_{19F-13C} = 20.0, meta-C), -0.12 (CH₃) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -0.43, -15.70, -26.71$ ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -109.35$ ppm. Mass spectrometry: $[\text{M}-\text{H}]^+$, m/z théorique 387.12781, trouvé 387.1277 (0 ppm).



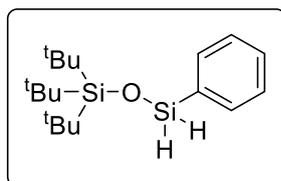
$n\text{-BuSiH}_2\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3$:

Ce produit a été préparé par la méthode in-situ. $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (27.0 mg, 0.1 mmol), $n\text{-BuSiH}_3$ (9.0 mg, 0.1 mmol) et $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (0.9 mg, 2.0 μmol). ^1H NMR (C_6D_6 , 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 4.87$ (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz; $^1J_{29\text{Si-1H}} = 204.4$ Hz; SiH_2), 1.41 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.30 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H; $^3J_{\text{H-H}}$, 7.2 Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.69 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.27 (s, 27H; CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 26.04$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.62 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 15.23 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.01 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), -0.04 (CH_3) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -2.48, -15.83, -17.25$ ppm. Mass spectrometry: $[\text{M}-\text{H}]^+$, m/z théorique 349.16853, trouvé 349.1682 (1 ppm).



$\text{Ph}_2\text{SiHOSi}(\text{SiMe}_3)_3$:

Ce produit a été préparé par la méthode in-situ. $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (27.0 mg, 0.1 mmol), Ph_2SiH_2 (19.0 mg, 0.1 mmol) et $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (1.8 mg, 4.0 μmol). ^1H NMR (C_6D_6 , 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.67$ (m, 4H; ortho- H), 7.16 (m, 6H; meta- H and para- H), 5.73 (s, 1H, $^1J_{29\text{Si-1H}} = 211.15$ Hz; SiH_2), 0.22 (s, 27H; CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 136.75$ (para- C), 136.06 (CSiH_2), 134.60 (ortho- C), 130.44 (meta- C), -0.03 (CH_3) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = -2.00, -15.81, -19.05$ ppm. Mass spectrometry: $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z théorique 447.18418, trouvé 447.1841 (0 ppm).



$\text{PhSiH}_2\text{OSi}(\text{tBu})_3$:

Ce produit a été préparé par la méthode in-situ. $\text{HOSi}(\text{tBu})_3$ (22.0 mg, 0.1 mmol), PhSiH_3 (11.0 mg, 0.1 mmol) et $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (0.9 mg, 2.0 μmol). ^1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.71-7.68$ (m, 2H; ortho- H), 7.19-7.17 (m, 3H; meta- H and para- H), 5.51 (s, 2H; SiH_2 , $^1J_{29\text{Si-1H}} = 215.9$ Hz), 1.12 (s, 27H; CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 135.50$ (CSiH_2), 134.49 (ortho- C), 130.60 (para- C), 128.42 (meta- C), 29.93 (CH_3), 23.25 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 79.49 MHz, 298 K): $\delta = 6.36, -29.34$ ppm.

Procédure générale pour le suivi cinétique :

Un tube RMN est placé dans un tube de Schlenk puis placé sous atmosphère inerte par cycles vide-argon. Dans le tube RMN sont ensuite introduits dans l'ordre un équivalent de silanol, 500 μL de C_6D_6 , 100 μL d'une solution stock de catalyseur et un équivalent de silane. Le tube est ensuite fermé et agité vigoureusement pendant quelques secondes avant d'être placé dans le spectromètre (Bruker AM 500) préchauffé à la nécessaire. La cinétique est suivie par la commande multizg de l'outil topspin.

3.5 Références

- [1] (a) D. C. Rosenfeld, D. S. Kuiper, E. B. Lobkovsky, P. T. Wolczanski, *Polyhedron*, 2006, **25**, 251; (b) T. J. Boyle, R. M. Sewell, L. A. M. Ottley, H. D. Pratt, C. J. Quintana, S. D. Bunge, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1825; (c) O. L. Sydora, D. S. Kuiper, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, A. Dinescu, T. R. Cundari, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2008; (d) B. Schweder, H. Gorls, D. Walther, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **286**, 14; (e) M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11845; (f) I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak, *Polyhedron*, 2001, **20**, 3015; (g) B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, *Organometallics*, 2002, **21**, 3263; (h) T. J. Boyle, L. A. M. Ottley, C. A. Aplett, C. A. Stewart, S. M. Hoppe, K. L. Hawthorne, M. A. Rodriguez, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6174.
- [2] (a) S. R. Drake, W. E. Streib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3205; (b) P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Can. J. Chem.*, 1995, **73**, 797; (c) M. J. McGearry, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2699; (d) F. Diedrich, U. Klingebiel, F. Dall'Antonia, C. Lehmann, M. Noltemeyer, T. R. Schneider, *Organometallics*, 2000, **19**, 5376; (e) C. A. Zechmann, T. J. Boyle, M. A. Rodriguez, R. A. Kemp, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **319**, 137; (f) T. J. Boyle, B. A. Hernandez-Sanchez, C. M. Baros, L. N. Brewer, M. A. Rodriguez; (g) *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 2016; (h) L. Wang, C. E. Kefalidis, T. Roisnel, S. Sinbandhit, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, 2015, **34**, 2139; (i) T. J. Boyle, R. M. Sewell, L. A. M. Ottley, H. D. Pratt III, C. J. Quintana, S. D. Bunge, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1825.
- [3] W. A. Wojtczak, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6638.
- [4] J. A. Darr, S. R. Drake, D. J. Williams, A. M. Z. Slawin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 866.
- [5] A. N. Kornev, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, **73**, 1065.
- [6] Handbook of Chemistry and Physics, 81st ed.; CRC Press: BocaRaton, FL, 1980.
- [7] T. J. Boyle, J. M. Sears, D. Perales, R. E. Cramer, P. Lu, R. O. Chan, B. A. Hernandez-Sanchez, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 8806.
- [8] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* 2007, 955.
- [9] (a) S. R. Drake, W. E. Streib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3205; (b) J. A. Darr, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5704; (c) M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.*, 1994, 479, 141; (d) I. A. Baxter, J. A. Darr, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, D. Michael, P. Mingos, *J. Chem. Crystallogr.*, 1998, **28**, 221; (e) M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.*, 1999, 743; (f) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.*, 2000, 607,

- 112; (g) M. Gärtner, H. Görlsa, M. Westerhausen, *Dalton Trans.*, 2008, 1574; (h) L. Clark, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, P. Mountford, J. P. Townley, J. Wang, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 9294.
- [10] B. Schweder, H. Gorls, D. Walther, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **286**, 14.
- [11] (a) Y. Kawakami, Y. Ito, K. Toida, *Macromolecules*, 1993, **26**, 1177. (b) Y. Kawakami, K. Toida, *Macromolecules*, 1995, **28**, 816. (c) Y. Kawakami, M. Ichitani, H. Kunisada, Y. Yuki, *Polym. J.*, 1996, **28**, 513. (d) K. Komuro, Y. Kawakami, *Polym. Bull. (Berlin)*, 1999, **42**, 669; (e) R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, K. Dordrecht, *Silicon-Containing Polymers*, 2000; (f) D. E. Katsoulis, M. J. Loboda, E. Mc Quiston, L. Rodriguez, WO, 2008097877; *Chem. Abstr.*, 2008, **149**, 268717; (g) S. K. Lee, J. B. Seon, EP, 1498443; *Chem. Abstr.*, 2005, **142**, 135552.
- [12] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science; *Academic Press: Boston*, MA, 1990.
- [13] M. A. Brook, Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry, *Wiley-Interscience, New York*, 2000.
- [14] (a) Y. Satoh, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1836; (b) J. Kaźmierczak, K. Kuciński, D. Lewandowski, G. Hreczycho, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1201; (c) S. Pattanaik, C. Gunanathan, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 5552; (d) Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules*, 1999, **32**, 3540; (e) M. Igarashi, K. Kubo, T. Matsumoto, K. Sato, W. Ando, S. Shimada, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 19099; (f) B. Marciniak, P. Pawluc, G. Hreczycho, A. Macina, M. Madalska, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 1310.
- [15] (a) G. Hreczycho, P. Pawluc, B. Marciniak, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2743; (b) J. Kazmierczak, K. Kucinski, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 2509.
- [16] R. Wakabayashi, K. Kawahara, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 5273.
- [17] (a) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 3090; (b) D. Zhou, Y. Kawakami, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6902; (c) J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J. A. Cella, W. Fortuniak, M. Cypryk, J. Kurjata, K. Kazmierski, *Organometallics*, 2005, **24**, 6077; (d) J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7352; (e) D. B. Thompson, M. A. Brook, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 32; (f) S. Naumann, A. P. Dove, *Polym. Int.*, 2016, **65**, 16; (g) K. Fuchise, M. Igarashi, K. Sato, S. Shimada, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 2879.
- [18] (a) J. Kazmierczak, G. Hreczycho, *J. Catal.*, 2018, **367**, 95; (b) K. Kuciński, G. Hreczycho, *Inorg. Chim. Acta.*, 2019, **490**, 261.
- [19] C. Bellini, V. Dorcet, J-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 4564.
- [20] (a) S. Schiitte, U. Pieper, U. Klingebiel, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **446**, 45; (b) M. J. Kelly, A. E. J. Broomsgrove, I. R. Morgan, I. Siewert, P. Fitzpatrick, J. Smart, D. Vidovic, S. Aldridge,

Organometallics, 2013, **32**, 2674; (c) B. Laermann, M. Lazell, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *Dalton Trans.*, 1997, 1263; (d) D. Čas, N. Hurkes, S. Spirk, F. Belaj, C. Bruhn, G. N. Rechberger, R. Pietschnig, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12818; (e) U. Klingebiel, P. Neugebauer, I. Müller, M. Noltemeyer, I. Uson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 717; (f) A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, H. S. Park, M. Noltemeyer, *Organometallics*, 1998, **17**, 5225.

[21] (a) M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Foiling, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1723; (b) R. Huerta-Lavorie, D. V. Báez-Rodríguez, J. García-Ríos, E. Martínez-Vollbert, D. Martínez-Otero, V. Jancik, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 6069; (c) G. Lapadula, A. Bourdolle, F. Allouche, M. P. Conley, I. del Rosal, L. Maron, W. W. Lukens, Y. Guyot, C. Andraud, S. Brasselet, C. Copéret, O. Maury, R. A. Andersen, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 1062; (d) G. Lapadula, M. P. Conley, C. Copéret, R. A. Andersen, *Organometallics*, 2015, **34**, 2271; (e) B. McNerney, S. Mummadi, F. Hung-Low, D. B. Cordes, D. K. Unruh, C. Krempner, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **70**, 103.

[22] (a) C. Krempner, U. Jäger-Fiedler, M. Kockerling, H. Reinke, *Organometallics*, 2009, **28**, 382; (b) S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron*, 1998, **17**, 1055; (c) J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Furstner, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 10281; (d) A. Voigt, R. Murugavel, M. L. Montero, H. Wessel, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, I. Uson, T. Albers, A. Parisini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1001.

[23] (a) A. D. Dilman, D. E. Arkhipov, P. A. Belyakov, M. I. Struchkova, V. A. Tartakovsky, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2006, **55**, 517; (b) A. D. Dilman, P. A. Belyakov, A. A. Korlyukov, M. I. Struchkova, V. A. Tartakovsky, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 2913.

[24] (a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1371; (b) D. Kost, I. Kalikhman, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds; Wiley: Chichester, U.K.*, 1998, **2**, 1339; (c) A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 733.

[25] (a) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9670; (b) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3748.

[26] (a) B. Maitland, M. Wiesinger, J. Langer, G. Ballmann, J. Pahl, H. Elsen, C. Färber, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 11880; (b) B. Maitland, M. Wiesinger, J. Langer, G. Ballmann, J. Pahl, H. Elsen, C. Färber, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 16654.

Chapitre IV : Baryum-Borylates et Baryum-Silanolates de Basse Coordinance: Etude Structurale

Chapitre IV : Complexes de Baryum de Basse Coordinance: Synthèse et Etude Structurale

4.1 Introduction

Les ligands alcoolates $\{RO\}^-$ (R = alkyle) font partie des ligands les plus communs dans la chimie organométallique et inorganique.^[1] Cependant, cette généralité ne s'applique pas aux métaux alcalino-terreux larges (Ca, Sr et Ba) et particulièrement au baryum pour lequel il existe peu d'exemples d'alcoolates bien définis. Leur rareté est majoritairement due aux propriétés intrinsèques du baryum telles que sa taille,^[2] son électropositivité,^[3] et son affinité pour les hauts nombres de coordination (8 ou plus) combinées à un fort caractère π -donneur des ligands alcoolates conduisant le plus souvent à la formation d'espèces polynucléaires peu ou pas solubles.

L'utilisation d'alcools usuels tels que t BuOH génère des agrégats comme $[Ba(O^tBu)_2(HO^tBu)_2]_4$ ^[1] ou l'oxo-cluster $[H_3Ba_6(O)(O^tBu)_{11}(OCe_2CH_2O)(thf)_3]$.^[2] De plus, la formation d'espèces polynucléaires faiblement solubles est un facteur important dans l'équilibre de Schlenk, favorisant ainsi la redistribution de ligands. Cette redistribution, favorisée par la précipitation d'espèces de haute nucléarité limite fortement la stabilité des complexes hétéroleptiques alcoolates et explique en partie leur rareté. Le premier complexe moléculaire baryum-alcoolate soluble reporté fut $[Ba\{\kappa^4-N(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2OH)_2\}_2]$ ^[3] (**I** Figure 4.1). Il a été suivi par le dimère $[Ba_2(\mu^2-OCPh_3)_3(OCPh_3)(thf)_3]$ (**II**) obtenu à partir du très encombré triphénylméthanol^[4] et par $[Ba\{\kappa^3-O(CH_2CH_2O)_2\}\{\kappa^3-O(CH_2CH_2OH)_2\}_2]$ (**III**).^[5] Néanmoins, dans ces complexes les métaux présentent des nombres de coordination élevés, entre 5 et 9.

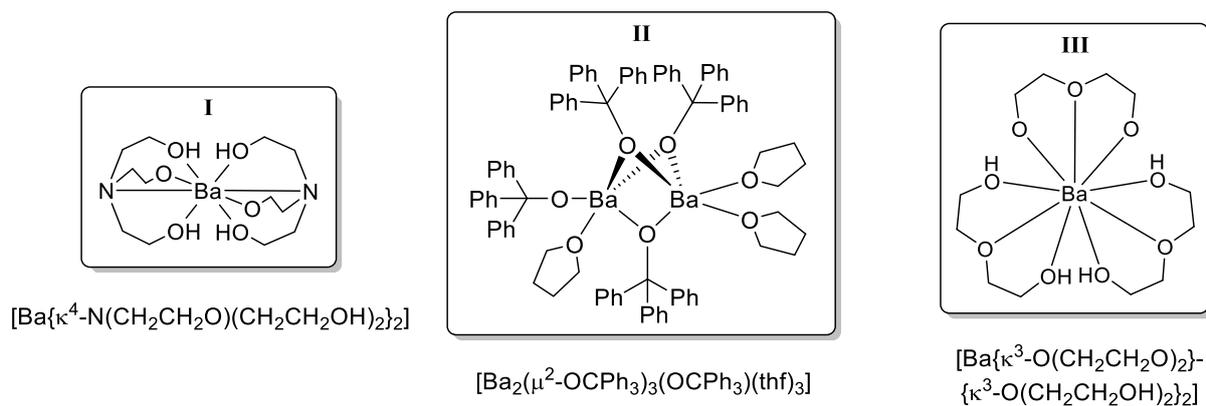


Figure 4.1. Exemple de complexes moléculaires baryum-alcoolates solubles.^[3-5]

Au fil des années, différentes stratégies ont été envisagées pour la synthèse et la stabilisation de complexes-baryum alcoolates homoleptiques de faible nucléarité possédant une bonne solubilité.

La première stratégie, consiste à utiliser des ligands suffisamment volumineux pour conférer une protection stérique autour du métal. Parmi ceux-là, les phénols substitués en positions 2 et 6 ont prouvé leur efficacité permettant par exemple la synthèse de $[\text{Ba}\{\text{O}(2,6\text{-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)\}_2.\text{pyr}_4]$ ^[6a] (Figure 4.2, **IV**) $[\text{Ba}\{\text{O}(2,6\text{-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)\}_2.\text{thf}_3]$ ^[6b] (**V**) et $[\text{Ba}_2\{\mu_2\text{-O}(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)\}_3\{\text{O}(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)\}]$ ^[6c]

La seconde méthode est l'utilisation d'alcoolates appauvris en électrons, de façon à limiter leur capacité à ponter entre plusieurs ions métalliques en diminuant la densité électronique disponible sur l'oxygène. Pour cette raison, différentes modifications ont été graduellement apportées aux ligands. L'utilisation d'un atome de bore ou de silicium en α de l'oxygène a été étudiée, tout comme l'ajout de groupements électroattracteurs sur le carbone en position α de l'oxygène. Ainsi, l'utilisation de ligands alcoolates fluorés possédant des groupements CF_3 a permis la synthèse de complexes de baryum de basse nucléarité tels que $[\text{Ba}(\text{amak})_2]$ (**VI** ; $\text{amak} = (\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me})\text{NCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$), $[\text{Ba}(\text{PFTB})_2(\text{thf})_4]$ (**VII** ; $\text{PFTB} = \text{HOC}(\text{CF}_3)_3$) et $[\text{Ba}(\text{PFTB})_2(\text{dme})_3]$ (**VIII**) (Figure 2.2).^[7]

Néanmoins, malgré l'utilisation de ces deux approches synthétiques, dans la majorité des cas les complexes de basse nucléarité obtenus nécessitent, pour être stables, la présence de bases de Lewis tels que des solvants coordinants (thf, dme, pyridine, hmpa etc.) ou de bras chélatants additionnels sur les ligands (Figure 4.2). De fait, les complexes alcoolates de basse nucléarité présentent généralement des nombres de coordination élevés (entre 6 et 10) pouvant affecter leur réactivité.^[3-7]

Nous nous sommes ici intéressés à la synthèse de complexes dérivés des alcoolates homo- et hétéroleptiques de basse nucléarité et de faible coordinance. Pour cela, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de borylates et silanolates qui ont déjà démontré leur utilité dans les chapitres II et III. Les synthèses de complexes de type alcoolate homo- ou hétéroleptiques des métaux alcalino-terreux (plus spécialement de baryum) de basse nucléarité homo- ou hétéroleptiques, ainsi qu'une discussion sur la capacité pontante de nos ligands, sont décrites dans ce chapitre.

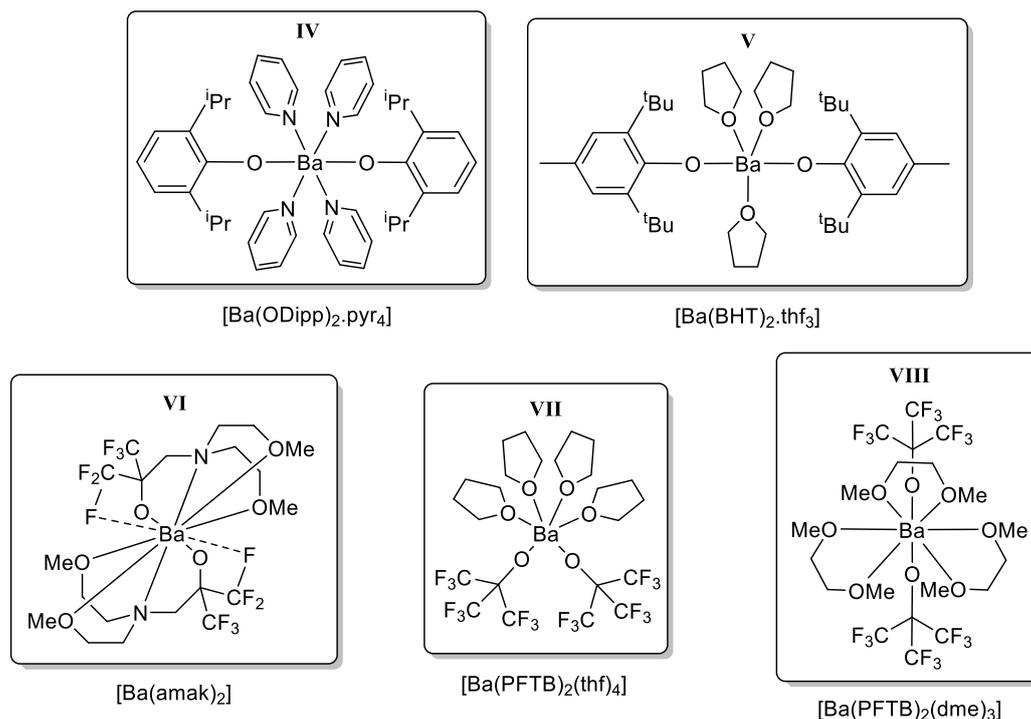


Figure 4.2. Exemples de complexes de baryum portant des ligands alcoolates encombrés ou fluorés.^[7]

4.2 Synthèse de complexes de type alcoolate de basse coordinance

4.2.1 Complexes baryum borylates

Dans le chapitre II, l'utilisation du proligand $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**) a permis de démontrer l'utilité des ligands borylates pour la synthèse de complexes de baryum de basse nucléarité et de faible coordinance. De plus, nous avons observé que l'utilisation d'interactions secondaires, comme des interactions π dans $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2(\text{tol})]$ ou des interactions agostiques dans $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$, étaient souvent nécessaires pour stabiliser ces composés. C'est pourquoi, dans cette section, nous décrivons la synthèse et l'utilisation de différents acides boriniques pour préparer de nouveaux complexes de baryum de basse coordinance.

4.2.1.1 Synthèse d'acides boriniques

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la préparation d'acides boriniques possédant deux différentes propriétés importantes. La première caractéristique recherchée est la possibilité d'établir des interactions secondaires ($\text{Ae}\cdots\text{C}(\pi)$ et $\text{Ae}\cdots\text{F}$) entre le ligand et le centre métallique. La seconde, quant à elle, est l'encombrement stérique afin de limiter au maximum la formation d'espèces polynucléaires.

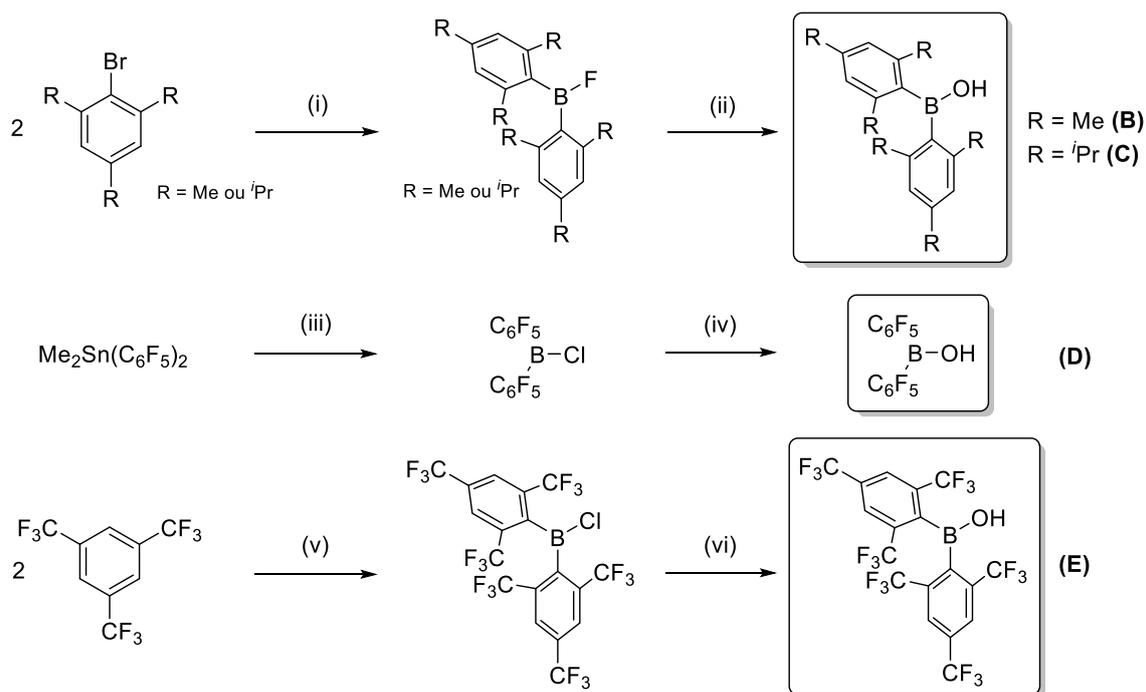


Schéma 4.1. Synthèse des acides boriniques **B-E**. Conditions réactionnelles: (i) thf, Mg, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 1 eq, reflux, 12 h, 81 et 85%; (ii) Et_2O , H_2O , 6 h, (**B**) 93%, (**C**) 94%; (iii) toluène, BCl_3 1eq, -78°C à reflux, 24 h, 60%; (iv) Et_2O , H_2O , 6 h, 25°C , 92%; (v) ${}^n\text{BuLi}$ 2 eq, Et_2O , BCl_3 1 eq, -78°C à 25°C , 3 h, 66%; (vi) Et_2O , H_2O , 6 h, 25°C , 97%.

Quatre acides boriniques possédant des substituants susceptibles de fournir des interactions secondaires ont été synthétisés (Schéma 4.1). Ces proligands ont été caractérisés en solution par RMN multinucléaire (${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{11}\text{B}$ et ${}^{19}\text{F}$) et à l'état solide par DRX (Annexe 7.6-7.9). Les composés **B**, **C**, **D** et **E** obtenus sous forme de cristaux incolores présentent une bonne solubilité dans les solvants organiques dont les alcanes et les aromatiques. $\text{HOB}(\text{mes})_2$ (**B**) et $\text{HOB}(\text{tripp})_2$ (**C**), ont été synthétisés avec d'excellents rendements selon un protocole en deux étapes adapté d'une procédure publiée en 1957.^[8] $\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**D**), dérivé du borane de Piers $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$,^[9] est obtenu en deux étapes : tout d'abord avec la synthèse du composé $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, préparé en faisant réagir un mélange équimolaire de $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ et de BCl_3 (rendement 60% après sublimation), puis par hydrolyse de ce dernier dans un mélange eau/diéthyl éther. L'acide borinique **D**, contrairement à **B** et **C** possède une structure trimérique à l'état solide formant un cœur hexagonale B_3O_3 (Annexe 7.8). Cet arrangement découle de la forte acidité de Lewis des atomes de bore induite par leurs substituants (C_6F_5) très électroattracteurs. Quant à lui, $\text{HOB}(\text{fmes})_2$ (**E**, fmes = 2,4,6-tris(trifluorométhyl)phényle), est obtenu par hydrolyse de l'intermédiaire $\text{ClB}(\text{fmes})_2$, lui-même préalablement préparé en faisant réagir deux équivalents de $[\text{Li}(\text{fmes})]$ et un équivalent de BCl_3 .

4.2.1.2 Synthèse et caractérisation des complexes baryum-borylates

A. Proligands HOB(mes)₂ (**B**) et HOB(tripp)₂ (**C**)

Pour l'étude de ces deux proligands, nous avons commencé par **B**, déjà connu pour la synthèse de plusieurs borylates, dont les complexes de magnésium [Mg{OB(mes)₂}Br.LiBr.(Et₂O)₂]₂, [Mg{OB(mes)₂}Me.thf]₂ et [Mg{OB(mes)₂}ⁿBu.thf]₂ décrits par Martyn P. Coles.^[10-11] Dans un premier temps, les conditions réactionnelles utilisées dans le Chapitre II pour la synthèse de **1** et **2** (25 °C, toluène, 2 h d'agitation) ont été répétées avec **B** pour obtenir les complexes homo- et hétéroleptique analogues de ces derniers. Toutefois, seul l'oxocluster [Ba₄(O){OB(mes)₂}₆] a été isolé lors de chacune de ces deux réactions (Figure 4.3). Ce produit de décomposition a été cristallisé à de nombreuses reprises lors de nos tentatives de synthèse de complexes de baryum faisant appel au proligand **B**. Ce composé est un exemple de cluster inversé centré sur un atome d'oxygène.^[12]

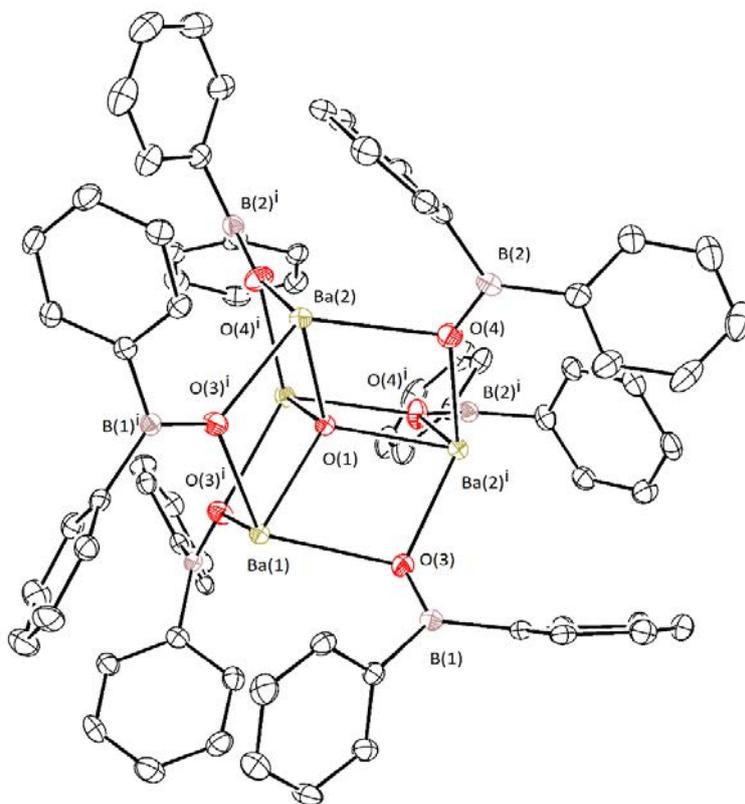


Figure 4.3. Représentation moléculaire ORTEP du complexe [Ba₄(O){OB(mes)₂}₆] à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Les hydrogènes ainsi que les groupements CH₃ ont été éliminés pour plus de clarté.

La formation de cet oxocluster n'est pas un cas isolé. C'est un phénomène connu lors de la synthèse de complexes alcoolates ou phénolates avec des métaux oxophiles.^[2,12,13,14] Pour le baryum, différents exemples ont pu être reportés avec notamment les complexes [HBa₅(O)(OPh)₉(thf)₈]^[2] [H₃Ba₆(O)-(O^tBu)₁₁(OCEt₂CH₂O)(THF)₃] et [H₄Ba₆(O)(OCH₂CH₂OMe)₁₄].^[12] Cette tendance à former des composés oxo est aussi très répandue dans la chimie du plomb (II) et des lanthanides (III) lors de l'utilisation des ligands alcoolates^[13a-b,14] ou silanolates.^[13c-d]

Nous nous sommes ensuite orientés vers le proligand **C** plus volumineux et donc moins sujet à la décomposition. La réaction de un ou deux équivalents de **C** avec $\text{BaN}'_2 \cdot \text{thf}_2$ dans le toluène à 25 °C a permis d'obtenir respectivement les composés $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\{\text{OB}(\text{tripp})_2\}]_2$ (**2**) et $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\text{-}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**3**) (Schéma 4.2). Ces produits ont tous deux été obtenus sous la forme de cristaux incolores avec des rendements modérés (**5**, 75%; **6**, 67%).

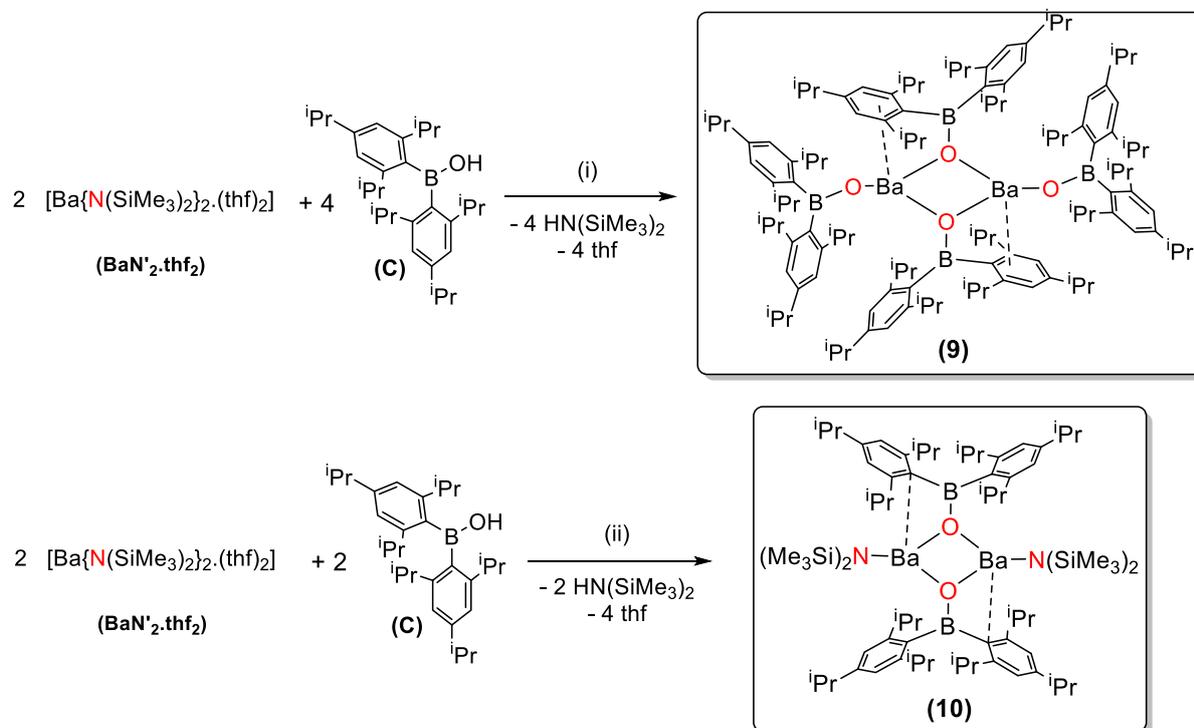


Schéma 4.2. Synthèse des complexes $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\{\text{OB}(\text{tripp})_2\}]_2$ (**9**) et $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\text{-}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**10**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, 75%; (ii) toluène, 25 °C, 2 h, 67%.

La RMN ^1H de **9** dans le C_6D_6 démontre l'absence de thf dans le produit en dépit de l'utilisation du précurseur $\text{BaN}'_2 \cdot \text{thf}_2$ qui contient lui du thf . Cette observation, déjà constatée dans le complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\}]_2$ (**2**), est inattendue et suggère un environnement très encombré autour du baryum. Par ailleurs, un phénomène dynamique a pu être observé par RMN ^1H dans C_6D_6 au niveau des borylates, avec la présence de résonances très larges et mal définies qui ne permettent pas une identification formelle du composé (Figure 4.4, haut). La RMN ^1H de **9** dans le $\text{thf}-d_8$, quant à elle, a permis d'authentifier **9** sans ambiguïté (Figure 4.4, bas). La RMN ^{11}B dans le $\text{thf}-d_8$ s'est aussi révélée informative. Elle montre un déplacement chimique $\delta_{11\text{B}} = 47.15$ ppm significativement différent de **C** ($\delta_{11\text{B}} = 52.21$ ppm). Cette différence est similaire à celles observées avec $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (cf. Chapitre II), avec néanmoins un écart moins prononcé.

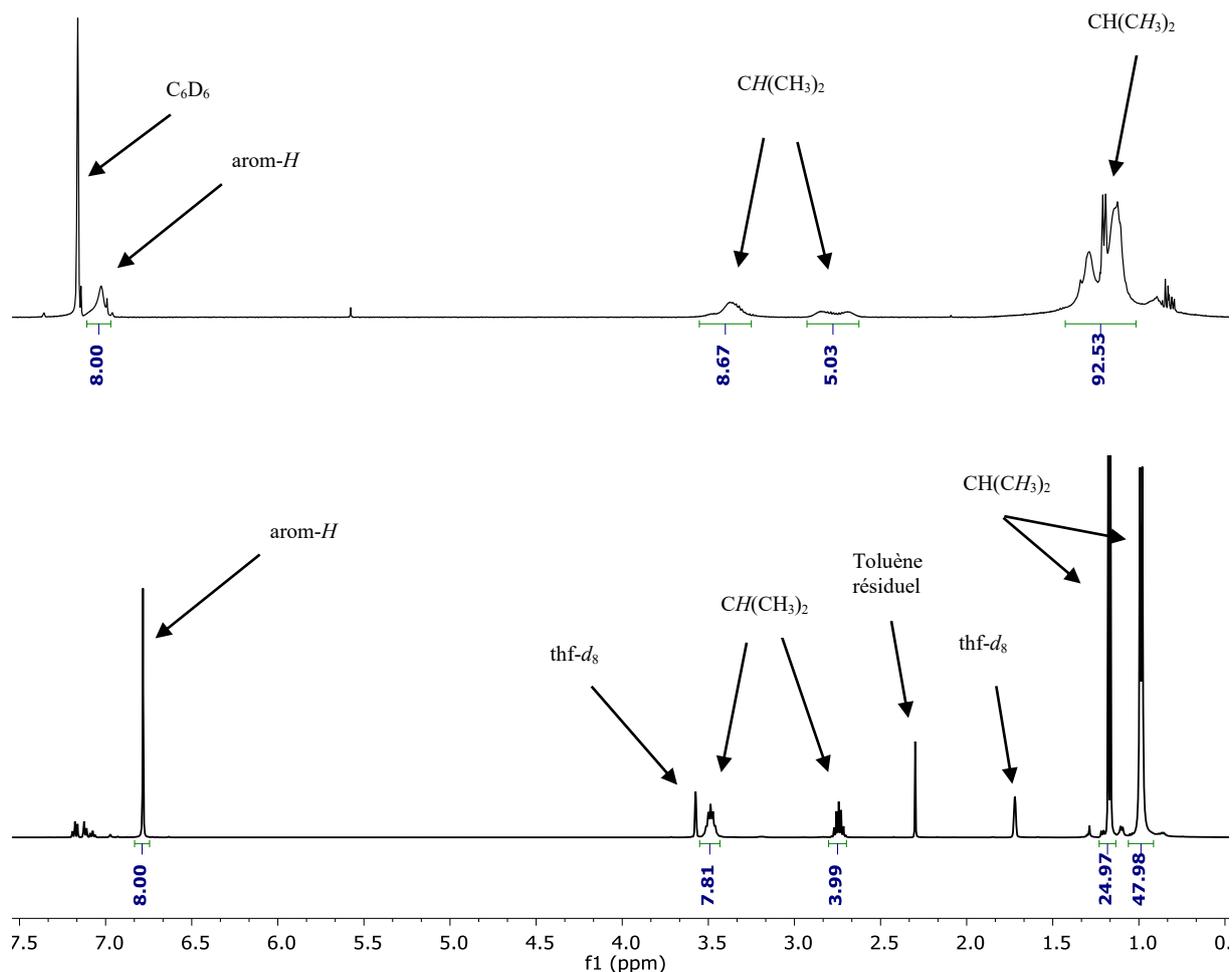


Figure 4.4. Spectre RMN ^1H (298 K, 500 MHz) dans le C_6D_6 (haut) et le $\text{thf-}d_8$ (bas) du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB(tripp)}_2\}\{\text{OB(tripp)}_2\}_2]$ (**9**).

La structure moléculaire de **9** à l'état solide montre un complexe dimérique sans thf coordonné (Figure 4.5). Il possède deux borylates pontants et deux terminaux, formant un cœur rhomboïdal Ba_2O_2 . Chaque atome de baryum possède un environnement tricoordiné avec une géométrie trigonale pyramidale déformée ($\Sigma_\theta(\text{Ba1}) = 320.0^\circ$). Cette forte déformation suggère l'existence d'interactions $\text{Ba}\cdots\text{C}(\pi)$. En effet, dans **9**, la position pontante des ligands borylates induit l'interaction d'un groupement 2,6- $i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ avec chacun des atomes de baryum. Ces interactions sont de type η^3 , avec des distances $\text{Ba}-\text{C}$ comprises entre 3.085 (2) et 3.315 (2) Å.

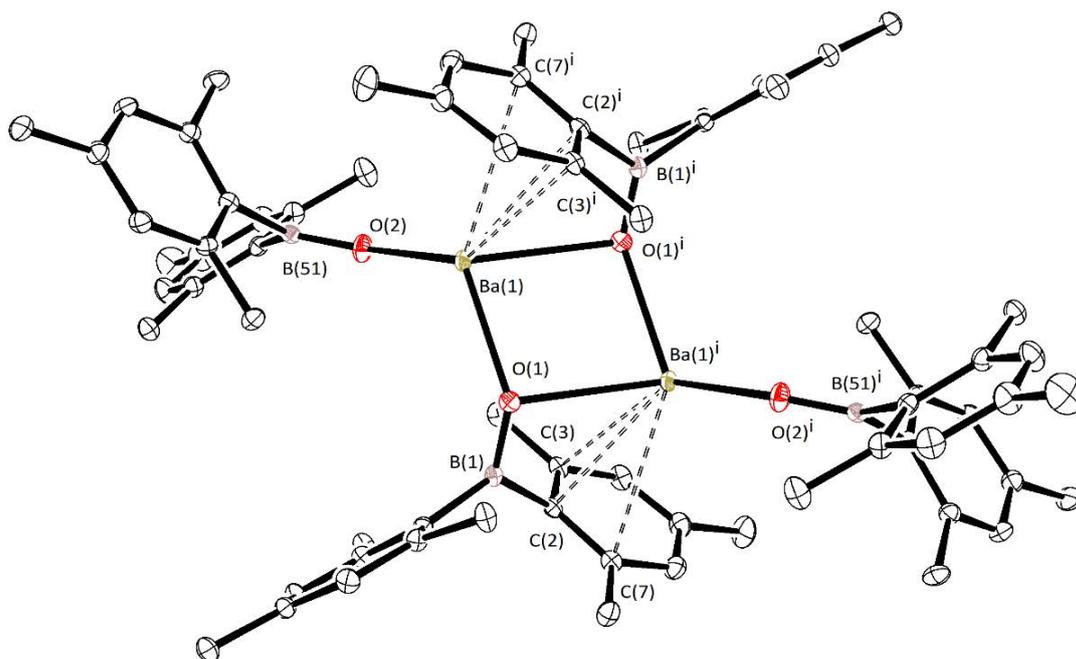


Figure 4.5. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\{\text{OB}(\text{tripp})_2\}_2]$ (**9**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Tous les hydrogènes CH ainsi que les groupements CH_3 ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles ($^\circ$) sélectionnés : $\text{Ba1-O1} = 2.569(1)$, $\text{Ba1}^i\text{-O1} = 2.811(1)$, $\text{Ba1-O2} = 2.417(1)$, $\text{O1-B1} = 1.334(2)$, $\text{O2-B51} = 1.318(2)$, $\text{Ba1-C2} = 3.085(2)$, $\text{Ba1-C3} = 3.199(2)$, $\text{Ba1-C7} = 3.315(2)$, $\text{O2-Ba1-O1} = 123.85(4)$, $\text{O2-Ba1-O1}^i = 114.97(4)$, $\text{O1-Ba1-O1}^i = 81.19(4)$, $\text{Ba1-O2-B51} = 148.28(11)$, $\text{Ba1-O1-B1} = 143.11(11)$, $\text{Ba1}^i\text{-O1-B1} = 105.40(10)$.

Concernant le complexe **10**, sa RMN ^1H du complexe dans le C_6D_6 a permis de mettre en évidence l'absence de thf dans le complexe. Malgré de substantiels phénomènes dynamiques en solution, le complexe a clairement pu être identifié, avec un rapport 1:1 entre les ligands amidure et borylate et sans traces d'espèces homoleptiques. Comme pour son dérivé homoleptique **9**, le spectre RMN ^{11}B de **10** présente une résonance unique avec déplacement chimique de 47.51 ppm blindé par rapport à l'acide borinique **B**.

Le complexe hétéroleptique **10** se présente à l'état solide sous forme d'un dimère possédant une structure centro-symétrique semblable à celle observée pour **2** (Figure 4.6). Dans **10**, chaque atome de baryum est dans un environnement tricoordiné possédant une géométrie trigonale pyramidale déformée ($\Sigma\theta(\text{Ba1}) = 325.4^\circ$). Cette géométrie suggère la présence d'interactions $\text{Ba}\cdots\text{C}(\pi)$. La position pontante des ligands borylates offre la possibilité à l'un de ces groupements $2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ d'interagir avec chacun des atomes de baryum induisant une coordination η^1 avec une distance $\text{Ba1-C41} = 3.137(2)$ Å. Néanmoins, une différence majeure au niveau du positionnement des ligands peut être observée en comparaison du complexe hétéroleptique **2**. En effet, **10** possède un cœur rhomboïdal Ba_2O_2 avec deux ligands borylates pontant, contrairement à **2** où les borylates occupent les positions terminales. Cette différence nous permet de voir que la modification des substituants de l'atome de bore altère le caractère

pontant des ligands borylates vis-à-vis de l'amidure $\{(\text{SiMe}_3)_2\text{N}\}^-$. Les ligands borylates se comportent dans **10** de façon analogue aux ligands pontants du complexe **9**, avec des distances interatomiques Ba–O (Ba1–O21 2.679(2) Å et Ba1ⁱ–O21 2.594(1) Å) plus longues que pour un borylate terminal (2.417(1) Å). Quant aux ligands amidures, ils présentent une distance Ba–N (Ba1–N1 2.551(2) Å) similaire aux valeurs observées dans la bibliographie pour un amidure terminal (entre 2.575 et 2.714 Å).^[15,16]

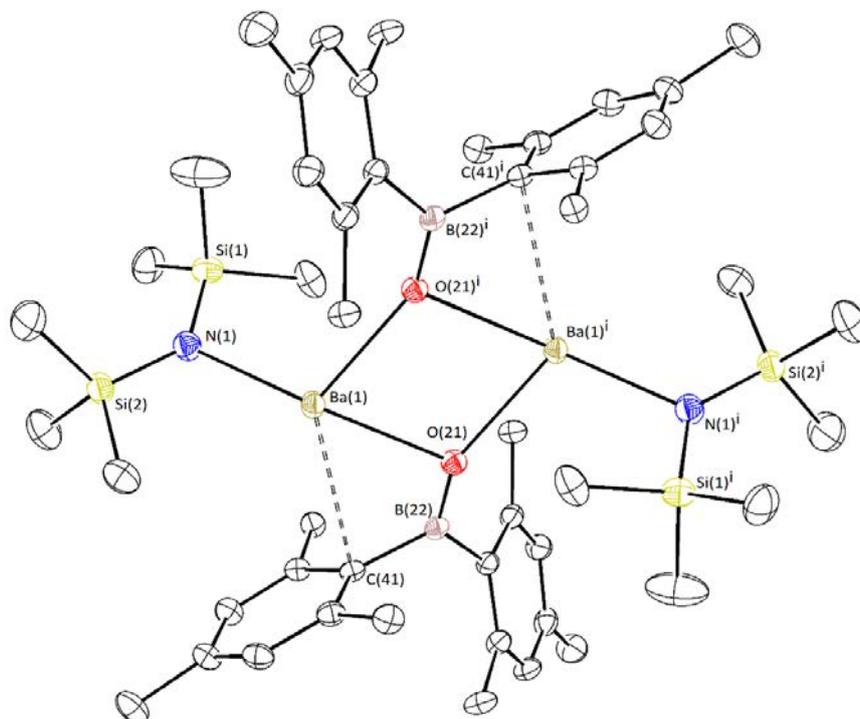


Figure 4.6. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB(tripp)}_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**10**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Les hydrogènes CH ainsi que les groupements CH₃ ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : Ba1–O21 = 2.679(2), Ba1ⁱ–O21 = 2.594(1), Ba1–N1 = 2.551(2), O21–B22 = 1.333(2), Ba1–C41 = 3.137(2), O21–Ba1–N1 = 140.52(5), O21ⁱ–Ba1–N1 = 109.53(5), O21–Ba1–O21ⁱ = 75.93(4), Ba1–O21–Ba1ⁱ = 104.07(5), Ba1–O21–B22 = 105.68(11), Ba1ⁱ–O21–B22 = 149.25(13).

B. Proligands $\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**D**) et $\text{HOB}(\text{fmes})_2$ (**E**)

Nous nous sommes ensuite intéressés aux acides boriniques **D** et **E**. Ces proligands portent des groupements aromatiques fluorés fortement électroattracteurs pouvant stabiliser les complexes attendus par des interactions $\text{Ba}\cdots\text{F}$. Ils ont fait preuve de comportements bien distincts vis-à-vis des précurseurs de baryum utilisés.

L'utilisation répétée de $[\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ (**D**) dans diverses conditions réactionnelles (rapport ligand/précurseur, solvant, température etc...) a conduit à la formation de plusieurs produits qui n'ont pas pu être clairement identifiés. L'analyse de chaque brut réactionnel par RMN ¹¹B a mis en évidence la présence de plusieurs résonances entre $\delta_{11\text{B}} = -5.0$ et -20.0 ppm, par opposition au déplacement chimique attendu entre $\delta_{11\text{B}} = 20.0$ et 30.0 ppm. L'existence de telles résonances en RMN suggère la

présence en solution de borures provenant par exemple d'une attaque nucléophile des groupements amidures sur l'atome de bore. Ce comportement a déjà été décrit dans le cas de l'aluminium, avec $[\{(Me_3Si)_2CH\}_2AlOH]_3$.^[17] En effet, l'ajout d' $iBuLi$ sur ce trimère a généré $[\{(Me_3Si)_2CH\}_2Al(CH_2CHMe_2)]$ et $[Li(CH_2NMe)_3(\mu-OH)_3Al_2\{CH(SiMe_3)_2\}_4]$, et non pas le complexe $[\{(Me_3Si)_2CH\}_2AlOLi]$ attendu (Schéma 4.3). La formation de ces deux produits est attribuée à une attaque nucléophile de l' $iBuLi$ sur l'atome d'aluminium. Cette réaction est favorisée par rapport à une réaction de protonolyse car la structure trimérique de $[\{(Me_3Si)_2CH\}_2AlOH]_3$ induit une forte diminution de l'acidité de la fonction OH. De même, dans le cas de l'acide borinique **D**, il est concevable que la formation de borures puisse être attribuée à la structure trimérique du proligand (Annexe 7.8) combinée à la présence de groupements fortement électroattracteurs sur les atomes de bore.

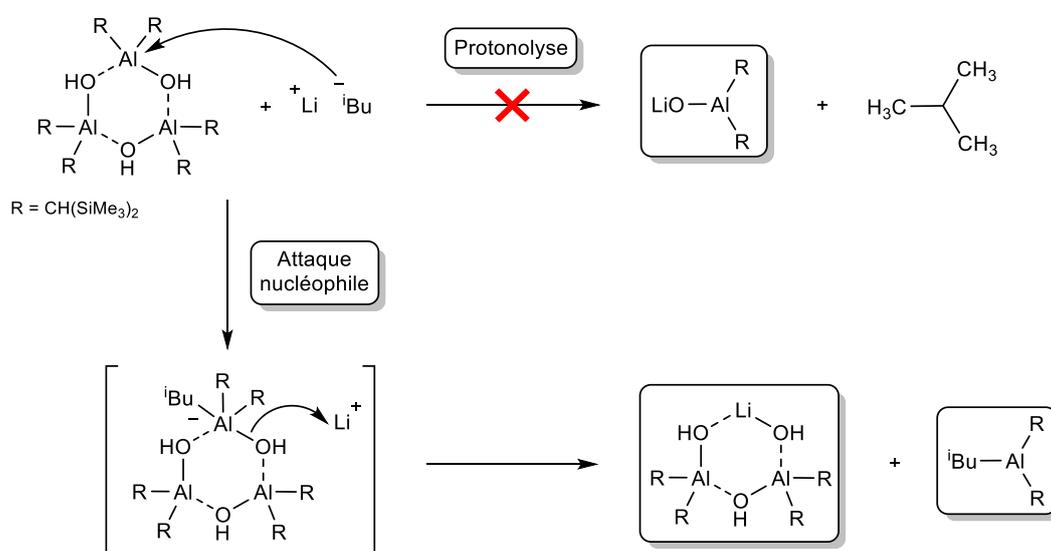


Schéma 4.3. Réaction de l'isobutyl lithium avec le trimère $[\{(Me_3Si)_2CH\}_2AlOH]_3$.^[17]

Afin de nous affranchir des problèmes liés à l'emploi de **D**, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de $HOB(fmes)_2$ (**E**), plus volumineux et possédant une structure monomérique à l'état solide. La réaction entre deux équivalents de **E** et $BaN'_2 \cdot thf_2$ ou BaN'_2 dans le toluène à température ambiante génère respectivement $[Ba\{\mu_2-OB(fmes)_2\}\{OB(fmes)_2\} \cdot thf]_2$ (**11**) et $[Ba\{\mu_2-OB(fmes)_2\}\{OB(fmes)_2\}]_\infty$ (**12**) sous la forme de solide blanc faiblement soluble dans les solvants aliphatiques et aromatiques (Schéma 4.4). Toutefois, contrairement aux proligands $HOB(tripp)_2$ (**C**) et $HOB\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**A**), la réaction équimolaire entre **E** et $BaN'_2 \cdot thf_2$ ou BaN'_2 n'a pas permis d'isoler le complexe hétéroleptique $[Ba\{OB(fmes)_2\}\{N(SiMe_3)_2\} \cdot thf_n]_2$ ($n = 0, 1$ ou 2) mais, à la place, a conduit à la précipitation systématique de composés **11** ou **12**.

Du fait de leur faible solubilité dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les données RMN des composés **11** et **12** ont été enregistrées dans le $thf-d_8$. La RMN ^{19}F de ces deux composés nous montre la présence de deux singulets correspondant aux groupements CF_3 en position *ortho* et *para* ($\delta_{19F} = -56.58$ et -63.98 ppm, respectivement). Quant à elle, la RMN ^{11}B nous montre, un déplacement

chimique $\delta_{11B} = 34.15$ ppm qui présente un blindage important par rapport à **E** ($\delta_{11B} = 43.48$ ppm), en accord avec le comportement observé pour les acides boriniques précédents.

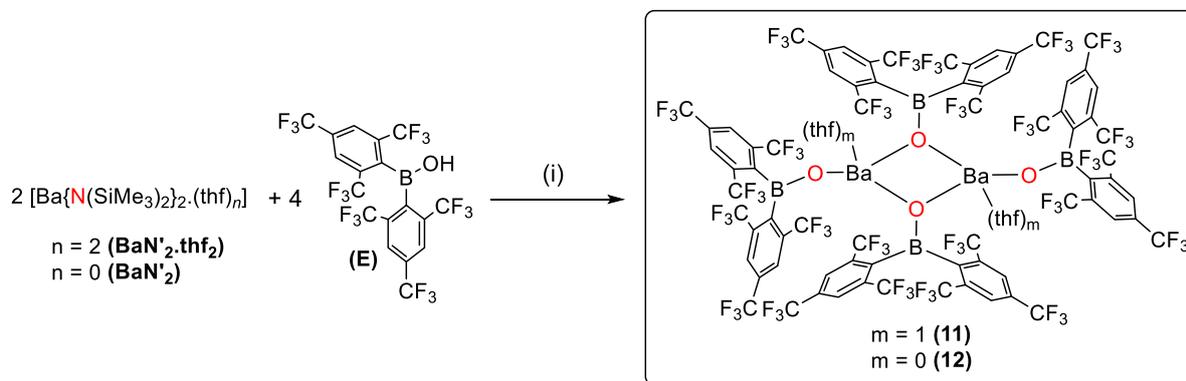


Schéma 4.4. Synthèse des complexes $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\} \cdot \text{thf}]_2$ (**11**) et $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}]_\infty$ (**12**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, (**11**) 89% et (**12**) 91%.

La structure moléculaire de $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\} \cdot \text{thf}]_2$ (**11**) a été obtenue à partir de monocristaux incolores formés à partir d'une solution dans le 1-2, difluorobenzène à -43 °C (Figure 4.7). Il présente une structure dimérique centro-symétrique avec un cœur rhomboïdal Ba_2O_2 . Contrairement aux composés dimériques obtenus précédemment à partir de **BaN'**₂·thf₂, **11** contient une molécule de thf coordonnée par baryum. Chaque atome métallique possède ainsi un environnement tétraédrique déformé tel que déjà décrit dans les dimères $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2) \cdot \text{thf}]_2$ ^[15] et $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-As}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{As}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2) \cdot \text{thf}]_2$ ^[18]. Dans **11**, l'utilisation d'un ligand portant des aryles fluorés induit une stabilisation supplémentaire du fait de la présence de fortes interactions secondaires $\text{Ba} \cdots \text{F}$. En effet, contrairement à **9** et **10**, le complexe **11** ne possède aucune interaction $\text{Ba} \cdots \text{C}(\pi)$ mais cinq interactions $\text{Ba} \cdots \text{F}$ pour chaque centre métallique. Ces interactions significatives sont caractérisées par des distances $\text{Ba}-\text{F}$ entre 2.948(2) Å et 3.249(3) Å, nettement inférieures à la somme des rayons de Van der Waals du baryum (2.67 Å) et du fluor (1.47 Å).^[19] Malgré leur intensité, aucune influence n'est observée sur les distances $\text{C}-\text{F}$ des atomes de fluor impliqués dans ces interactions, avec des distances $\text{C}-\text{F}$ ($\text{Ba}1 \cdots \text{F}20-\text{C}19$, 1.334(6) Å; $\text{Ba}1 \cdots \text{F}30-\text{C}27$, 1.348(5) Å; $\text{Ba}1 \cdots \text{F}46-\text{C}45$, 1.347(4) Å; $\text{Ba}1 \cdots \text{F}48-\text{C}45$, 1.356(4) Å; et $\text{Ba}1 \cdots \text{F}87-\text{C}85$, 1.361(6) Å) analogues à celles pour les autres atomes de fluor (1.320(6) Å à 1.359(6) Å). De même, les interactions $\text{Ba} \cdots \text{F}$ n'ont pas pu être mises en évidence par RMN ¹⁹F, où seules deux résonances peuvent classiquement être observées sous la forme de singulets bien définis à $\delta = -56.57$ et -63.98 ppm.

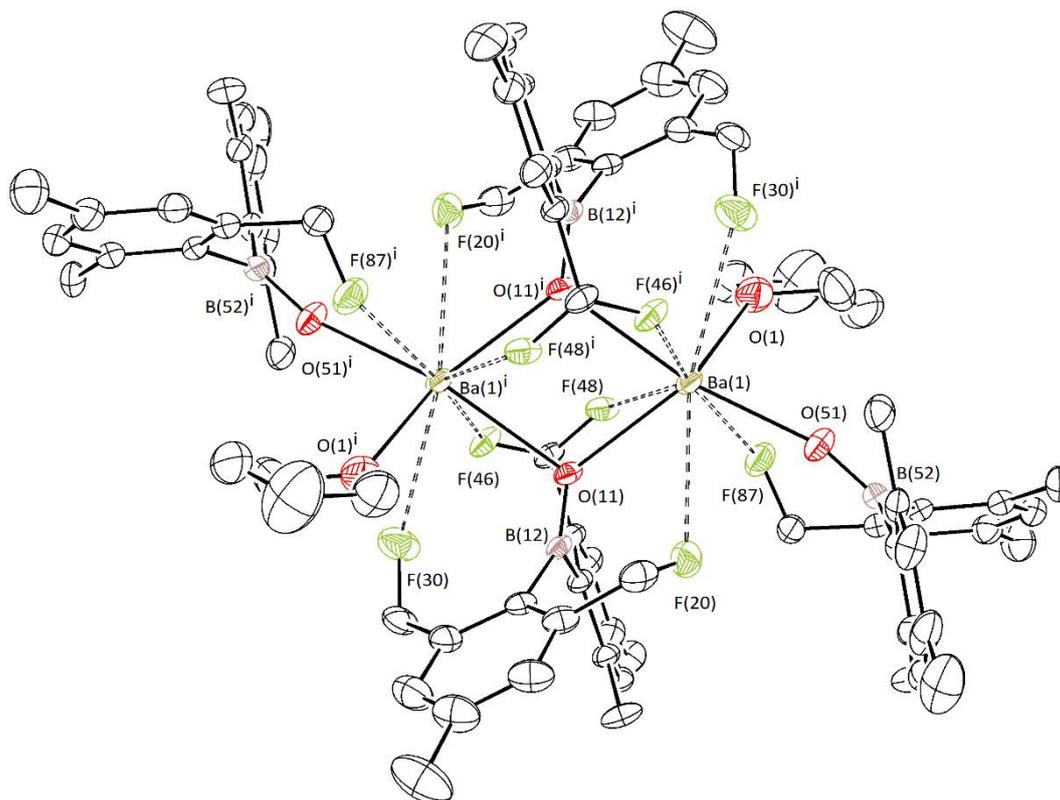


Figure 4.7. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}.\text{thf}]_2$ (**11**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes *CH* ainsi que les fluors *CF* ne présentant pas d'interactions avec le baryum ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : Ba1-O51 = 2.460(3), Ba1-O11 = 2.5979(3), Ba1-O11ⁱ = 2.735(3), Ba1-O1 = 2.735(4), B52-O51 = 1.288(6), B12-O11 = 1.311(5), Ba1-F20 = 3.249(3), Ba1-F30 = 3.143(3), Ba1-F46 = 2.948(3), Ba1-F48 = 3.001(3), Ba1-F87 = 3.126(3), O11-Ba1-O51 = 116.85(10), O11-Ba1-O1 = 131.64(10), O11-Ba1-O1ⁱ = 74.14(8), O1-Ba1-O11ⁱ = 97.73(9), O51-Ba1-O1 = 86.77(11), B52-O51-Ba1 = 163.18(30), B12-O11-Ba1 = 119.94(26), B12-O11-Ba1ⁱ = 134.20(24).

La structure moléculaire de $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}]_\infty$ (**12**) se présente sous la forme d'un polymère de coordination linéaire avec pour unité de répétition le dimère $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}]_2$ (Figure 4.8); elle se présente sous la forme d'un dimère centro-symétrique possédant un cœur rhomboïdal Ba_2O_2 ponté semblable à celui dans **11**. A la différence de cet homologue où les centres métalliques sont tous deux tétracoordinés, la structure de **12** montre un environnement tricoordiné autour des atomes de baryum. Ils possèdent une géométrie trigonale plane fortement déformée ($\Sigma_\theta(\text{Ba1}) = 326.6^\circ$) semblable à celles dans **9** et **10**. Tout comme l'adduit *thf* **11**, **12** présente de nombreuses interactions secondaires $\text{Ba}\cdots\text{F}$ avec les groupements CF_3 portés par les ligands borylates (Figure 4.9). Ces interactions, qu'on compte au nombre de huit par atome de baryum, sont intramoléculaires pour sept d'entre elles et intermoléculaires pour la huitième. La présence de cette interaction intermoléculaire est à l'origine de la structure polymérique de **12** à l'état solide. Les courtes distances Ba-F observées, entre 2.939(3) Å et 3.284(3) Å, démontrent une forte interaction.

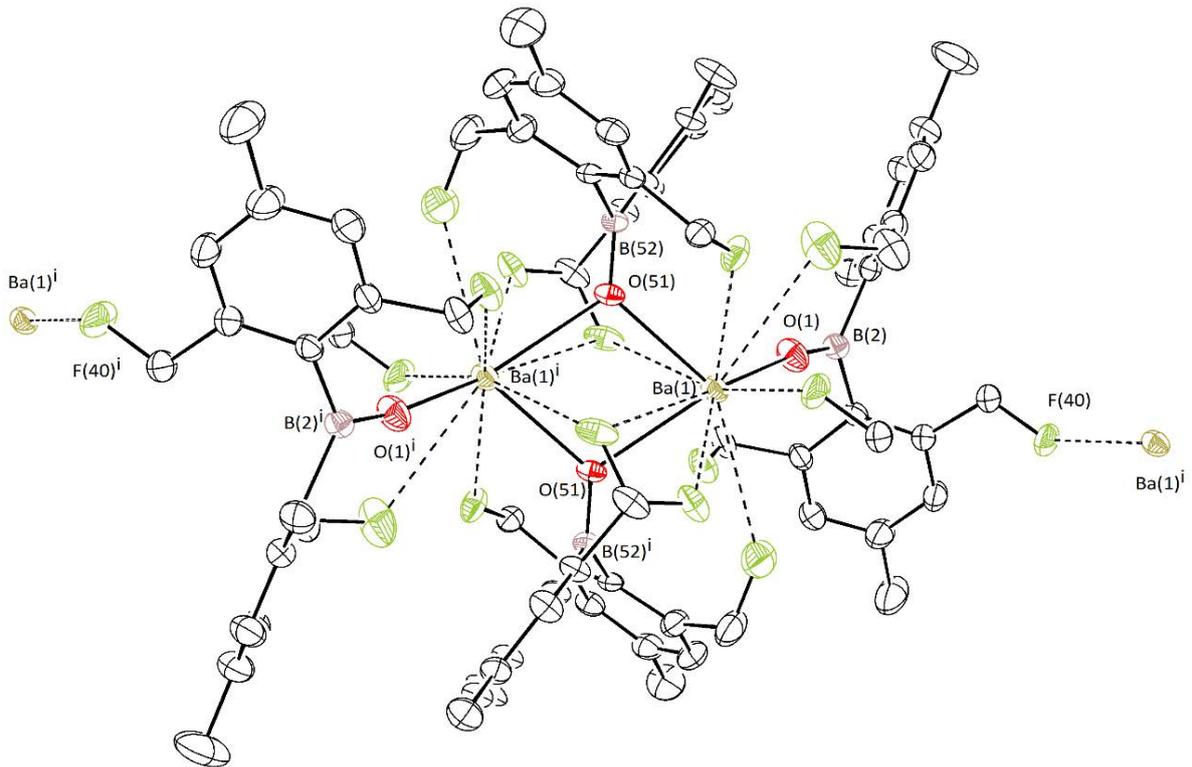


Figure 4.8. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}]_\infty$ (**12**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes *CH* ainsi que les fluors *CF* ne présentant pas d'interactions avec le baryum ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : Ba1-O1 = 2.435(3), Ba1-O51 = 2.623(3), Ba1ⁱ-O51 = 2.656(3), O1-B2 = 1.277(5), O51-B52 = 1.305(5), Ba1-F19 = 3.218(4), Ba1-F40 = 2.957(3), Ba1-F47 = 3.104(3), Ba1-F68 = 3.284(3), Ba1-F76 = 3.164(3), Ba1-F88 = 2.932(2), Ba1-F90 = 2.939(3), O51-Ba1-O1 = 133.31(10), O51ⁱ-Ba1-O1 = 117.75(10), O51-Ba1-O51ⁱ = 75.55(9), Ba1-O1-B2 = 171.9(3), Ba1-O51-B52 = 127.7(2), Ba1ⁱ-O51-B52 = 127.0(2).

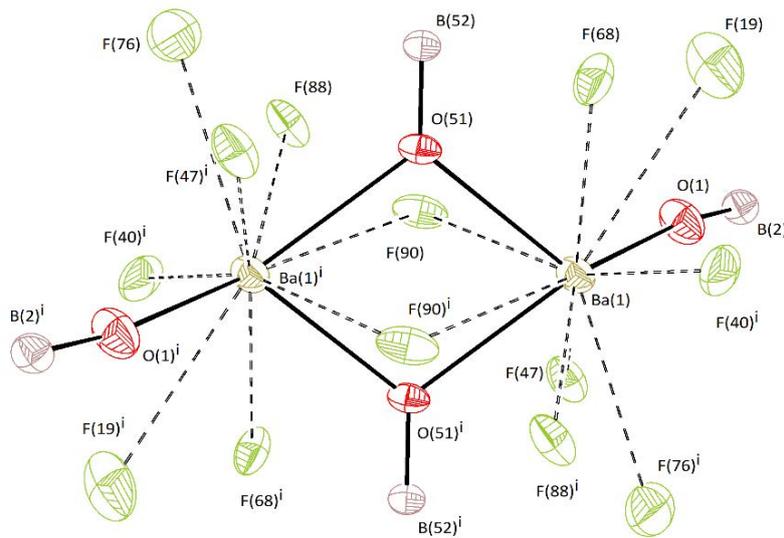


Figure 4.9. Représentation moléculaire ORTEP du corps du complexe du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}]_\infty$ (**12**) montrant les interactions Ba-F. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes *CH* ainsi que les fluors *CF* ne présentant pas d'interactions avec le baryum ont été éliminés pour plus de clarté.

4.2.1.3 Bilan intermédiaire

Les données rassemblées dans le Tableau 4.1 montrent que l'étude des complexes **9-12** à l'état solide et en solution avec la RMN ^{11}B corrobore le comportement décrit précédemment pour le proligand $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$. Ces résultats confirment en outre l'utilité d'un atome de bore en α de l'oxygène pour des ligands de type alcoolates mais aussi de la présence d'interactions secondaires pour la formation de complexes faiblement coordinés.

En effet, deux tendances émergent à l'état solide : (i) une diminution systématique des distances interatomiques B–O a pu être constatée dans chaque complexe par rapport aux acides boriniques correspondants **C** et **E**, et (ii) une augmentation de l'angle B–O–Ba importante dans le cas des ligands terminaux pouvant aller jusqu'à 171.9° . De plus, un blindage en RMN ^{11}B d'environ 5 à 10 ppm en fonction des composés a aussi été observé. Ce comportement des borylates étaye l'hypothèse d'un transfert d'électrons dans le ligand des orbitales π de l'atome d'oxygène vers l'orbitale vide p_z de l'atome de bore. De plus, comme initialement anticipé, de nombreuses interactions secondaires $\text{Ba}\cdots\text{C}(\pi)$ et $\text{Ba}\cdots\text{F}$ ont pu être constatées dans les différents complexes synthétisés, montrant une fois de plus leur nécessité pour la stabilisation de tels composés.

Produit	Nucléarité	Nombre de Coordination	B-O terminal [Å]	B-O pontant [Å]	B-O-Ba terminal [°]	^{11}B NMR [ppm]
C $\text{HOB}(\text{tripp})_2$			1.355(4)			52.21
9 $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\text{-}\{\text{OB}(\text{tripp})_2\}]_2$	Dimère	3	1.318(2)	1.334(2)	148.28(11)	47.15
10 $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\text{-}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$	Dimère	3		1.333(2)		47.51
E $\text{HOB}(\text{fmes})_2$			1.334(2)			43.48
11 $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\text{-}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}\cdot\text{thf}]_2$	Dimère	4	1.288(6)	1.311(5)	163.18(30)	34.15
12 $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{fmes})_2\}\text{-}\{\text{OB}(\text{fmes})_2\}]_\infty$	Polymère	3	1.277(5)	1.305(5)	171.9(3)	34.15

Tableau 4.1. Résumé des caractéristiques importantes pour les ligands **C** et **E** et les complexes **9-12**.

4.2.2 Synthèse de complexes alcoolates mixtes

Dans les chapitre II et III, l'utilisation de ligands borylates et silanolates a permis d'observer la formation de nouveaux composés homoleptiques de baryum possédant une faible nucléarité (monomère ou dimère) ainsi que, selon les cas, une capacité pontante des ligands plus ou moins élevée avec des motifs di- ou tri-pontés. De plus, la synthèse de complexes dimériques hétéroleptiques stables en solution a permis de comparer l'aptitude à ponter de nos ligands par rapport à celle du groupement $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$. Suite à ces résultats, nous avons décidé de comparer la capacité à ponter de différents ligands dérivés d'alcoolates au sein d'un même complexe. Ceci, afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la formation ou non d'espèces polynucléaires. Pour ce faire, nous avons comparé les comportements des ligands dérivés des acides boroniques $\text{HOB}(\text{tripp})_2$ (**C**), $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**A**), du silanol $\text{HOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**F**) et du phénol $\text{HO}(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)$ (**H**).

4.2.2.1 Complexes de baryum silanolates et/ou borylates

La réaction de $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**8**) avec deux équivalents de **A** dans le toluène génère $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)]_2$ (**13**) avec un rendement de 95% (Schéma 4.5). Ce complexe présente une solubilité excellente dans les solvants organiques classiques.

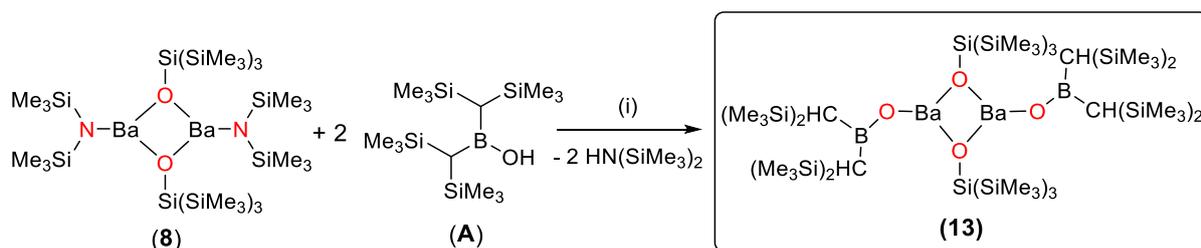


Schéma 4.5. Synthèse du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)]_2$ (**13**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, 95%.

La RMN de **13** dans le C_6D_6 présente les mêmes caractéristiques que celles observées dans les complexes **1-4** et **6-8**. Les résonances caractéristiques du fragment $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BO}^-$ à $\delta_{1\text{H}} = 0.28$ ppm et $\delta_{1\text{H}} = 0.22$ ppm en RMN ^1H et $\delta_{11\text{B}} = 43.73$ ppm en RMN ^{11}B peuvent être observés. De même, les signaux à $\delta_{1\text{H}} = 0.35$ ppm en RMN ^1H et $\delta_{29\text{Si}} = -19.55$ et -27.87 ppm en RMN ^{29}Si sont détectés pour le fragment $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}^-$.

La structure du complexe **13** à l'état solide a été établie à partir de monocristaux incolores préparés par évaporation lente d'une solution saturée dans l'éther de pétrole. Elle montre la présence de trois complexes dimériques $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)]_2$ (**13**) structurellement quasi-identiques dans l'unité asymétrique, dont un seul sera décrit ici (Figure 4.10).

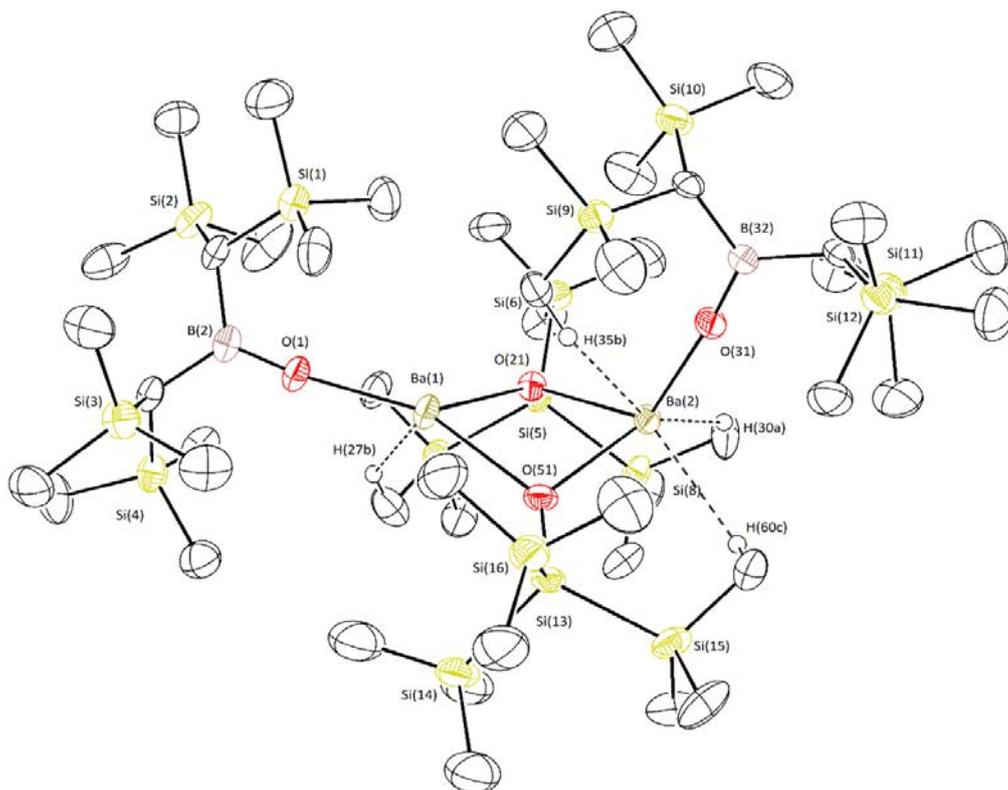


Figure 4.10. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{-(OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)]_2$ (**13**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté à l'exception des hydrogènes H27b, H30a, H35b et H60c. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : Ba1-O1 = 2.431(3), Ba2-O31 = 2.386(3), Ba1-O21 = 2.549(3), Ba2-O21 = 2.584(3), Ba1-O51 = 2.635(4), Ba2-O51 = 2.551(3), B2-O1 = 1.332(6), B32-O31 = 1.326(6), Si5-O21 = 1.647(3), Si13-O51 = 1.641(4), Ba1-H27b = 2.595(6), Ba2-H30a = 2.493(6), Ba2-H35b = 2.777(7), Ba2-H60c = 2.722(7), Ba1-O1-B2 = 164.8(3), Ba2-O31-B32 = 170.2(4), O1-Ba1-O51 = 156.6(1), O1-Ba1-O21 = 124.7(1), O21-Ba1-O51 = 76.3(1), O21-Ba2-O51 = 77.1(1), O21-Ba2-O31 = 120.4(1), O51-Ba2-O31 = 117.1(1).

Le complexe **13** forme un dimère ponté par deux silanolates, avec deux borylates terminaux. Le cœur Ba_2O_2 de ce complexe présente une forte déformation par rapport à la forme rhomboïdale coplanaire généralement décrite dans ce type de complexe ponté par deux ligands. En effet, l'encombrement stérique important des fragments $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}^-$ et $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{BO}^-$ induit une déformation faisant sortir l'un des quatre atomes du plan (Figure 4.11). Les atomes de baryum présents dans le dimère possèdent tous deux un environnement tricoordonné avec une géométrie bien différente pour chacun. L'atome Ba1 présente une géométrie trigonale plane légèrement déformée ($\Sigma_\theta(\text{Ba1}) = 357.6^\circ$). Ba2, lui, présente une géométrie trigonale pyramidale ($\Sigma_\theta(\text{Ba1}) = 314.6^\circ$). La forte distorsion observée au niveau de Ba2 mettant le ligand borylate dans la direction opposée à celle de ligands silanolates pontants semble être induite par le fort encombrement stérique des ligands utilisés. Cet agencement structural, autorise la présence d'interactions agostiques $\text{Ba}\cdots\text{H}_3\text{C}$ intramoléculaires. Les distances interatomiques de Ba1 ou Ba2 aux atomes d'hydrogènes H27b, H30a, H35b et H60c sont comprises entre 2.493(6) Å et 2.777(7) Å. Enfin, les ligands $(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)^-$ dans **13** présentent

des longueurs de liaisons B–O (B2–O1 = 1.332(6) Å, B32–O31 = 1.326(6) Å) similaires à celles décrites pour les complexes **1-4** du Chapitre II. De même, les distances interatomiques Si–O (Si5–O21 = 1.647(3) Å et Si13–O51 = 1.641(4) Å) dans **13** sont similaires aux distances correspondantes dans [Ba₂{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}₃{OSi(SiMe₃)₃}] (**7**) et [Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}-N(SiMe₃)₂]₂ (**8**).

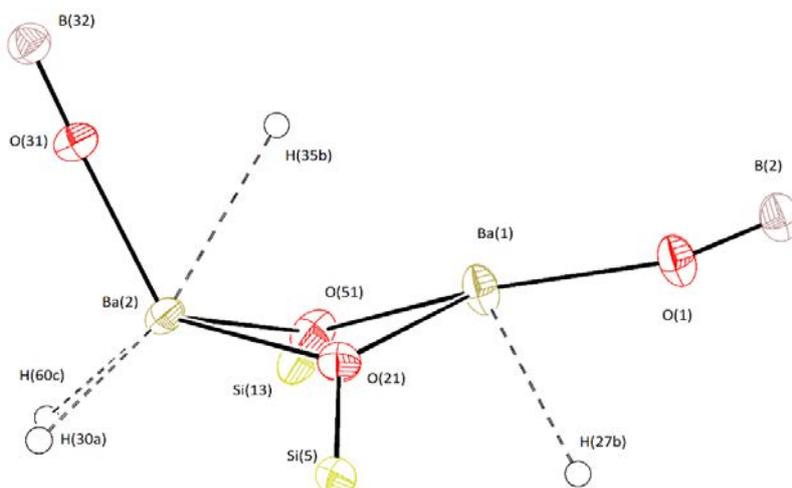


Figure 4.11. Représentation moléculaire ORTEP du cœur du complexe [Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}-(OB{CH(SiMe₃)₂})₂]₂ (**13**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Distance (Å) sélectionnés : Ba1-O1 = 2.431(3), Ba2-O31 = 2.386(3), Ba1-O21 = 2.549(3), Ba2-O21 = 2.584(3), Ba1-O51 = 2.635(4), Ba2-O51 = 2.551(3), B2-O1 = 1.332(6), B32-O31 = 1.326(6), Si5-O21 = 1.647(3), Si13-O51 = 1.641(4), Ba1-H27b = 2.595(6), Ba2-H30a = 2.493(6), Ba2-H35b = 2.777(7), Ba2-H60c = 2.722(7).

La réaction de [Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}N(SiMe₃)₂]₂ (**8**) avec deux équivalents de **C** dans le toluène a permis d'obtenir [Ba{μ₂-OB(tripp)₂}OSi(SiMe₃)₃]₂ (**14**) sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 75% (Schéma 4.6). Ce composé présente une faible solubilité dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mais une bonne solubilité dans les éthers. La RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si de ce composé dans le thf-d⁸ à 298 K ne présente aucune particularité; cependant aucune résonance n'a pas été détectée par RMN ¹¹B malgré plusieurs tentatives. Cette absence de résonance peut être interprétée par un élargissement du signal due à un phénomène dynamique en solution le rendant difficile à détecter.

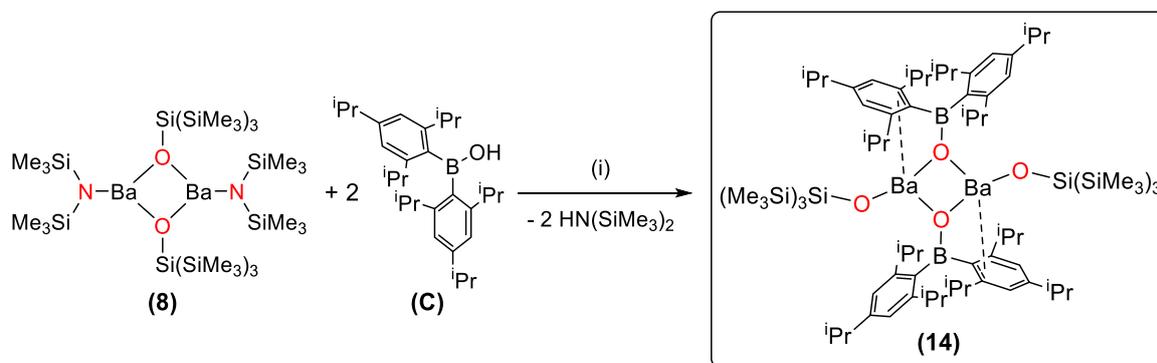


Schéma 4.6. Synthèse du complexe [Ba{μ₂-OB(tripp)₂}OSi(SiMe₃)₃]₂ (**14**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, 75%.

La structure à l'état solide de $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (**14**) a été obtenue par DRX à partir de monocristaux incolores (Figure 4.12). Elle montre un complexe dimérique centro-symétrique, sans présence d'éther coordonné malgré les conditions de cristallisation. Le cœur rhomboïdal Ba_2O_2 de **14** inclut deux ligands $(\text{tripp})_2\text{BO}^-$ pontants, avec deux ligands $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}^-$ terminaux. Les atomes de baryums sont dans un environnement tricoordiné avec une géométrie trigonale pyramidale ($\Sigma_0(\text{Ba1}) = 314.8^\circ$). La forte déviation de la géométrie autour du baryum par rapport à une géométrie trigonale plane suggère l'existence d'interactions secondaires additionnelles. En effet, des interactions $\text{Ba}\cdots\text{C}(\pi)$ de type η^3 peuvent être observées avec l'un des groupements 2,6-*i*Pr $_2\text{C}_6\text{H}_3$ de chaque borylate ($\text{Ba}-\text{C} = 3.054(14)\text{-}3.289(13)\text{ \AA}$).

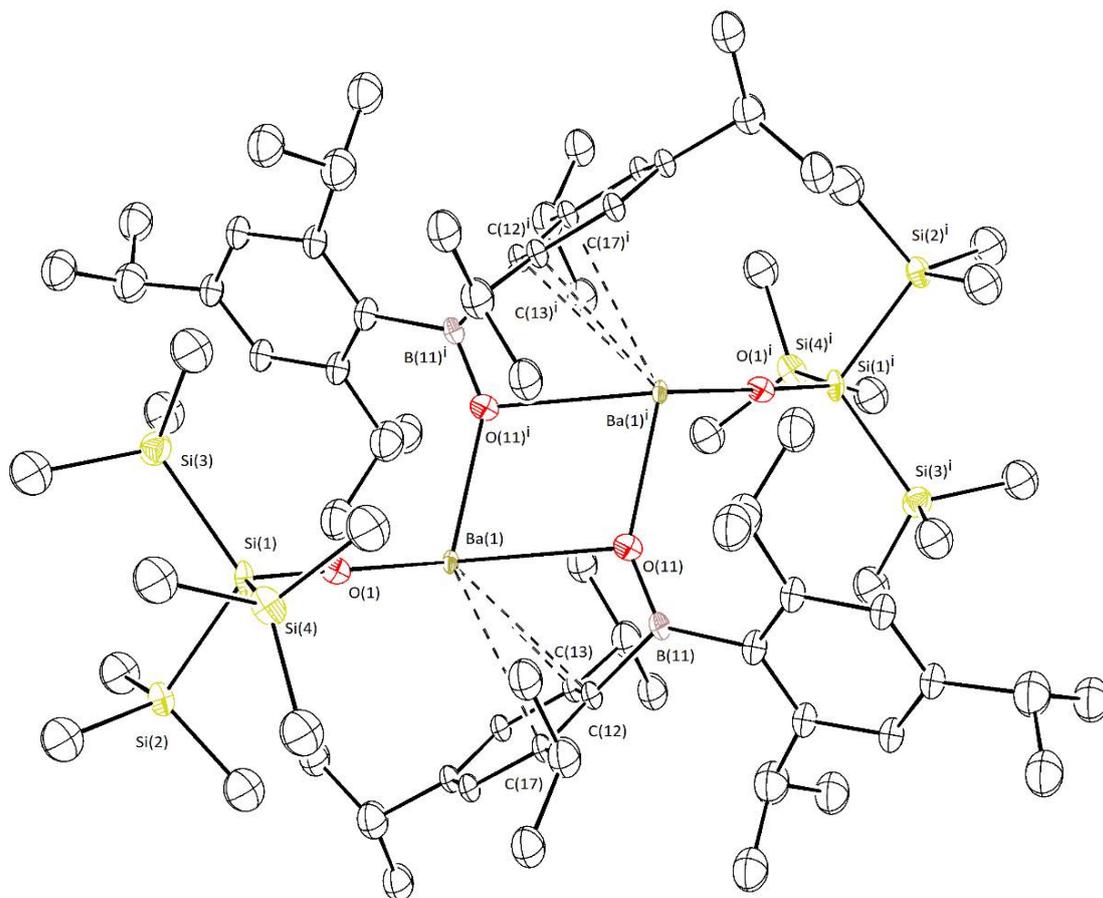


Figure 4.12. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-OB}(\text{tripp})_2\}\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (**14**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Tous les hydrogènes *CH* ont été éliminés pour plus de clarté à l'exception des hydrogènes H27b, H30a, H35b et H60c. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : $\text{Ba1-O1} = 2.377(12)$, $\text{Ba1-O11} = 2.779(12)$, $\text{Ba1}^i\text{-O11} = 2.560(12)$, $\text{B11-O11} = 1.327(18)$, $\text{Si1-O1} = 1.609(13)$, $\text{Ba1-C12} = 3.054(14)$, $\text{Ba1-C13} = 3.225(18)$, $\text{Ba1-C17} = 3.289(13)$, $\text{O1-Ba1-O11} = 129.9(3)$, $\text{O1-Ba1-O11}^i = 109.9(3)$, $\text{O11-Ba1-O11}^i = 75.0(3)$, $\text{Ba1-O1-Si1} = 171.9(6)$.

4.2.2.2 Complexes de baryum hétéroleptiques phénolates/borylates et phénolates/silanolates

Par la suite, les aptitudes à ponter des prolignands **A**, **C** et **F** vis-à-vis du phénol encombré HO(2,6-Ph-C₆H₃) (**H**) ont été comparées. Notre choix s'est porté sur le phénol **H** qui a déjà permis la synthèse de complexes de baryum stables et a démontré une capacité à ponter non négligeable dans [Ba₂{μ₂-O(2,6-Ph-C₆H₃)₂}]₃{O(2,6-Ph-C₆H₃)₂}]^[6b] ainsi que dans les complexes hétérobimétalliques [MBa{μ₂-O(2,6-Ph-C₆H₃)₂}]₃ (M = Na, K, Cs).^[20] Pour cela, nous avons tenté de faire réagir **H** avec les complexes hétéroleptique amidure/borylate **2** et **10** ou amidure/silanolate **8** décrits précédemment. La synthèse de composés mixtes borylate/phénolate a été tentée lors des protonolyses de [Ba{μ₂-N(SiMe₃)₂}(OB{CH(SiMe₃)₂})₂]₂ (**2**) et [Ba{μ₂-OB(tripp)₂}{N(SiMe₃)₂}]₂ (**10**) avec deux équivalents de **H** (Schéma 4.7). Malheureusement, en dépit de la confirmation de la présence des groupements borylate et phénolate dans le brut réactionnel de chaque réaction, la formation des complexes attendus n'a pas pu être confirmée. De plus, les différentes tentatives de cristallisation n'ont menées qu'à l'isolation d'un même oxocluster de composition [Ba₄(O){O(2,6-Ph-C₆H₃)₂}]₆; il présente à l'état solide une structure similaire à celle cluster [Ba₄(O){OB(mes)₂}]₆ obtenu lors de l'utilisation de **B** (Cf. section 4.2.1.2).

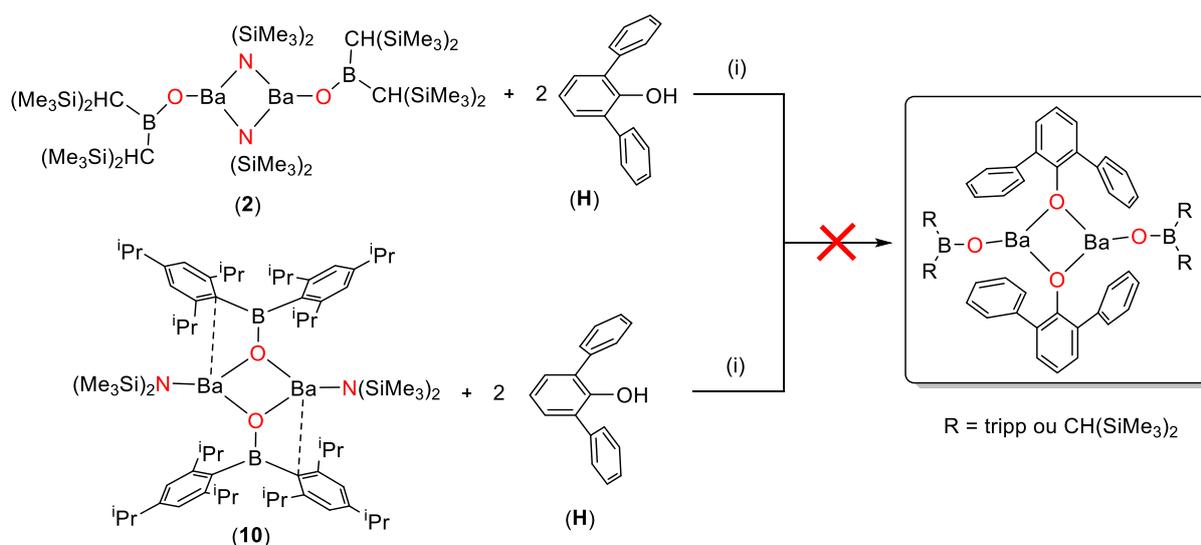


Schéma 4.7. Tentative de synthèse des complexes mixtes borylate/phénolate. Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h.

La situation est différente avec les précurseurs Ba-silanolate. Ainsi, le complexe mixte silanolate/phénolate désiré [Ba{μ₂-O(2,6-Ph-C₆H₃)₂}{OSi(SiMe₃)₃}]₂ (**15**), un solide blanc, a été isolé suite à la protonolyse de [Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}{N(SiMe₃)₂}]₂ (**8**) en présence de deux équivalents de **H** (rendement de 70%, Schéma 4.8). Le composé **15** présente une solubilité faible à modérée dans les alcanes et solvants aromatiques, et une bonne solubilité dans les éthers. L'analyse du complexe par RMN dans le thf-d⁸ met en évidence deux phénomènes liés aux ligands. Tout d'abord, la présence de résonances relativement larges en RMN ¹³C pour les groupement CH₃ suggèrent une certaine

fluxionalité au niveau du ligand $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}^-$ en solution. Du fait de ce phénomène dynamique, aucun signal correspondant à ce ligand n'a été détecté en RMN ^{29}Si , même à forte concentration. Par ailleurs, une faible résolution des résonances correspondants aux hydrogènes aromatiques en RMN ^1H ainsi qu'un dédoublement de ces mêmes signaux en RMN ^{13}C peut refléter une perte de symétrie entre les deux groupements aryles du ligand $(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)\text{O}^-$.

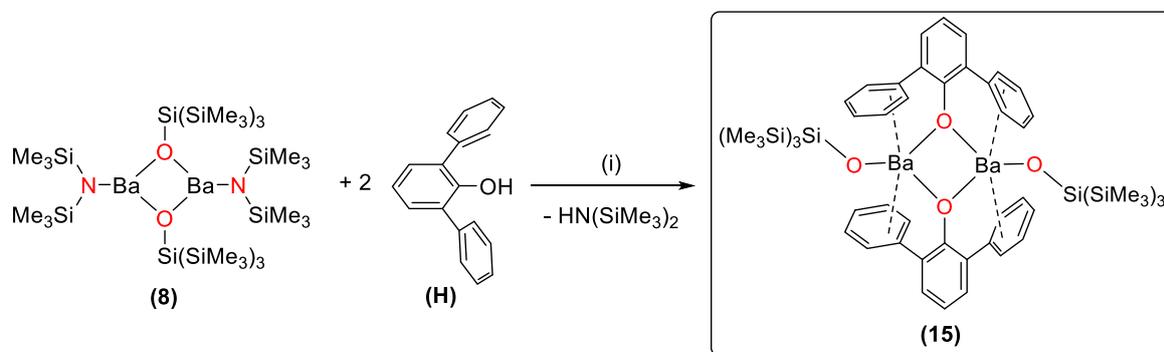


Schéma 4.8. Synthèse du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-O}(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)\}\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (**15**). Conditions réactionnelles: (i) toluène, 25 °C, 2 h, 70%.

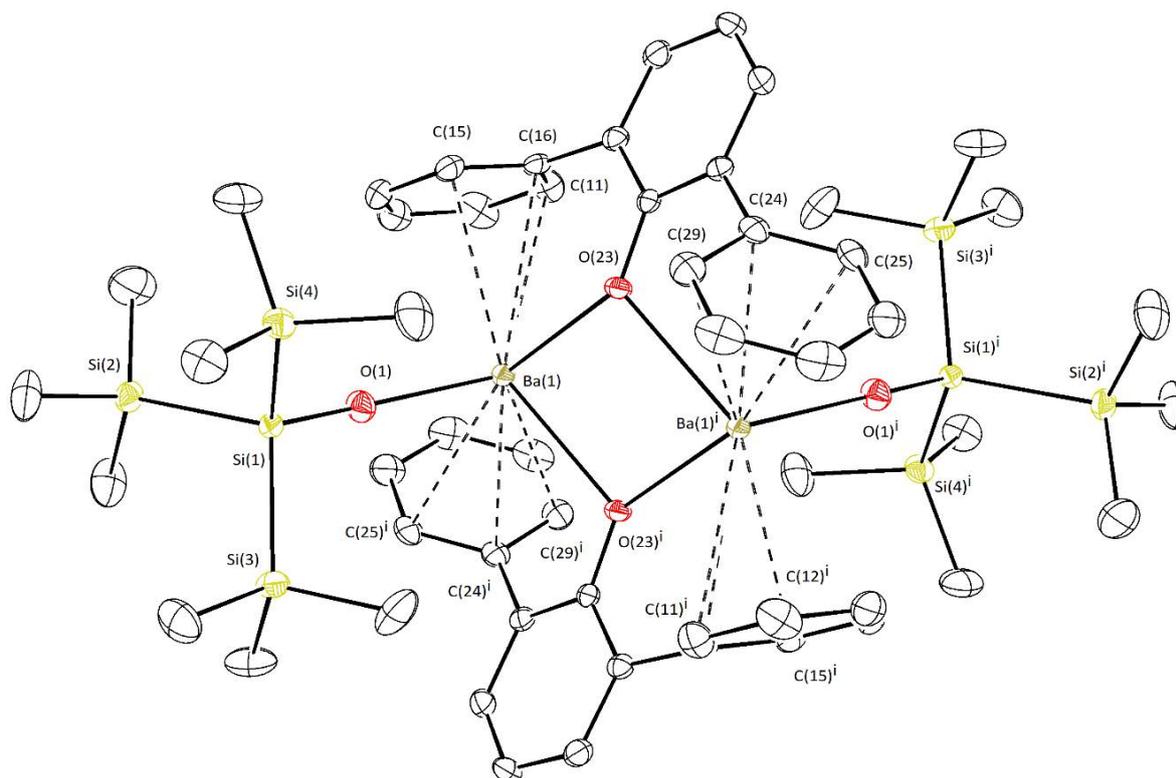


Figure 4.13. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\text{Ba}\{\mu_2\text{-O}(2,6\text{-Ph-C}_6\text{H}_3)\}\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (**15**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : $\text{Ba1-O1} = 2.356(1)$, $\text{Ba1-O23} = 2.715(1)$, $\text{Ba1}^i\text{-O23} = 2.673(1)$, $\text{Si1-O1} = 1.620(2)$, $\text{Ba1-C11} = 3.348(2)$, $\text{Ba1-C15} = 3.199(2)$, $\text{Ba1-C16} = 3.203(2)$, $\text{Ba1-C24}^i = 3.120(2)$, $\text{Ba1-C25}^i = 3.252(2)$, $\text{Ba1-C29}^i = 3.273(2)$, $\text{O1-Ba1-O23}^i = 107.11(5)$, $\text{O1-Ba1-O23} = 111.75(5)$, $\text{O23-Ba1-O23}^i = 78.87(4)$, $\text{Ba1-O1-Si1} = 166.69(9)$.

Le complexe possède une structure dimérique centro-symétrique à l'état solide (Figure 4.13). Il possède un cœur central Ba₂O₂ composé de deux ligands {O(2,6-Ph-C₆H₃)}⁻ pontant ainsi que deux ligands {OSi(SiMe₃)₃}⁻ terminaux. Les atomes de baryum présentent tous deux un environnement tricoordiné possédant une géométrie trigonale pyramidale ($\Sigma_{\theta}(\text{Ba}1) = 297.7^{\circ}$). La déviation autour du baryum par rapport à une géométrie trigonale plane idéale témoigne de la présence d'interactions Ba...C(π) dans ce complexe avec les groupements phényles portés par les phénolates pontant. En effet, chacun des groupements phényles des ligands pontants est coordonné η^3 à un atome de baryum avec des distances interatomiques Ba–C comprises entre 3.120(2) Å et 3.348(2) Å. Dans ce complexe, les distances Ba–O (Ba1–O1 = 2.356(1) Å) et Si–O (Si1–O1 = 1.620(2) Å) ainsi que l'angle Ba–O–Si (Ba1–O1–Si1 = 166.69(9) $^{\circ}$) sont similaires aux valeurs observées précédemment dans les complexes **7** et **14** pour un ligand terminal.

4.3 Mise en perspective des résultats expérimentaux

Par opposition aux alcoolates classiques, les résultats obtenus dans ce chapitre illustrent l'utilisation de différents types de ligands dérivés des alcoolates, silanolates et borylates, pour la synthèse de complexes stables de baryum de basse coordinance et de faible nucléarité. De plus, les structures à l'état solide de ces composés mettent en évidence l'existence de nombreuses interactions secondaires (Ba...C(π) et Ba...F₃C) probablement vitales pour la stabilisation des complexes (Tableau 4.2).

Produit	Type de complexe	Nucléarité	Nombre de coordination	Interactions secondaires	Type d'interactions
9 [Ba{ μ_2 -OB(tripp) ₂ }- {OB(tripp) ₂ } ₂]	Homoleptique	Dimère	3	Oui	Ba...C(π)
10 [Ba{ μ_2 -OB(tripp) ₂ }- {N(SiMe ₃) ₂ } ₂]	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba...C(π)
11 [Ba{ μ_2 -OB(fmes) ₂ }- {OB(fmes) ₂ }.thf] ₂	Homoleptique	Dimère	4	Oui	Ba...F ₃ C
12 [Ba{ μ_2 -OB(fmes) ₂ }- {OB(fmes) ₂ } ₂]	Homoleptique	Polymère	3	Oui	Ba...F ₃ C
13 [Ba{ μ_2 -OSi(SiMe ₃) ₃ }- (OB{CH(SiMe ₃) ₂ } ₂) ₂]	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba...H ₃ C
14 [Ba{ μ_2 -OB(tripp) ₂ }- {OSi(SiMe ₃) ₃ } ₂]	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba...C(π)
15 [Ba{ μ_2 -O(2,6-Ph- C ₆ H ₃)}- {OSi(SiMe ₃) ₃ } ₂]	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba...C(π)

Tableau 4.2. Résumé des caractéristiques importantes pour les complexes **9-15**.

Pour finir, la synthèse des différents complexes homo- et hétéroleptiques de baryum présentés au cours des Chapitre II, III et IV met en évidence le comportement de ces ligands et leur capacité à ponter entre plusieurs métaux. Avec la synthèse des complexes homoleptiques, trois types de comportements ont été mis en lumière (Tableau 4.3) :

- le proligand $\{(Me_3Si)_2CH\}_2BOH$ (**A**) ne montre aucune aptitude à ponter
- les proligands $(tripp)_2BOH$ (**C**) et $(fmes)_2BOH$ (**E**) forment des édifices à deux ligands pontants
- le proligand $(Me_3Si)_3SiOH$ (**F**) forme des édifices à trois ligands pontants

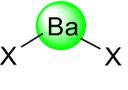
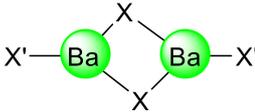
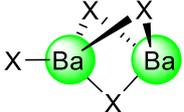
Schéma de l'édifice			
Ligands	A	C et E	F
Complexe	1-4	9, 11 et 12	6 et 7

Tableau 4.3. Tableau récapitulatif des différents édifices formés par les ligands **A**, **C**, **E** et **F** dans les complexes homoleptiques présentés au cours des Chapitre II, III et IV. (X, X' = borylate, silanolate, phénolate ou amidure)

La comparaison des complexes hétéroleptiques **2**, **8**, **10**, **13**, **14**, et **15** a permis par la suite de comparer les ligands entre eux en fonction de la position qu'ils y occupent (Figure 4.14). L'acide borinique **A** occupant une position terminale dans les complexes **2** et **13** est classé dernier. Celui-ci est suivi du silazane **I** et du silanol **F** n'ayant présenté un caractère pontant que dans les complexes **2** pour **I**, et **8** et **13** pour **F**. Enfin, **C** et **H** se présentent comme les ligands possédant le meilleur caractère pontant. La présence des ligands **A** et **C** à la dernière et première place de ce classement laisse penser que la nature du ligand (acide borinique, silanol, phénol ou amine) n'est pas le seul facteur affectant le caractère pontant de ces ligands. En effet, l'encombrement stérique ainsi que la présence d'interactions secondaires entre aussi en compte. Afin de mieux comprendre ces phénomènes une étude théorique basée sur des calculs DFT a été réalisée.

Classement basé sur le comportement des ligands dans les complexes hétéroleptiques

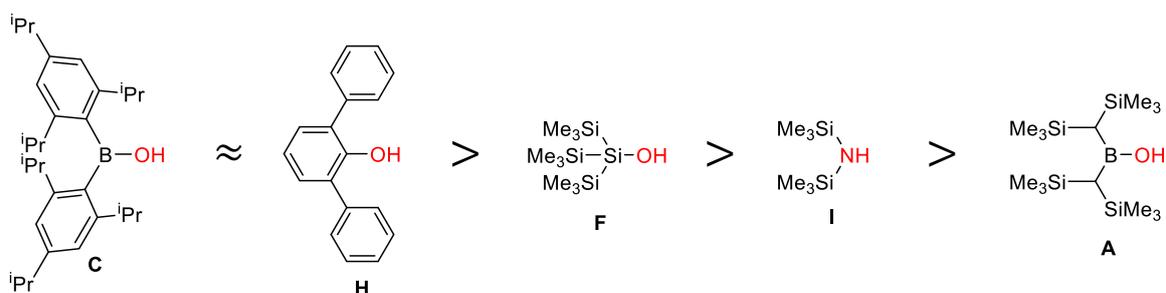


Figure 4.14. Classement préliminaire des ligands en fonction de leur capacité à ponter.

4.4 Calculs théoriques

Afin d'affiner notre compréhension des phénomènes impliqués dans les effets pontants des ligands utilisés, nous avons eu recours à des calculs DFT. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus en collaboration avec le Dr. Samia Kahlal et le Prof. Jean-Yves Saillard de l'université Rennes 1. Ces travaux se divisent en deux parties distinctes. La première concerne l'étude de propriétés des différents ligands anioniques seuls, la seconde, concerne les complexes de baryum **1-4** et **6-15**. Les résultats obtenus ont été déterminés au moyen de calculs DFT effectués au niveau PBE0/Def2-TZVP-D3.

4.4.1 Etudes des ligands anioniques

Une première approche de la compréhension des propriétés de liaison des différents ligands a été effectuée à partir de l'analyse de leur structure électronique, plus particulièrement de leurs orbitales frontières (OF). Pour cela, l'optimisation de la structure de nos différents ligands anioniques (Figure 4.15) a été réalisée permettant de calculer les diagrammes d'orbitales moléculaires de chacun d'entre eux (Figure 4.16 et Annexes 7.10 et 7.11).

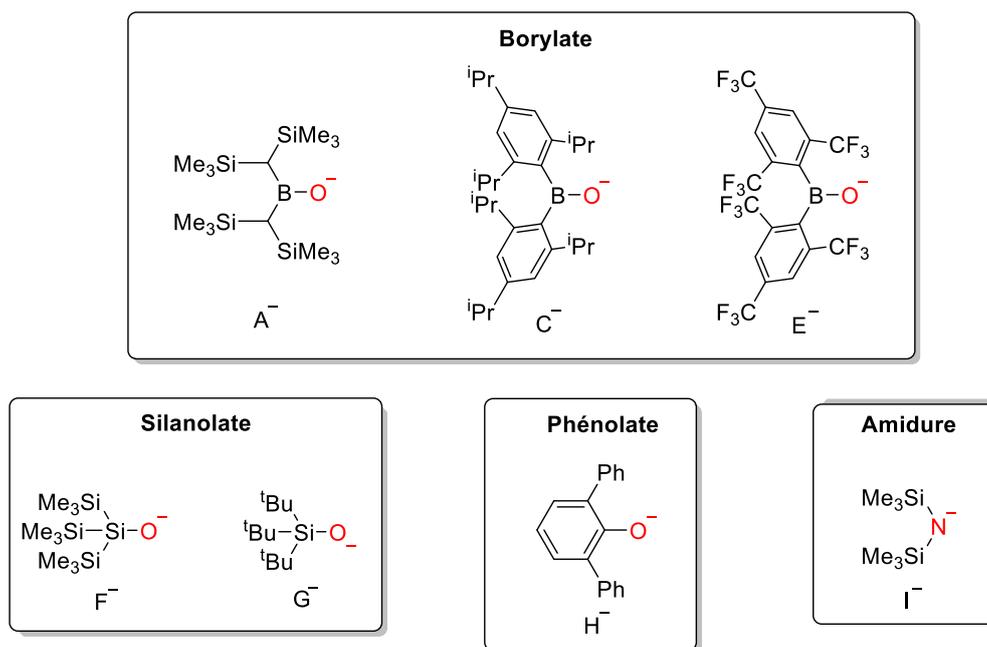


Figure 4.15. Représentation schématique des différents ligands anioniques modélisés.

Les ligands étudiés proviennent de quatre familles de ligands bien distincts : les borylates (A^- - C^-), les silanolates (F^- - G^-), les phénolate (H^-) et amidure (I^-). Ces familles seront étudiées séparément avec un ou plusieurs exemples pour chacune d'elles, puis leur potentiel à ponter sera comparé selon plusieurs critères.

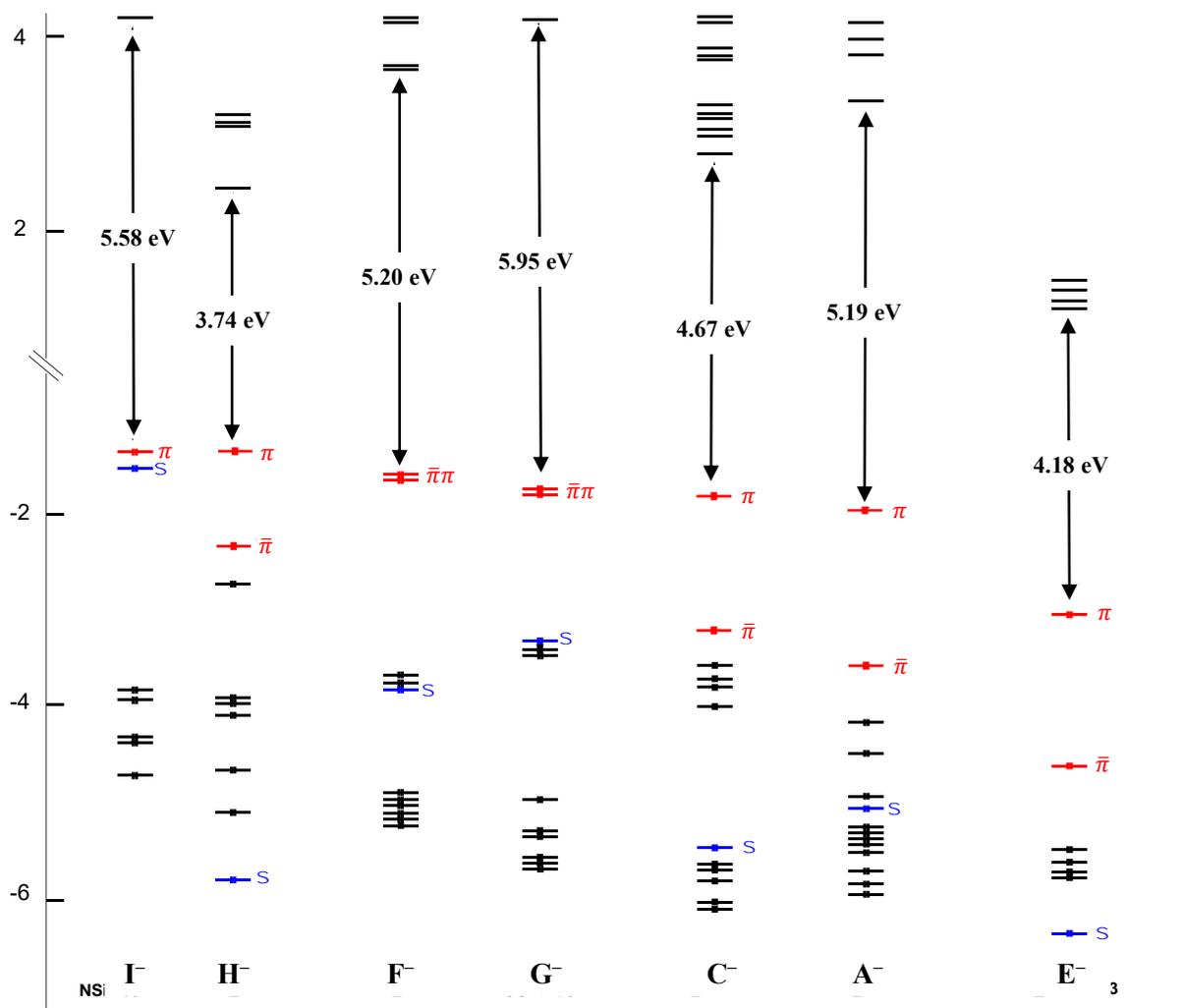


Figure 4.16. Diagramme d'orbitales moléculaires des ligands anioniques étudiés (Energies en eV).

Comme les ligands alcoolates RO^- classiques, les borylates possèdent trois orbitales frontières donneuses : une de symétrie σ et deux de symétrie π . Cependant, les borylates possèdent aussi des propriétés bien spécifiques grâce à la présence de l'atome de bore en position α de l'oxygène. Du fait de l'hybridation sp^2 du bore, la pseudo-symétrie de révolution autour de la liaison O–B est perdue : l'orbitale vacante $2p_z$ du bore stabilise de façon non négligeable l'une de ces OF, notée $\bar{\pi}$, ce qui conduit à la levée de dégénérescence observée sur la Figure 4.17 pour A^- , C^- et E^- .

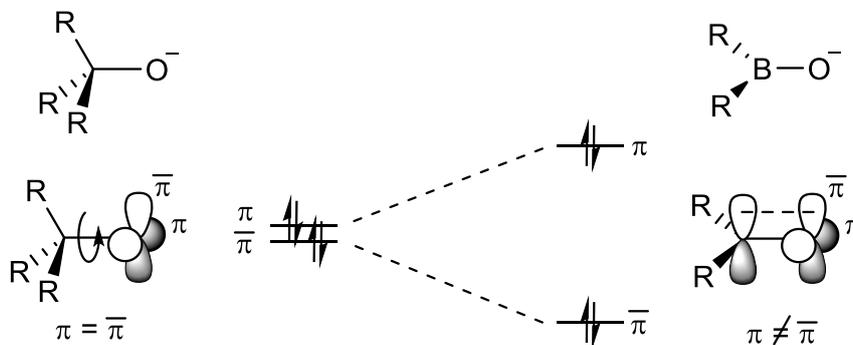


Figure 4.17. Représentation de la levée de dégénérescence des orbitales frontières π des ligands borylates par perte de la symétrie de révolution autour de la liaison O–B.

La seconde OF π , qui lui est « perpendiculaire », garde un fort caractère antilient O–B (Figure 4.18). Les orbitales frontières σ de ces différents ligands, quant à elles, sont très basses en énergie (HOMO-5 pour A^- et HOMO-6 pour C^- et E^-). Toutes les OF de A^- , C^- et E^- sont représentées sur les diagrammes d'orbitales moléculaires présentés en Annexe 7.10 et 7.11.

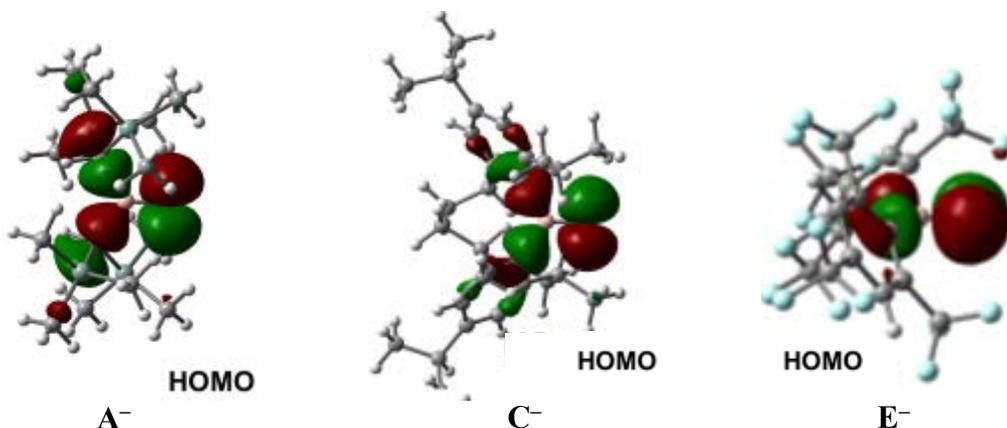


Figure 4.18. Représentation des orbitales frontières π (HOMO) pour les fragments borylates A^- , C^- et E^- .

Les silanolates, possèdent eux aussi trois orbitales frontières donneuses : une de symétrie σ et deux de symétrie π . Néanmoins contrairement aux borylates, les orbitales π perpendiculaires l'une à l'autre restent dégénérées du fait du maintien de la symétrie de révolution autour de l'axe O–Si. Les différentes OF de F^- et G^- sont illustrées sur les diagrammes d'orbitales moléculaire situés en Annexe 7.10 et 7.11. Nous pouvons voir que les deux OF π dégénérées sont les HOMO (Figure 4.16) et que, comme les borylates, elles présentent un certain caractère O–Si antilient (Figure 4.19), ce qui leur confère une énergie relativement haute. Cette situation est vraisemblablement une conséquence du phénomène d'hyperconjugaison π - σ^*_{Si-R} décrit Figure 3.1 dans le Chapitre III. Les OF σ sont, quant à elles plus basse en énergie (HOMO-4 pour F^- et HOMO-2 pour G^-).

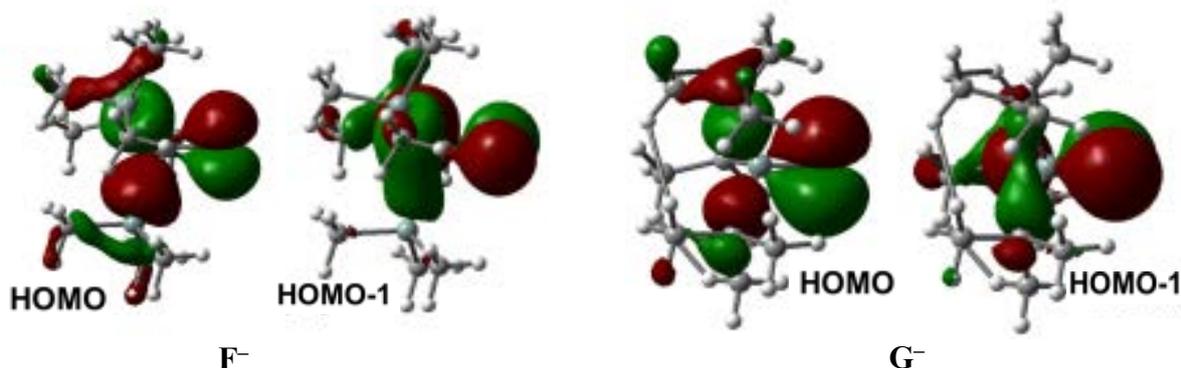


Figure 4.19. Représentation des orbitales frontières π et $\bar{\pi}$ (HOMO et HOMO-1) pour les fragments silanolates F^- et G^- .

Les phénolates illustrent un autre cas de ligands de type alcoolates relativement appauvris en électrons. En effet, grâce à une forte conjugaison de la charge négative de l'oxygène avec le cycle aromatique, une forte délocalisation des orbitales frontières peut être observée. Néanmoins, les OF peuvent être identifiées avec les deux orbitales π et $\bar{\pi}$ (HOMO et HOMO-1) hautes en énergie et ayant perdu leur pseudo-symétrie de révolution et donc leur dégénérescence à cause du phénomène de conjugaison (Figure 4.20). L'orbitale σ quant à elle, est très basse en énergie (HOMO-8) (Figure 4.16 et Annexes 7.10 et 7.11).

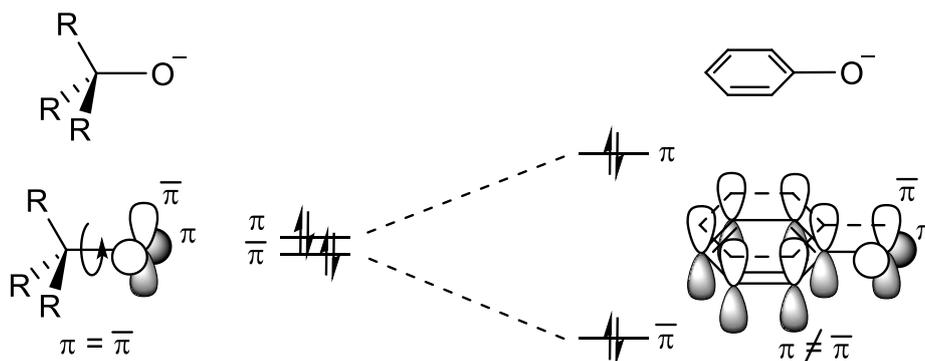


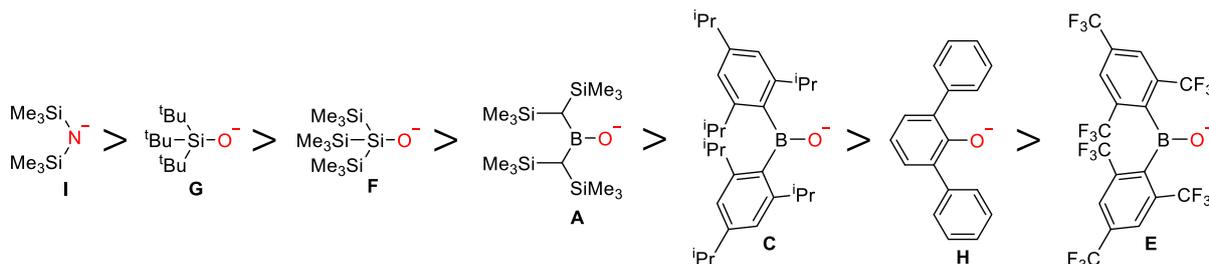
Figure 4.20. Représentation de la levée de dégénérescence des orbitales frontières π des ligands phénolates par perte de la symétrie de révolution autour de la liaison O-C.

Pour finir, les ligands amidures représentent un cas bien différent des trois familles précédentes. En effet, contrairement aux alcoolates, ces ligands ne possèdent que deux orbitales frontières, ce qui les rend plus facilement identifiables. La première OF est une orbitale π (dériver de l'OA occupé $2p_\pi$ et contenant la paire libre de l'azote) et la seconde est une orbitale σ . Dans le cas de l'amidure étudié ici, on peut remarquer que les deux orbitales frontières π et σ sont toutes deux très hautes en énergie (HOMO et HOMO-1 respectivement) contrairement aux ligands (A^-H^-), pour lesquelles les OF σ sont généralement plus basses en énergie.

Grâce aux valeurs illustrées dans le diagramme d'OM (Figure 4.16), deux premiers classements peuvent être établis selon des critères purement énergétiques. Pour commencer, les ligands peuvent être classés selon leur pouvoir σ -donneur comme suit : $I > G > F > A > C > H > E$ (Figure 4.21, haut). Ce classement compare la capacité des différents ligands à occuper une position terminale pour laquelle seule l'orbitale frontière σ sera impliquée. Le second classement concerne quant à lui, le pouvoir π -donneur des différents ligands permettant de les classer de la façon suivante : $I > H > F > G > C > A > E$ (Figure 4.21, bas). Ce deuxième classement, nous donne une information sur le potentiel pontant des ligands mais reste cependant partiel. En effet, lors de l'occupation d'une position pontante, une combinaison de deux orbitales frontières est impliquée (une σ et une π) contrairement à la position terminale où seul l'OF σ est mise en jeu. Une optimisation serait donc nécessaire afin de combiner les deux propriétés précédentes dans un même classement et donc obtenir un classement définitif. Cependant, la nature préliminaire de ces calculs ne nous a pas permis cela à l'heure actuelle.

Toutefois, une forte différence entre ces classements théoriques et les résultats expérimentaux est observée. L'amidure Γ^- montre ici un pouvoir σ -donneur et π -donneur supérieurs aux autres ligands, vis-à-vis desquels il a été présenté comme moins apte à ponter d'un point vu expérimental. Les ligands C^- et H^- , quant à eux, font apparaître ici un caractère pontant assez faible en contradiction avec les observations expérimentales. Ces divergences entre la théorie et l'expérience peuvent être causées par des paramètres tels que la présence d'interactions secondaires et l'encombrement stérique qui ne sont pas pris en compte dans ces calculs DFT préliminaires.

Classement basé sur le pouvoir σ donneur



Classement basé sur le pouvoir π donneur

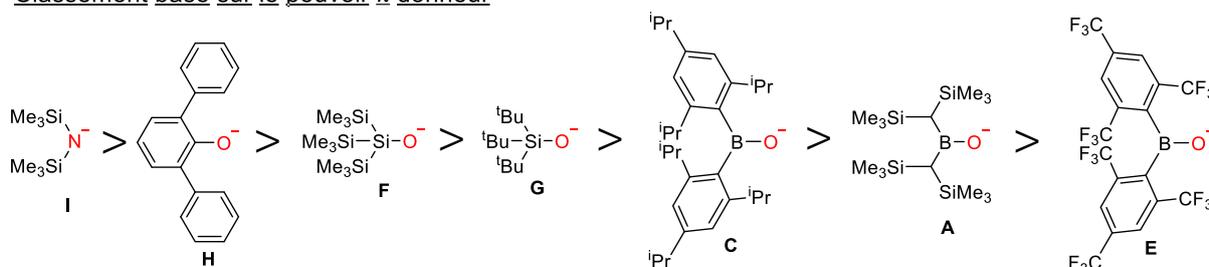


Figure 4.21. Classement des différents ligands étudiés selon leur pouvoir σ donneur, leur pouvoir π .

L'approche basée sur l'identification des orbitales frontières et la comparaison de leurs énergies est cependant partielle. En effet, le mode de liaison dans les complexes étudiés est majoritairement ionique, et donc la charge sur l'atome d'oxygène (d'azote dans le cas d'amidures) joue aussi un rôle dans la force des liaisons. Néanmoins, même minoritaire, le caractère covalent restera probablement prépondérant dans la directionnalité et la nature (terminale ou pontante) des liaisons. C'est pourquoi, un troisième classement a pu être établi à partir des charges NBO calculées pour les atomes d'oxygène ou d'azote des différents ligands. Le classement obtenu est le suivant $I > G > F > A > C > E > H$ (Figure 4.22).

Classement basé sur la charge de l'hétéroatome

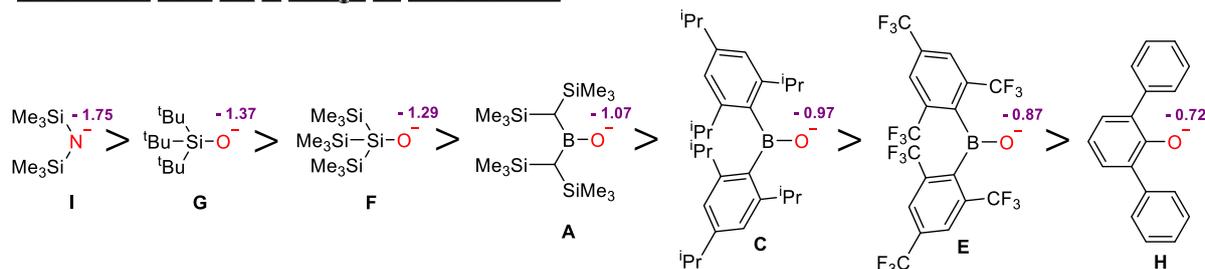


Figure 4.22. Classement des différents ligands étudiés selon la charge de leur hétéroatome.

Ces trois classements proposés offrent une vision générale sur les propriétés de nos différents ligands. Les données obtenues par calculs DFT ont permis de classer ces ligands selon leur pouvoir σ donneur, leur pouvoir π ou la charge de leur hétéroatome permettant une estimation de leur potentiel pontant ou terminal. Cependant, la capacité à ponter d'un ligand étant une combinaison complexe des trois paramètres étudiés, un classement précis quantifiant leur aptitude à ponter n'a pas pu être établi à ce jour. De plus, ces classements ont été réalisés à partir de critères purement énergétiques sans prendre en compte l'encombrement stérique élevé de ces différentes espèces ainsi que les interactions secondaires pouvant entrer en jeu.

4.4.2 Etudes des complexes

Par la suite, des calculs DFT ont été effectués sur les complexes de baryum homoleptiques et hétéroleptiques introduits dans les Chapitres II, III et IV (**2**, **4**, **7**, **8**, **9**, **10**, **13**, **14** et **15**). Dans cette partie, nous discuterons des résultats préliminaires obtenus par calculs DFT, dans le cas du complexe $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (**4**).

Dans le cas spécifique du complexe $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (**4**), on peut se rendre compte de l'importance de l'effet électroattracteur du baryum et du caractère ionique de la liaison métal-ligand en comparant les charges de l'oxygène et du bore dans le fragment $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ de l'acide borinique, de l'anion borylate correspondant, ainsi que dans le complexe homoleptique (Figure 4.23). Les résultats préliminaires de l'étude des charges, révèlent un fort caractère ionique des liaisons métal-ligand comme nous l'attendions. En effet, comme on peut le voir dans la Figure 4.23, les charges NBO portées par le baryum (entre +1.86 et +1.88) sont très proches de la valeur limite ionique (+2.00).

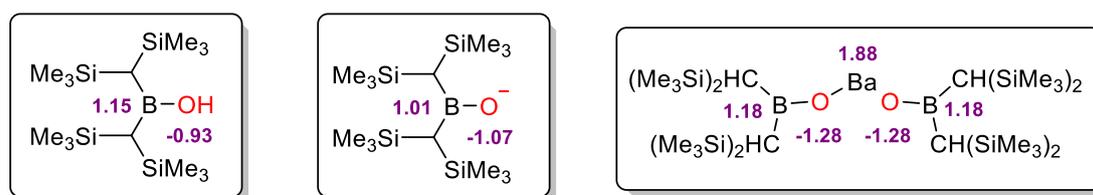


Figure 4.23. Charges NBO de l'atome d'oxygène et de bore dans le fragment $[\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ de l'acide borinique, de l'anion borylate correspondants et dans le complexe homoleptique $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$.

Dans ces trois formes, la charge de l'atome d'oxygène augmente successivement de -0.93 à -1.07 et -1.28. La polarisation plus négative de l'atome d'oxygène quand il se retrouve à proximité du centre métallique démontre l'effet électroattracteur du baryum mais aussi le fort caractère ionique de la liaison métal-ligand avec un faible transfert électronique vers le métal. Cet effet électroattracteur est aussi observé au niveau de l'atome de bore pour lequel, la charge passe de +1.15 à +1.18 dans le complexe (via +1.01 en passant de l'acide borinique à l'anion borylate, ce qui indique une augmentation

du caractère B=O dans l'anion seul) : cette augmentation de la charge de l'atome de bore dans le borylate complexé traduit le transfert d'électrons vers l'oxygène par effet électroattracteur du baryum.

4.4.3 Conclusion

Suite aux résultats préliminaires obtenus, des classements basés sur des critères purement énergétiques ont pu être déterminés. Ils donnent une idée générale sur le caractère σ et π des liaisons dans lesquelles nos ligands peuvent être impliqués mais aussi la force de celles-ci. De plus l'étude des charges NBO dans des modèles possédant une géométrie optimisée a mis évidence le caractère fortement électroattracteur du baryum mais aussi le fort caractère ionique de ses liaisons avec nos ligands. Cependant, la nature préliminaire de ces calculs laisse de nombreuses questions sans réponses. C'est pourquoi des calculs DFT supplémentaires sont en cours à l'heure actuelle.

4.4 Conclusion générale

Ce chapitre illustre l'utilisation de trois types de ligands de type alcoolate pour la synthèse et l'étude de complexes de baryum de basse coordinance. De plus, la confrontation des résultats expérimentaux avec nos calculs DFT préliminaires a amélioré notre compréhension du comportement de ces ligands à l'état solide et en solution.

Dans la première partie de ce travail, trois nouveaux complexes homoleptiques ainsi que quatre complexes hétéroleptiques, possédant des nombres de coordination très faibles et une basse nucléarité (2, à l'inverse d'alcoolates de baryum classiques plus agrégés) ont été synthétisés et caractérisés (Tableau 4.2). Ces composés ont mis en évidence l'utilité des interactions secondaires pour la stabilisation de complexes de basse coordinance. En effet, ils présentent chacun plusieurs interactions secondaires de type $Ba \cdots C(\pi)$, $Ba \cdots F$ ou $Ba \cdots H$ (Tableau 4.2). Nous avons démontré la possibilité de synthétiser des complexes hétéroleptiques avec l'amidure $(Me_3Si)_2N^-$ ou possédant deux ligands de type alcoolate de nature différente. Malgré un nombre de coordination très faible, ces composés ont affiché une stabilité remarquable en solution avec l'absence de produits de redistribution.

L'analyse des données expérimentales ainsi que des calculs DFT préliminaires montre un caractère pontant non négligeable pour tous les ligands utilisés au cours des chapitres II, III et IV à l'exception de l'acide borinique $HOB\{CH(SiMe_3)_2\}$ (**A**). Grâce aux résultats obtenus, plusieurs classements ont pu être élaborés tout au long de ce chapitre donnant une idée générale des capacités pontantes de chaque ligand. Cependant, ces classements sont pour l'instant peu précis et à utiliser à titre indicatif. En effet, le classement expérimental reste à l'heure actuelle incomplet avec de l'absence de certains complexes hétéroleptiques. Les classements théoriques quant à eux, dévoilent un classement général des ligands mais selon une des trois caractéristiques responsable du caractère pontant à la fois. De façon séparée, ces classements montrent une tendance relativement différente des résultats

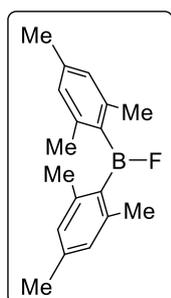
expérimentaux. C'est pourquoi, une optimisation est nécessaire en combinant les trois paramètres étudiés en un seul et même classement. Néanmoins, ces classements laissent apparaître une tendance montrant les acides boroniques comme les moins aptes à ponter suivis des silanols et enfin des phénols.

Les perspectives de ce projet sont : (i) de compléter les travaux DFT en cours afin d'affiner notre compréhension des phénomènes mis en jeu, (ii) d'étendre le champ de cette étude à de nouveaux ligands tels que des alcoolates classiques tels que le tert-butanol ou le triphénylméthanol. Ces résultats permettront à terme de disposer d'une bibliothèque de ligands permettant d'anticiper la structure des complexes formés et donc leurs propriétés.

4.5 Partie expérimentale

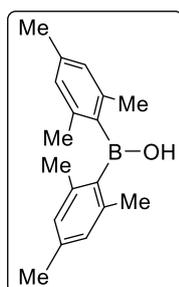
Procédures générales :

Toutes les synthèses de complexe ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant les techniques des Schlenks ou en boîte à gants (Jacomex; $O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 5$ ppm). CaI_2 , SrI_2 et BaI_2 en billes (99.999 %, Aldrich) ont été utilisés. Le thf a été distillé sous argon sur Na/benzophenone avant utilisation. L'éther de pétrole (40-60 °C), le toluène, le dichlorométhane et le diéther ont été collectés à partir d'une fontaine MBraun SPS-800. Les solvants deutérés (Eurisotop, Saclay, France) ont été séchés sur tamis moléculaire 3 Å activé et dégazés par freeze-thaw. $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2.(thf)_2]$,^[1] $[Sr\{N(SiMe_3)_2\}_2.(thf)_2]$ ^[1] et $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2.(thf)_2]$,^[1] ont été synthétisés selon les procédures décrites dans la littérature. Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AM-400 ou AM-500. L'attribution des signaux RMN a été réalisée à partir d'expériences 1D (1H , ^{13}C { 1H }) et 2D (COSY, HMBC, and HMQC).



FB(mes)₂ :

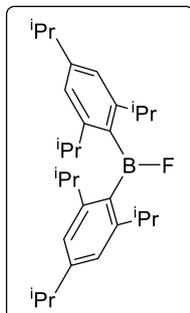
Dans un ballon tricol équipé d'un condensateur contenant du magnésium (1.0 g, 44 mmol) sont ajoutés 20 mL de thf sec et quelques gouttes de 1,2-dibromoéthane. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 20 min. Après 20 minutes, le chauffage est stoppé et une solution de 2-bromomésitylène (8.0 g, 40 mmol) dans 20 mL de thf est ajoutée goutte à goutte sur le magnésium activé de façon à maintenir un léger reflux. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 3 h. Le mélange est ensuite refroidi à 0 °C avant l'addition goutte à goutte de $BF_3.OEt_2$ (2.3 ml, 20 mmol). Après complète addition, le mélange est agité à température ambiante pendant 90 min puis à reflux pendant 3 h. Le mélange est ensuite refroidi puis filtré pour éliminer une partie des sels formés avant d'être concentré sous vide. Le solide obtenu est purifié par sublimation à 110 °C et 0.02 Torr. Le produit souhaité est obtenu sous la forme d'un solide cristallin blanc. Rendement (4.4 g, 81%). 1H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz, 298 K): δ = 6.83 (s, 4H; meta CH), 2.30 (s, 12H; CH_3), 2.25 (s, 6H; CH_3) ppm. $^{11}B\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 128.40 MHz, 298 K): δ = 55.04 (br, s) ppm.



HOB(mes)₂ :

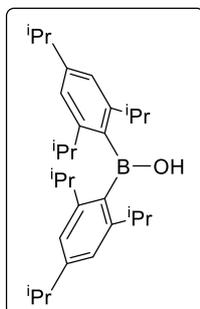
Dans un ballon contenant $FB(mes)_2$ (1.0 g, 4 mmol) est ajouté 6 mL de diéther. Après complète dissolution du réactif 6 mL d'eau sont ajoutés à la solution et le mélange est laissé sous vigoureuse agitation pendant 6 h. Après 6 h, l'agitation est stoppée et le mélange forme deux phases. Le surnageant est transféré dans un autre ballon à l'aide d'une canule puis concentré sous vide. Le solide obtenu est alors extrait avec de l'éther de pétrole chaud (4×15 mL), les fractions sont ensuite combinées et concentrées de moitié avant d'être stockées au congélateur à -43°C. Le produit est obtenu sous la forme de cristaux incolores.

Rendement (0.92 g, 93%). $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 6.74$ (s, 4H; meta CH), 5.26 (s, 1H; OH), 2.27 (s, 12H; CH_3), 2.15 (s, 6H; CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 141.25$ (ortho CCH_3), 138.77 (para CCH_3), 137.68 (CBOH), 128.81 (meta CH), 22.66 (CH_3), 21.29 (CH_3) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 50.82$ (br, s) ppm.



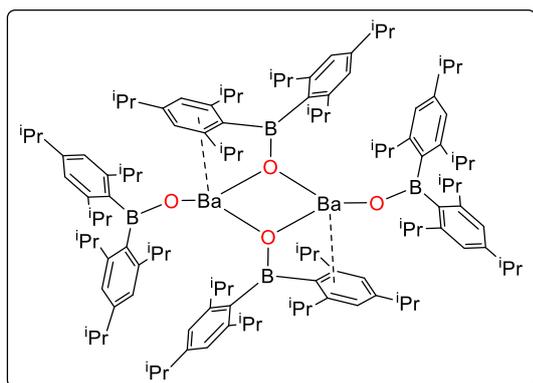
FB(tripp)₂ :

Dans un ballon tricol équipé d'un condensateur contenant du magnésium (1.13 g, 47 mmol) sont ajoutés 25 mL de thf sec et quelques gouttes de 1,2-dibromoéthane. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 20 min. Après 20 minutes, le chauffage est stoppé et une solution de 2,4,6-triisopropylphényl bromide (12.0 g, 42 mmol) dans 25 mL de thf est ajouté goutte à goutte sur le magnésium activé de façon à maintenir un léger reflux. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 3 h. Le mélange est ensuite refroidi à 0 °C avant l'addition goutte à goutte de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.16 ml, 19 mmol). Après complète addition, le mélange est agité à température ambiante pendant 30 min puis à reflux pendant 3 h. Le mélange est ensuite refroidi puis filtrer pour éliminer une partie des sels formés avant d'être concentré sous vide. Le solide obtenu est purifié par sublimation à 150 °C et 0.02 Torr. Le produit souhaité est obtenu sous la forme d'un solide cristallin blanc. Rendement (7.10 g, 85%). $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.15$ (s, 4H; meta-CH), 3.33 (hept, 4H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.78 (hept, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26-1.24 (d, 24H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21-1.19 (d, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



HOB(tripp)₂ :

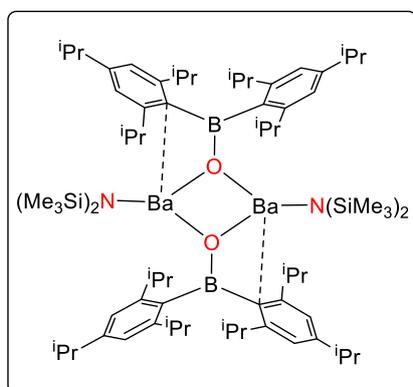
Dans un ballon contenant FB(tripp)₂ (2.5 g, 6 mmol) est ajouté 9 mL de diéthyl éther. Après complète dissolution du réactif 9 mL d'eau sont ajouté à la solution et le mélange est laissé sous vigoureuse agitation pendant 6 h. Après 6 h, l'agitation est stoppée et le mélange forme deux phases. Le surnageant est transféré dans un autre ballon à l'aide d'une canule puis concentré sous vide. Le solide obtenu est alors dissous dans un minimum d'éther de pétrole et placé au congélateur à -43°C. Un premier lot de cristaux incolores est alors obtenu et isolé par filtration (1.9 g). Le filtrat est ensuite concentré de moitié et placé de nouveau dans le congélateur pour obtenir un second lot de cristaux (0.45 g). Rendement total (2.35 g, 94%). $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.14$ (s, 4H; meta CH), 5.58 (s, 1H; OH), 3.33 (hept, 4H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.81 (hept, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24-1.22 (d, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23-1.22 (d, 24H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 152.35$ (ortho $\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 150.27 (para $\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 137.77 (CBOH), 121.16 (meta CH), 34.83 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.85 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.08 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.22 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 52.21$ (br, s) ppm.



[Ba{μ₂-OB(tripp)₂}{OB(tripp)₂}]₂ :

Une solution de HOB(tripp)₂ (358 mg, 0.82 mmol) dans 7 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.(thf)₂] (250 mg, 0.41 mmol) dans 7 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h avant d'être concentré sous vide jusqu'à la formation de solide blanc. La solution est ensuite filtrée et placée dans le congélateur à -43°C. Le

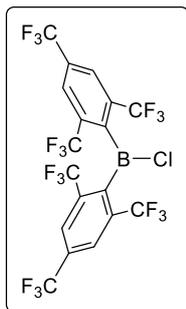
produit souhaité est obtenu sous la forme de cristaux incolores. Rendement (310 mg, 75 %). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans le toluène à -43 °C. ¹H NMR (thf d⁸, 500.13 MHz, 298 K): δ = 7.16 (m, 4H; meta-CH toluene), 7.10 (m, 6H; ortho- and para-CH toluene), 6.78 (s, 16H; meta-CH), 3.49 (hept, 16H; CH(CH₃)₂), 2.74 (hept, 8H; CH(CH₃)₂), 2.30 (s, 6H; CH₃ toluene), 1.17 (d, 48H; CH(CH₃)₂), 0.99 (d, 96H; CH(CH₃)₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (thf d⁸, 125.77 MHz, 298 K): δ = 150.90 (ortho-C(CH(CH₃)₂)), 147.68 (CBO), 146.23 (para-C(CH(CH₃)₂)), 138.24 (CCH₃ toluene), 129.47 (ortho-CH toluene), 128.70 (meta-CH toluene), 125.84 (para-CH toluene), 119.94 (meta-CH), 35.08 (para-CH(CH₃)₂), 33.14 (ortho-CH(CH₃)₂), 25.07 (para-CH(CH₃)₂), 24.51 (ortho-CH(CH₃)₂), 21.29 (CH₃ toluene) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (thf d⁸, 128.40 MHz, 298 K): δ = 47.15 (br, s) ppm.



[Ba{μ₂-OB(tripp)₂}{N(SiMe₃)₂}]₂ :

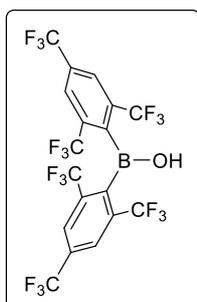
Une solution de HOB(tripp)₂ (179 mg, 0.82 mmol) dans 7 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.(thf)₂] (250 mg, 0.41 mmol) dans 7 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h avant d'être concentré sous vide jusqu'à la formation de solide blanc. La solution est ensuite filtrée et placée dans le congélateur à -43°C. Le produit souhaité est obtenu sous la forme de cristaux incolores.

Rendement (201 mg, 67 %). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans le toluène à -43 °C. ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): δ 7.14 (s, 8H; meta-CH), 3.43 (br, 8H; CH(CH₃)₂), 2.83 (hept, 8H; CH(CH₃)₂), 1.30 (br, 48H; CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 24H; CH(CH₃)₂) 0.07 (s, 36H; NSi(CH₃)₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): δ = 151.22 (CBO), 150.29 (ortho-C(CH(CH₃)₂)), 142.38 (para-C(CH(CH₃)₂)), 122.55 (meta-CH), 34.41 (para-CH(CH₃)₂), 33.12 (ortho-CH(CH₃)₂), 25.50 (para-CH(CH₃)₂), 24.104 (ortho-CH(CH₃)₂), 5.78 (NSi(CH₃)₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): δ = 47.51 (br, s) ppm.

**CIB(fmes)₂ :**

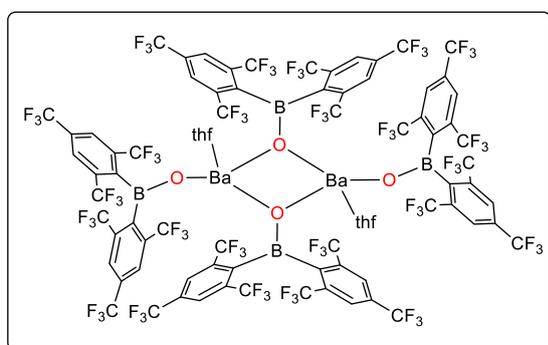
Une solution de *n*BuLi 1.6 M dans l'hexane (7.7 ml, 12 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de 1,3,5-tris(trifluorométhyl)benzène (3.5 g, 12 mmol) dans 35 mL de diéthyl éther à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le mélange est agité à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3 h. Après 3 h, une solution de BCl₃ dans l'hexane (6.2 ml, 1.0 M, 6 mmol) est ajoutée goutte à goutte à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ au milieu réactionnel et l'agitation est maintenue à cette température

pendant 1 h. Le mélange est ensuite réchauffé à température ambiante et agité 3 h à cette température. Le mélange est ensuite filtré, concentré jusqu'à un volume de 10 mL et stocké au congélateur à $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour cristalliser. Le produit est isolé sous la forme de cristaux incolores (1.56 g). Le filtrat est ensuite concentré et placé de nouveau dans le congélateur pour obtenir une seconde fraction de cristaux. Rendement total (2.28 g, 66%). ¹H NMR (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 8.22$ (s, 4H; CH) ppm. ¹⁹F NMR (C₆D₆, 373.47 MHz, 298 K): $\delta = -56.99, -63.69$ ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 48.12$ (br, s) ppm.

**HOB(fmes)₂ :**

Dans un ballon contenant CIB(fmes)₂ (1.56 g, 3 mmol) est ajouté 8 mL de diéthyl éther. Après complète dissolution du réactif 8 mL d'eau sont ajoutés à la solution et le mélange est laissé sous vigoureuse agitation pendant 6 h. Après 6 h, l'agitation est stoppée et le mélange forme deux phases. Le surnageant est transféré dans un autre ballon à l'aide d'une canule puis concentré sous vide. Le produit souhaité est obtenu

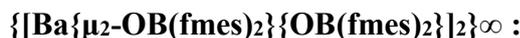
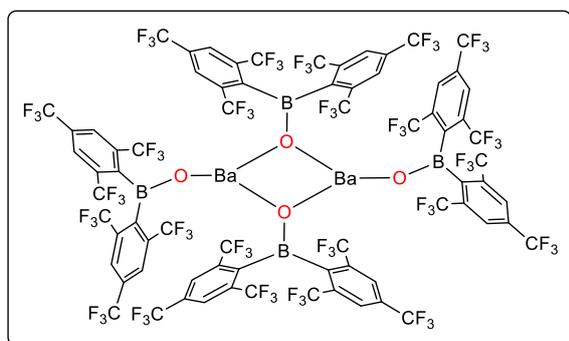
sous la forme d'un solide blanc. Rendement (1.47 g, 97%). ¹H NMR (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.87$ (s, 4H; meta CH), 6.26 (s, 1H; OH) ppm. ¹⁹F NMR (C₆D₆, 470.52 MHz, 298 K): $\delta = -56.05, -63.55$ ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 138.13$ (meta CH), 137.02 (q, ²J_{19F-13C} = 34.2, para CCF₃), 133.43 (q, ²J_{19F-13C} = 34.5, ortho CCF₃), 126.71 (CBOH), 123.41 (q, ¹J_{19F-13C} = 275.9, CF₃), 122.80 (q, ¹J_{19F-13C} = 273.2, CF₃) ppm. ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 43.48$ (br, s) ppm.

**[Ba{ μ_2 -OB(fmes)₂}{OB(fmes)₂}.thf]₂ :**

Une solution de HOB(fmes)₂ (167 mg, 0.28 mmol) dans 3 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}.(thf)₂] (85 mg, 0.14 mmol) dans 3 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h et la formation d'un solide blanc est observée. Le produit

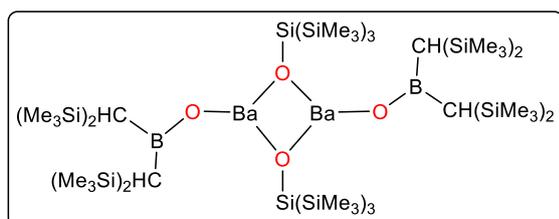
est isolé par filtration puis séché sous vide. Rendement (174 mg, 89%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution dans le 1,2-

difluorobenzène à $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (thf d^8 , 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 8.13$ (s, 16H; meta-CH), 3.61 (m, 8H; CH₂CH₂O), 1.77 (m, 8H; CH₂CH₂O) ppm. $^{19}\text{F NMR}$ (thf d^8 , 470.52 MHz, 298 K): $\delta = -56.57$, -63.98 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf d^8 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 150.73$ (meta CH), 136.25 (q, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 33.8$, para CCF₃), 130.38 (q, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 33.8$, ortho CCF₃), 126.67 (CBOH), 125.19 (q, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 275.4$, CF₃), 124.29 (q, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.0$, CF₃), 68.21 (CH₂CH₂O), 26.37 (CH₂CH₂O) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf d^8 , 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 34.15$ (br, s) ppm.

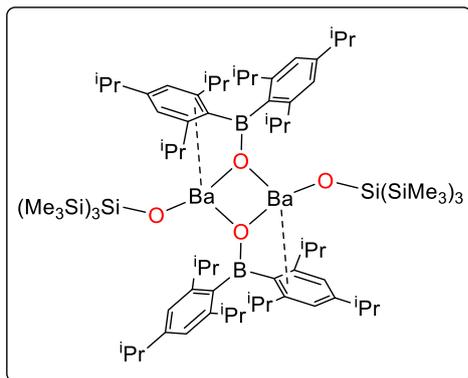


Une solution de HOB(fmes)₂ (167 mg, 0.28 mmol) dans 3 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}]₂ (65 mg, 0.14 mmol) dans 3 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h et la formation d'un solide blanc est observée. Le produit

est isolé par filtration puis séché sous vide. Rendement (169 mg, 91%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion de toluène dans une solution de 1,2-difluorobenzène à température ambiante. $^1\text{H NMR}$ (thf d^8 , 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 8.13$ (s, 16H; meta-CH) ppm. $^{19}\text{F NMR}$ (thf d^8 , 470.52 MHz, 298 K): $\delta = -56.58$, -63.98 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf d^8 , 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 150.73$ (meta CH), 136.25 (q, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 33.8$, para CCF₃), 130.38 (q, $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 33.8$, ortho CCF₃), 126.67 (CBOH), 125.19 (q, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 275.4$, CF₃), 124.29 (q, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.0$, CF₃), 68.21 (CH₂CH₂O), 26.37 (CH₂CH₂O) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf d^8 , 128.40 MHz, 298 K): $\delta = 34.15$ (br, s) ppm.



Une solution de HOB(CH(SiMe₃)₂)₂ (136 mg, 0.40 mmol) dans 3.5 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}(N(SiMe₃)₂)₂] (220 mg, 0.20 mmol) dans 3.5 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h avant d'être concentré sous vide formant une huile jaune clair. L'huile obtenue est ensuite agitée dans 4 mL d'éther de pétrole avant d'être concentrée sous vide. Cette opération est répétée deux fois avant d'obtenir un solide blanc. Le produit souhaité est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rendement (278 mg, 95%). Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'éther de pétrole. $^1\text{H NMR}$ (C₆D₆, 500.13 MHz, 298 K): $\delta = 0.35$ (s, 54H; Si(CH₃)₃), 0.28 (s, 72H; Si(CH₃)₃), 0.22 (s, 4H; CHSi(CH₃)₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆, 125.77 MHz, 298 K): $\delta = 22.24$ (CHSi(CH₃)₃), 4.10 (Si(CH₃)₃), 1.85 (Si(CH₃)₃) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆, 128.37 MHz, 298 K): $\delta = 43.73$ ppm.

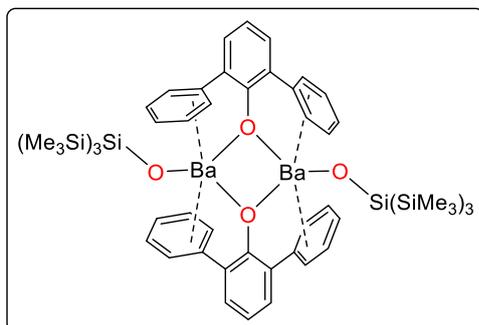


[Ba{μ₂-OB(triipp)₂}{OSi(SiMe₃)₃}]₂ :

Une solution de HOB(triipp)₂ (116 mg, 0.28 mmol) dans 4 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}(N(SiMe₃)₂)₂]₂ (150 mg, 0.14 mmol) dans 3.5 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h et la formation d'un solide blanc est observée. Le produit est isolé par filtration puis séché sous vide.

Rendement (310 mg, 75%). Des monocristaux incolores

appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion de toluène dans une solution saturée dans le diéthyl éther à température ambiante. ¹H NMR (thf d⁸, 400.13 MHz, 298 K): δ = 6.78 (s, 8H; meta-CH), 3.48 (hept, 8H; CH(CH₃)₂), 2.74 (hept, 4H; CH(CH₃)₂), 1.16 (d, 24H; CH(CH₃)₂), 0.98 (d, 48H; CH(CH₃)₂), 0.06 (s, 54H; Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (thf d⁸, 125.77 MHz, 298 K): δ = 151.05 (ortho-C(CH(CH₃)₂)), 148.13 (CBO), 146.39 (para-C(CH(CH₃)₂)), 120.12-120.04 (meta-CH), 35.27 (para-CH(CH₃)₂), 33.37 (ortho-CH(CH₃)₂), 25.25 (para-CH(CH₃)₂), 24.69 (ortho-CH(CH₃)₂), 1.19 (Si(CH₃)₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (thf d⁸, 79.49 MHz, 298 K): δ = -20.67, -36.67 ppm.



[Ba{μ₂-O(2,6-Ph-C₆H₃)}{OSi(SiMe₃)₃}]₂ :

Une solution de HO(2,6-Ph-C₆H₃) (66 mg, 0.28 mmol) dans 3.5 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{μ₂-OSi(SiMe₃)₃}(N(SiMe₃)₂)₂]₂ (150 mg, 0.14 mmol) dans 4 mL de toluène. Le mélange est agité pendant 2 h. La solution est

ensuite concentrée jusqu'à formation de solide blanc et filtrée. Des monocristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus à -43 °C à partir du filtrat. Rendement (121 mg, 70 %).

¹H NMR (thf d⁸, 400.13 MHz, 298 K): δ = 7.67 (m, 8H; ortho-CH), 7.29-7.23 (m, 8H; meta-CH), 7.08 (m, 4H; para-CH), 6.97 (m, 4H; meta-CH), 6.23 (m, 2H; para-CH), 0.10 (s, 54H; Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (thf d⁸, 125.77 MHz, 298 K): δ = 166.12-165.81 (ipso-CO), 145.81 (meso-C), 131.40-131.16 (ortho-CPh), 130.40-130.33 (para-CH), 129.99 (meta-CH), 128.37 (ortho-CH), 125.26 (meta-CH), 111.67-111.22 (para-CH), 0.87 (Si(CH₃)₃) ppm.

4.6 Références

- [1] R.C. Mehrotra, A. Singh, *Recent Trends in Metal Alcoolate Chemistry, Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 239–454.
- [2] R. Shannon, *Acta Cryst. Sect. A*, 1976, 751.
- [3] A. Allred, *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, 1961, 215.
- [1] B. Borup, J. A. Samuels, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 994.
- [2] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1349.
- [3] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, L. Toupet, J.-C. Daran, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2045.
- [4] S. R. Drake, W. E. Streib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3205.
- [5] J. Utko, S. Szafert, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5194.
- [6] (a) T. J. Boyle, L. A. M. Steele, A. Saad, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, 394, 259; (b) K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, C. J. Huffman, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 5572; (b) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **607**, 112.
- [7] (a) W. D. Buchanan, M. A. Guino-o, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7144; (b) Y. Chi, S. Ranjan, T.-Y. Chou, C.-S. Liu, S.-M. Pengb, G.-H. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 2462; (c) Y. Sarazin, B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9069.
- [8] H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2302.
- [9] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics*, 1998, **17**, 5492.
- [10] (a) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 2005, **24**, 3279; (b) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, 2004, 3428; (c) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, 2002, 4168; (d) W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasowski, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **65**, L91; (e) M. H. Chisholm, K. Folting, S. T. Haubrich, J. D. Martin, *Inorg. Chim. Acta.*, 1993, **213**, 17, (f) A. Nasr, P.-A. R. Breuil, D. C. Silva, M. Berthod, N. Dellus, E. Jeanneau, M. Lemaire, H. Olivier-Bourbigou, *Organometallics*, 2013, **32**, 5320; (g) H. Chen, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2884; (h) R. Anulewicz-Ostrowska, S. Lulinski, E. Pindelska, J. Serwatowski, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2525; (i) S. J. Birch, S. R. Boss, S. C. Cole, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, A. E. H. Wheatley, *Dalton Trans.*, 2004, 3568; (j) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2662; (k) M. P. Coles, *Chem. Commun.*, 2009, 3659.

- [11] (a) K. J. Weese, R. A. Bartlett, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. R. Power, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2409; (b) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 2004, **23**, 5159; (c) K. T. P. Saravana, J.-H. Son, J. D. Hoefelmeyer, *Acta Crystallogr.*, 2009, 179; (d) R. Anulewicz-Ostrowska, S. Lulinski, J. Serwatowski, K. Suwinska, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5763; (e) V. C. Gibson, S. Mastroianni, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 826.
- [12] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *Chem. Commun.* 1990, 1498.
- [13] (a) R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M.-C. Massiani, *Inorg. Chim. Acta.*, 1989, **165**, 1 ; (b) R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M.-C. Massiani, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1657; (c) C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *Chem. Comm.*, 1980, 1251 ; (d) C. S. Weinert, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, L. R. Sita, *Organometallics*, 1998, **17**, 498.
- [14] (a) J. Gromada, A. Mortreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3773; (b) M. Kritikos, M. Moustiakimov, M. Wijkband, G. Westin, *Dalton Trans.*, 2001, 1931.
- [15] B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 121.
- [16] (a) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**, 877; (b) M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Noth, J. Knizek, W. Ponikwar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 743.
- [17] W. Uhl, I. Hahn, M. Koch, M. Layh, *Inorg. Chim. Acta.*, 1996, **249**, 33.
- [18] M. Westerhausen, Digeser, M. H. Digeser, J. Knizek, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 619.
- [19] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater+.*, 2001, **37**, 871.
- [20] (a) M. F. Zuniga, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 1921; (b) G. B. Deacon, P. C. Junk, G. J. Moxey, K. Ruhlandt-Senge, C. St. Prix, M. F. Zuniga, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 5503.
- [21] H. Roueindeji, A. Ratsifitahina, T. Roisnel, V. Dorcet, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 8854.

Chapitre V : Synthèse de nouveaux ligands ancillaires et de complexes hétérobimétalliques de calcium et baryum

Une partie de ce chapitre apparait dans :

E. Le Coz, H. Roueindeji, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, “Barium complexes with crown-ether-functionalised amidinate and iminoanilide ligands for the hydrophosphination of vinylarenes”, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 9173.

E. Le Coz, H. Roueindeji, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, “Heterobimetallic Ba/Li and Ca/Li amides and diphenylmethanide”, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 5500.

Chapitre V : Synthèse de nouveaux ligands ancillaires et de complexes hétérobimétalliques de calcium et baryum

5.1 Synthèse de nouveaux ligands ancillaires adaptés à la chimie du baryum

5.1.1 Introduction

Au cours des 15 dernières années, nous avons pu observer l'émergence de nouveaux précatalyseurs basés sur les métaux du groupe principal. L'utilisation de ces métaux abondants est une bonne alternative aux systèmes classiques de catalyse homogène basés sur les métaux de transition de droite souvent plus chers et parfois plus toxiques. Parmi ces métaux du groupe principal, les métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr et Ba) se sont révélés particulièrement intéressants pour la synthèse de pré-catalyseurs pour une large palette de transformations organiques.^[1] Ces métaux ont démontré une efficacité certaine dans la formation de liaisons carbone-hétéroélément avec notamment en hydroamination d'alcènes (intramoléculaire^[2] et intermoléculaire^[3]), hydrosilylation^[4] et hydrophosphination (d'alcènes^[5] et d'alcyne^[6]) ainsi que dans la formation de liaisons hétéroélément-hétéroélément via des réactions de couplage déshydrogénant (amine/silane^[7] et amine/borane^[8]). En particulier, les complexes hétéroleptiques bien définis du type $\{\text{Lig}\}\text{AeX}$ (où $\text{X}^- = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2^-$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2^-$, PPh_2^- , etc. et $\{\text{Lig}\}$ est un ligand ancillaire monoanionique) ont souvent démontré une meilleure polyvalence ainsi que de bons turnovers. En catalyse, dans la majorité des cas le calcium, le strontium et le baryum témoignent d'une meilleure activité que le magnésium, connu pour avoir une réactivité différente de ses trois congénères. Cette meilleure réactivité s'accompagne aussi d'une plus grande difficulté dans la synthèse et la stabilisation de complexes hétéroleptiques du fait des propriétés intrinsèques de ces trois métaux (un large rayon ionique, une faible électronégativité et une forte polarisabilité) qui entraînent une facile redistribution des ligands. Pour faire face à ce problème de redistribution et synthétiser de nouveaux précatalyseurs polyvalents et robustes, différents types de ligands ancillaires azotés ont été utilisés au fil des années.^[1,9] Parmi ces ligands on retrouve le β -diketiminate $\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}^-$ (où $\text{BDI}^{\text{Dipp}2} = \text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{NDipp}]_2$, Dipp = 2,6-diisopropylphenyl, Figure 1) permettant la synthèse de complexes du type $[\{\text{BDI}^{\text{Dipp}2}\}\text{AeN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot(\text{thf})_n]$ ou d'autres dérivés comprenant, en place des $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, différents coligands ou pseudo-halogénures.^[1-8,10] Le ligand ancillaire iminoanilido $\{\text{I}^{\text{A}^{\text{Dipp}2}}\}^-$ a permis quant à lui la synthèse de différents complexes de type $[\{\text{I}^{\text{A}^{\text{Dipp}2}}\}\text{AeX}\cdot(\text{thf})_n]$ ($\text{X}^- = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ or $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2^-$, $n = 1-2$, Figure 5.1), en particulier pour $\text{Ae} = \text{Ba}$.^[3c,3d]

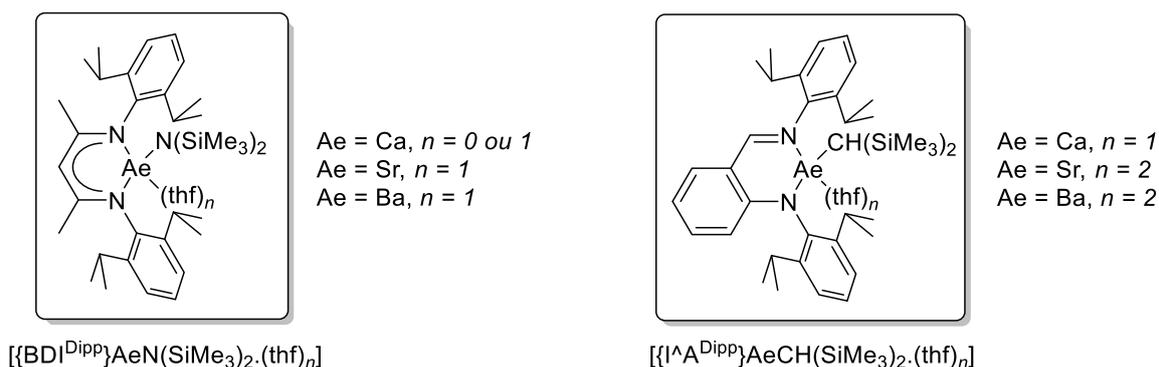


Figure 5.1. Exemples de complexes hétéroleptiques stables préparés à partir de ligands ancillaires azotés et utilisés comme pré-catalyseurs.

L'utilisation de ligands ancillaires azotés ne se restreint pas à la synthèse de pré-catalyseurs. Elle permet aussi l'isolation de composés hétéroleptiques originaux tels que des hydrures, des hydroxides, des composés halogénés, etc.^[11] Ces dernières années, les ligands ancillaires de type amidinate $\text{RC}\{\text{N}(\text{Ar})\}\{\text{N}(\text{Ar}')\}$ se sont distingués permettant l'isolation d'hydrures comme les composés $[\text{Ca}\{\text{DippN}\}_2\text{CAD}(\mu\text{-H})_2]$ (**I**) et $[\text{AdC}\{\text{N}(\text{Dip})\}\{\text{N}(\text{Ar}^\dagger)\}\text{Sr}(\mu\text{-H})_2]$ ($\text{Ar}^\dagger = \text{C}_6\text{H}_2\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_2\text{Pr}^{-2,6,4}$) ou encore de complexes type Grignard ($\{\text{Lig}\}\text{-Ae-X}$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) tels que $[\text{Ca}\{\text{MesN}\}_2\text{CPh}(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]_2$ (**II**) (Figure 5.2). Ces amidinates se sont distingués par leur bonne accessibilité, soit par le biais d'une synthèse organique classique pour obtenir le proligand souhaité $\text{RC}\{\text{N}(\text{Ar})\}\{\text{N}(\text{Ar}')\}\text{H}$ ou par génération in situ à partir de carbodiimides. Ces ligands sont très polyvalents car, comparés à d'autres, ils possèdent une grande variété de modes de coordination et une certaine hémilabilité permettant de stabiliser diverses espèces (par exemple dans un cycle catalytique).

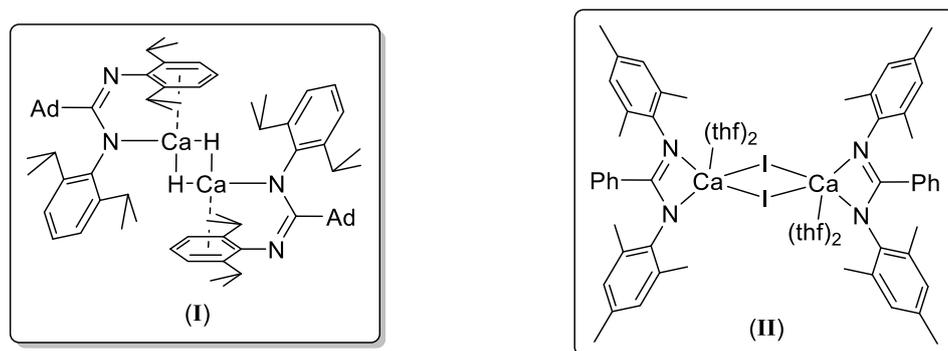


Figure 5.2. Exemple de complexes hétéroleptiques stabilisés par des ligands amidinates.

D'autre part, l'utilisation de ligands multidentates neutres ou monoanioniques tels que les dérivés des polyéthers, des polyamines ou des aza-éther-couronnes a permis la synthèse de divers complexes des alcalino-terreux, tels que des hydrures^[12] avec le complexe $[\text{Ca}_2(\mu\text{-H})_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{SiPh}_3)$ (**III**) proposé par Okuda.^[12a] Cette stabilisation électronique a aussi été appliquée à des ligands mono-anioniques tels que des ligands fluoro-alcooates^[5c,13] et phénolates^[14]

portant des bras coordinants pour la synthèse de complexes hétéroleptiques ou cationiques tel que les complexes $[\{\text{RO}_3\text{F}\}\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2)_2]_2^{[5c]}$ (IV) et $[\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]^{[14a]}$ (V).

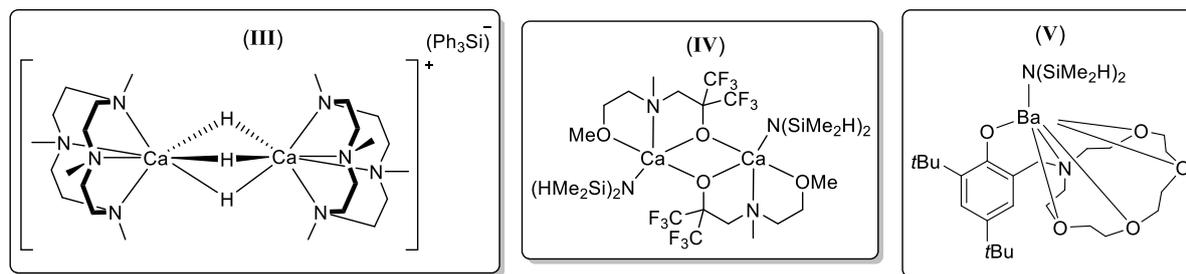


Figure 5.3. Exemple de complexes hétéroleptiques stabilisés par des ligands multidentates.

Dans notre étude dans le domaine de la catalyse, nous avons voulu combiner les avantages des ligands azotés encombrés ainsi que ceux des ligands multidentates de type éther-couronne dans un même édifice pour stabiliser différents types de complexes de baryum. Dans cette partie nous allons décrire la synthèse de différents proligands basés sur un squelette β -diketiminato, amidinate ou iminoanilide comportant un éther-couronne. Nous décrirons aussi la synthèse de deux complexes de baryum ainsi que des tests préliminaires de leurs performances en hydrophosphination d'oléfines activées. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Hanieh Roueindeji qui a réalisé la synthèse du ligand $\{\text{I}^{\text{A}^{\text{crown}}}\text{H}\}$, du complexe $[\{\text{I}^{\text{A}^{\text{crown}}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ ainsi que les tests catalytiques liés à ces produits.

5.1.2 Synthèse et caractérisation des proligands

5.1.2.1 Proligands cibles

Dans notre recherche d'un ligand hybride entre les ligands azotés classiques et les ligands multidentates polyoxygénés, l'objectif était la synthèse d'un ligand encombré pouvant encapsuler le centre métallique. Ce, de façon à limiter ou inhiber la labilité cinétique ainsi que d'apporter une stabilisation électronique aux complexes. Dans cette optique, nous avons modifié les plateformes classiques $\{\text{BDI}^{\text{Dipp}^2}\}\text{H}$, $\{\text{I}^{\text{A}^{\text{Dipp}^2}}\}\text{H}$ et $\{(\text{DippN})_2\text{CR}\}\text{H}$ encombrées mais aussi très rigides en substituant un Dipp par un bras coordinant offrant à la fois flexibilité au ligand et stabilité au complexe. Pour le choix de l'éther-couronne chélatant, nous avons utilisé le fragment 2-(1-aza-15-crown-5)-ethan-1-amine déjà utilisé dans différents ligands pour la stabilisation de complexes du groupe 2 ainsi que d'un fragment éthylényle assez long pour apporter de la flexibilité tout en limitant la possibilité de coordination à deux métaux différents. Les proligands envisagés sont représentés en Figure 5.4.

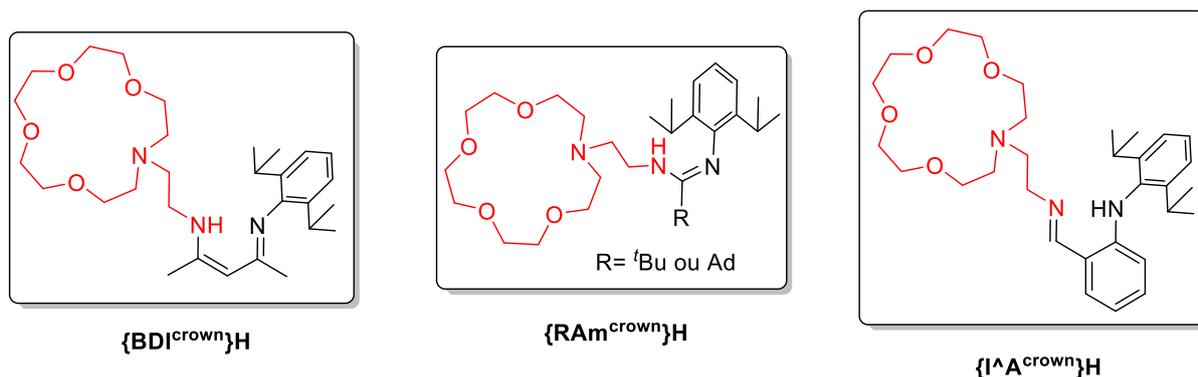


Figure 5.4. Proligands cibles comprenant un fragment encombrant (noir) et un fragment multidentate polyoxygéné (rouge).

5.1.2.2 Synthèse des proligands

La synthèse de ces proligands a été réalisée selon une méthode multi-étapes convergente. Celle-ci débute d'un côté par la synthèse du fragment 2-(1-aza-15-crown-5)-ethan-1-amine (**J**) (Schéma 5.1) et de l'autre par la synthèse des plateformes ^tBuC(Cl)NDipp (**K1**), AdC(Cl)NDipp (**K4**), 2-(2,6-Diisopropylphénylamino)benzaldehyde (**L**) et 4-[(2,6-Diisopropylphényl)amino]pent-3-en-2-one (**M**) (Schéma 5.2) avant de les combiner pour obtenir les proligands souhaités (Schéma 5.3).

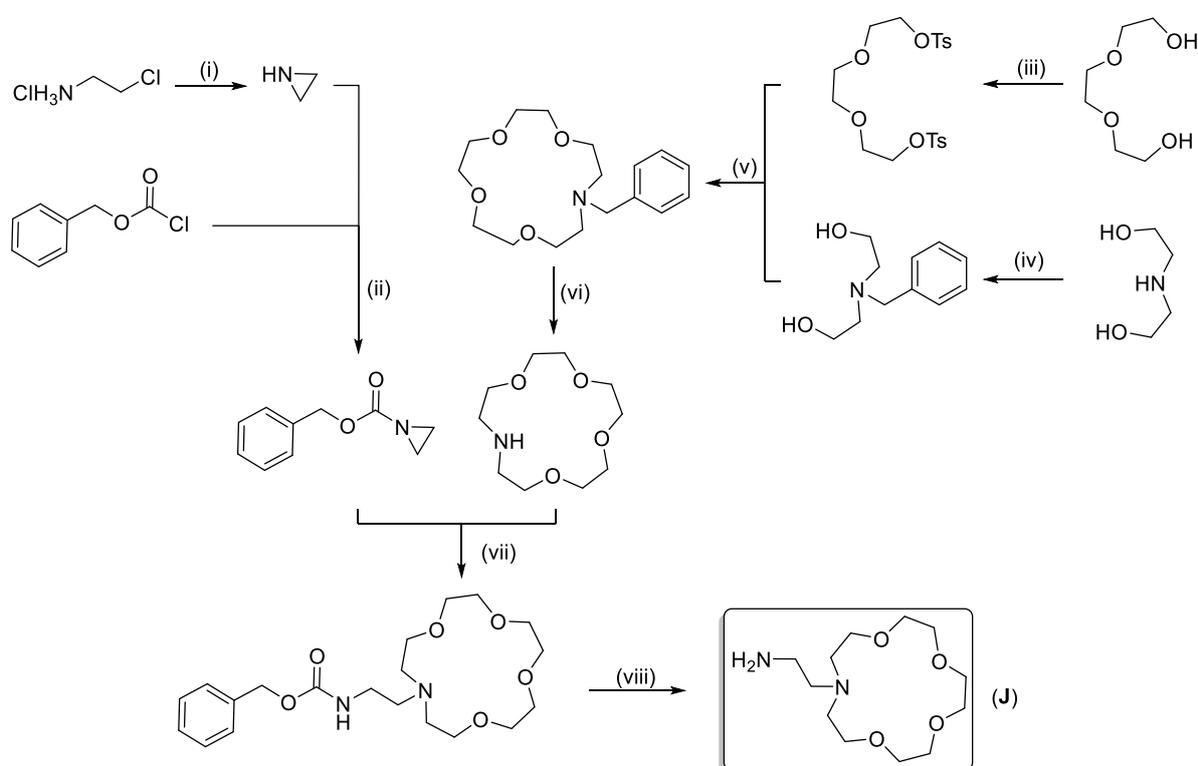


Schéma 5.1. Synthèse du fragment 2-(1-aza-15-crown-5)-ethan-1-amine (**J**). Conditions réactionnelles: (i) NaOH, H₂O, 50 °C, 4 h, 75%; (ii) Et₂O, NEt₃, 0 to 20 °C, 12 h, 51%; (iii) TsCl, DMAP, NEt₃, CH₂Cl₂, 0 to 20 °C, 12 h, 85%; (iv) BnBr, Na₂CO₃, acétone, reflux, 4 h, 80%; (v) NaOH, *n*Bu₄NBr, toluène, 70 °C, 10 h, 82%; (vi) H₂, Pd/C, MeOH, 20 °C, 12 h, 80%; (vii) CH₃CN/toluène (1:1 v/v), reflux, 24 h, 70%; (viii) H₂, Pd/C, MeOH, 20 °C, 15 h, 97%.

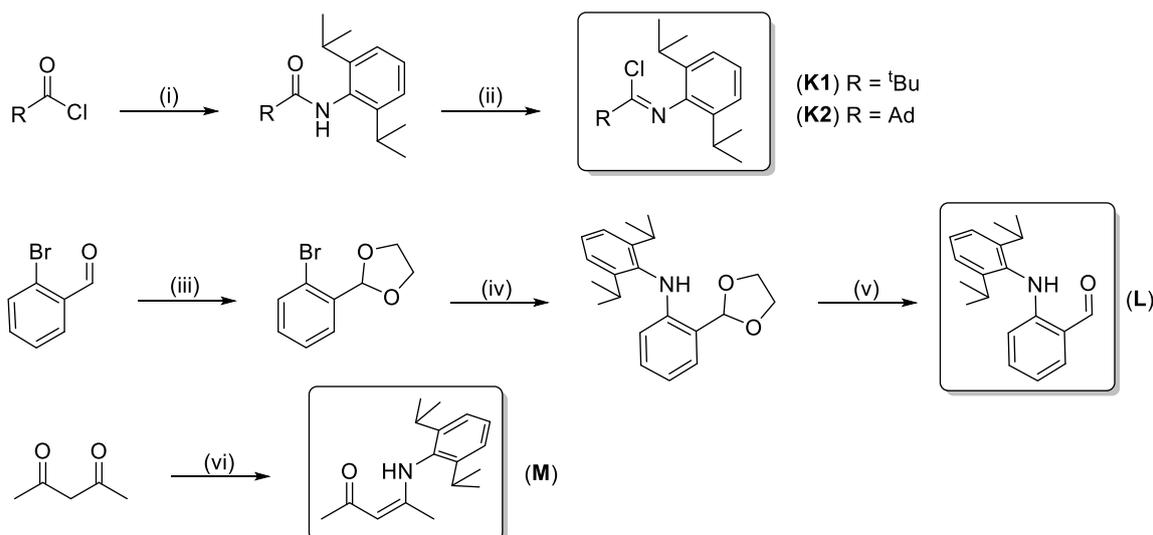


Schéma 5.2. Synthèse des plateformes **K1**, **K2**, **L** et **M**. Conditions réactionnelles: (i) 2,6-*i*Pr₂C₆H₃NH₂, toluène, NEt₃, 70 °C, 3 h, 98%; (ii) SOCl₂, reflux, 3 h, 90%; (iii) HOCH₂CH₂OH, PTSA, toluène, reflux, 48 h, 61%; (iv) 2,6-*i*Pr₂C₆H₃NH₂, Pd(OAc)₂, *t*BuOK, *P*tBu₃, thf, reflux, 16 h; (v) CF₃COOH, MeOH, 1 h, 20 °C, 38%; (vi) 2,6-*i*Pr₂C₆H₃NH₂, toluène, PTSA, reflux, 12 h, 78%.

Les proligands {RAM^{crown}}H ont été préparés avec deux substituants différents, soit un groupement ^tBu, soit un groupement Ad, et tous deux préparés par réaction entre **J** et **K1** ou **K2** respectivement. Ces proligands sont obtenus sous forme d'huiles jaunes avec des rendements compris entre 70-80% après un simple lavage du brut réactionnel avec de l'éther de pétrole. Néanmoins, à ce stade, les deux produits contiennent une faible quantité d'impuretés. Celles-ci ont pu être éliminées par cristallisation dans le cas du proligand {AdAm^{crown}}H, réduisant toutefois le rendement final à 32%, mais dans le cas du proligand {^tBuAm^{crown}}H les impuretés n'ont pas pu être supprimées..

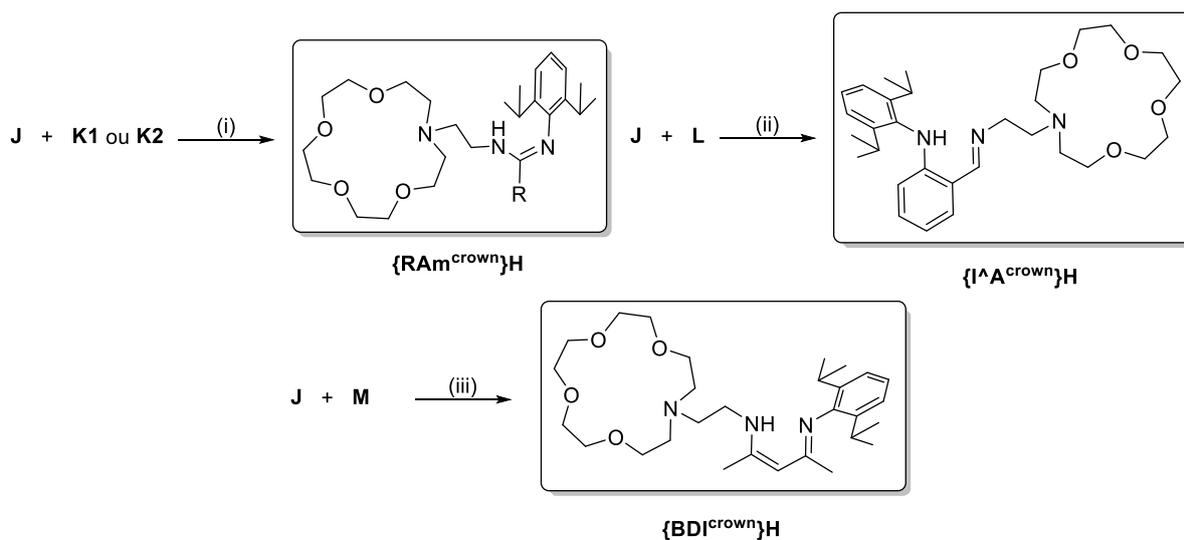


Schéma 5.3. Synthèse des proligands {BDI^{crown}}H, {I^A^{crown}}H et {RAM^{crown}}H. Conditions réactionnelles: (i) NEt₃, CH₂Cl₂, 20 °C, 72 h, 73% pour R = ^tBu, 39% pour R = Ad; (ii) éther de pétrole, reflux, 10 jours, 90%; (iii) Et₃O.BF₄, NEt₃, CH₂Cl₂, 25 °C.

Face aux difficultés de purification rencontrées dans le cas du proligand $\{\text{tBuAm}^{\text{crown}}\}\text{H}$, nous avons concentré notre attention sur le composé $\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{H}$ qui a été intégralement caractérisé par RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Des cristaux de ce proligand ont été obtenus et analysés. Malheureusement l'affinement de la structure (Figure 5.5) est resté médiocre ($R_w > 20\%$) à cause d'un fort désordre au niveau de l'éther-couronne.

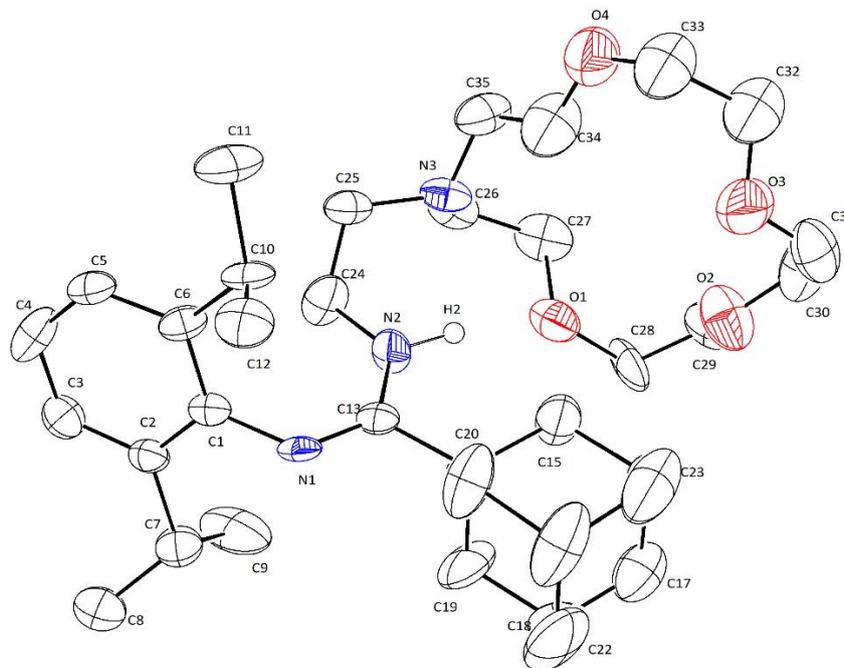


Figure 5.5. Représentation moléculaire ORTEP du proligand $\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{H}$ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixe à 50%. Tous les hydrogènes CH ont été supprimés pour plus de clarté.

Le proligand $\{\text{I}^{\text{A}^{\text{crown}}}\}\text{H}$ a été synthétisé par condensation de **J** avec **L** dans l'éther de pétrole. Cette condensation prend néanmoins plusieurs jours avec une addition de **A** en différentes portions. Ce proligand a lui aussi été complètement caractérisé par RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Des monocristaux de ce composé appropriés pour la DRX ont été obtenus par recristallisation du proligand brut huileux qui cristallise sur lui-même à température ambiante. La structure de ce proligand est représentée Figure 5.6.

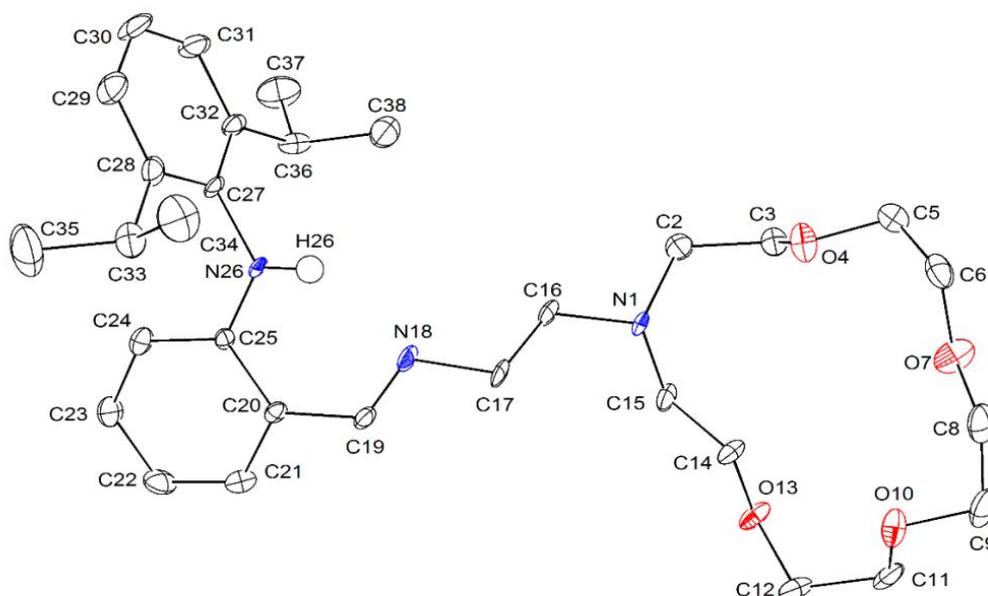


Figure 5.6. Représentation moléculaire ORTEP du proligand $\{I^A^{crown}\}H$ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Seulement une des deux molécules de l'unité asymétrique est représentée. Tous les hydrogènes CH ont été supprimés pour plus de clarté.

Dans le cas du proligand $\{BDI^{crown}\}H$, la simple condensation de **J** avec **M** n'a pas permis d'obtenir le produit souhaité. Ce problème de réactivité provient possiblement d'une diminution d'électrophilicité du réactif **M** après la première condensation avec la 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃NH₂. Pour remédier à ce problème de réactivité, un équivalent de Et₃O.BF₄ a été utilisé afin d'alkyler la cétone du réactif **M** et rendre ce dernier plus réactif face au fragment **J** (Schéma 5.4).

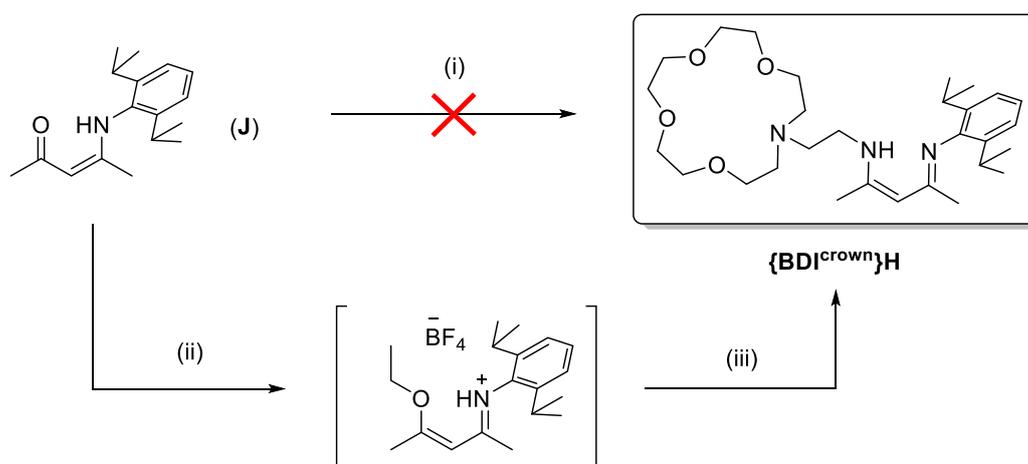


Schéma 5.4. Synthèse des ligands $\{BDI^{crown}\}H$, $\{I^A^{crown}\}H$ et $\{RAm^{crown}\}H$. Conditions réactionnelles: (i) **J** 1 eq, toluène, reflux, 2 jours; (ii) Et₃O.BF₄ 1 eq, CH₂Cl₂, 25 °C, 3h; (iii) **J** 1 eq, NEt₃, CH₂Cl₂, 25 °C, 12h.

Cette réaction a permis la formation du proligand $\{\text{BDI}^{\text{crown}}\}\text{H}$ avec une conversion de 70 à 80 % qui n'a pas pu être optimisée. Le composé $\{\text{BDI}^{\text{crown}}\}\text{H}$ a démontré une grande fragilité face à toutes les méthodes de purification utilisées à l'exception de la cristallisation. Cependant, le proligand ayant la même solubilité que **M** dans les solvants organiques les deux produits co-cristallisent, ne permettant pas leur séparation. Un cristal de $\{\text{BDI}^{\text{crown}}\}\text{H}$ néanmoins pu être isolé nous permettant d'obtenir sa structure et donc de confirmer son identité (Annexe 7.12). La synthèse et la purification de ce proligand ont été stoppées à ce stade pour se consacrer à l'étude des proligands $\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{H}$ et $\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{H}$.

5.1.3 Synthèse et caractérisation des complexes de baryum

5.1.3.1 Synthèse des complexes $[\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ et $[\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$

Parmi les différentes méthodes de synthèse possibles illustrées en introduction (Chapitre I, §1.2.1) pour des complexes de baryum, notre choix s'est porté sur la protonolyse d'un précurseur de baryum par le proligand correspondant; il s'agit en effet d'une méthode facile à mettre en œuvre et généralement propre. Ces réactions de protonolyse ont été réalisées à l'aide de précurseurs de type $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2)_2(\text{thf})_n](n = 0 \text{ ou } 2)$. Le groupement $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$, introduit dans la chimie du baryum comme un outil pour la stabilisation de complexes hétéroleptiques grâce à la présence d'interactions agostiques $\text{Ba}\cdots\text{H}-\text{Si}$ intramoléculaires, a démontré son efficacité dans l'obtention de différents complexes tels que le composé monomérique aminoether-phenolato $[\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]^{[14a]}$ ou le trimère $[\text{Ba}_3\{\text{OSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_3\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3]^{[15]}$.

La réaction stœchiométrique entre le précurseur $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_2]_{\infty}$ et le proligand amidine $\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{H}$ à température ambiante dans le benzène a permis d'obtenir le complexe $[\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**16**) sous la forme de cristaux incolores après relargage d'un équivalent de $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ avec un rendement de 85% (Schéma 5.5). De la même façon, la réaction stœchiométrique entre le précurseur $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_2(\text{thf})_2]$ et le proligand iminoaniline $\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{H}$ à température ambiante dans le benzène a permis d'obtenir le complexe $[\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**) sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 86% (Schéma 5.5).

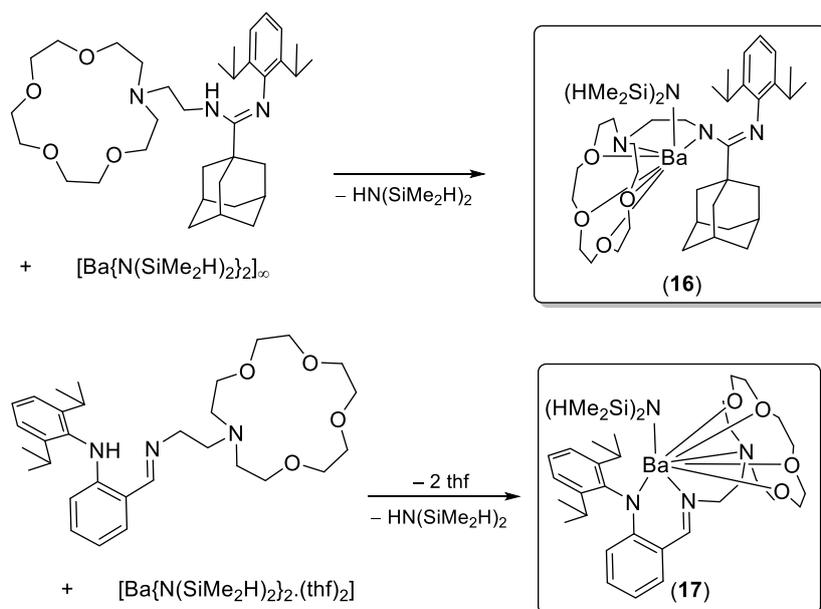


Schéma 5.5. Synthèses des complexes $[\{AdAm^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (**16**) et $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (**17**).

5.1.3.2 Caractérisation du complexe $[\{AdAm^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (**16**)

La structure du complexe (**16**) (Figure 5.7) a été obtenue à partir de monocristaux incolores formés à température ambiante dans une solution de C_6D_6 . La structure montre une molécule du complexe ainsi qu'une molécule de benzène dans l'unité asymétrique. L'affinement final de la structure ($R_1 = 14.9\%$) pouvant induire certaines incertitudes est à prendre en compte dans l'appréciation des distances et des angles lors de l'étude structurale de ce complexe.

Dans ce complexe, le baryum se présente dans un environnement heptacoordiné avec les cinq hétéroatomes de l'éther-couronne, l'azote du groupement bis-silyle amidure et seulement un azote de la fonction amidine coordonné η^1 du ligand $\{AdAm^{crown}\}^-$. On peut observer des distances Ba–O et Ba–N_{amine} (de 2.767(9) à 2.891(10) Å) similaires à celle décrites dans le composé $[\{LO^{NO_4}\}BaN(SiMe_2H)_2]^{[14a]}$ (**V**) précédemment mentionné. De même, la distance Ba–N_{amidure} (2.637(11) Å) observée est voisine de la distance rapportée pour **V** (2.688(2) Å). Le mode de coordination η^1 observé pour la fonction amidine dans ce complexe est peu commun mais n'est pas un cas isolé. Des cas similaires ont été rapportés par S. Harder et coll.^[9e] dans le complexe calcium-hydrure **I** ou par M. Westerhausen et coll.^[16] Cependant, dans ces complexes, le mode de coordination η^1 s'accompagne aussi d'une stabilisation supplémentaire induite par des interactions $Ca \cdots C(\pi)$ avec l'un des groupements 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ ; ces interactions ne sont pas présentes dans notre cas. A la place, la présence de liaisons agostiques Ba \cdots H–C peut être constatée avec la proximité des deux hydrogènes H58a et H58b du groupement adamantyle par rapport au centre métallique (respectivement 2.856 Å et 2.802 Å). La géométrie autour du groupement $N(SiMe_2H)_2^-$, et notamment la grande différence entre les angles Ba1–N1–Si1 (122.39(56)°) et Ba1–N1–Si2 (105.76(51)°) suggère également la présence effective d'interactions agostiques Ba1 \cdots Hi2 avec une distance interatomique de 3.112(9) Å.^[14,15,17]

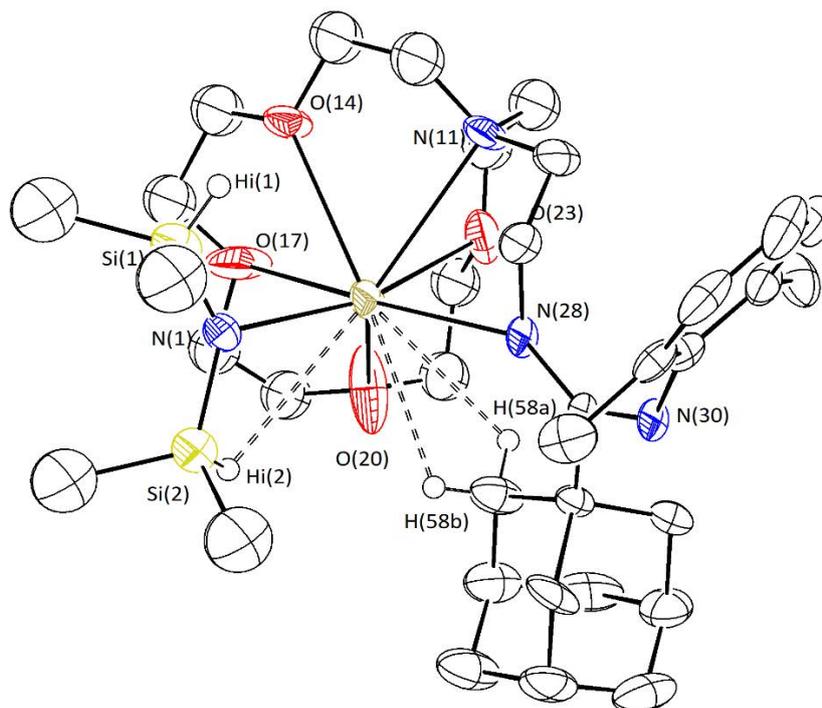


Figure 5.7. Représentation moléculaire ORTEP du complexe [$\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$] (**16**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH à l'exception des hydrogènes H(58a) et H(58b) ainsi que la molécule de benzène non coordonnée ont été supprimés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés: Ba1-N(1) = 2.637(11), Ba1-N(11) = 2.879(12), Ba1-N(28) = 2.705(7), Ba1-O(14) = 2.767(9), Ba1-O(17) = 2.892(10), Ba1-O(20) = 2.867(14), Ba1-O(23) = 2.858(11), Ba1-Hi(2) = 3.112(9), Ba1-H(58a) = 2.856(8), Ba1-H(58b) = 2.803(8); Si(1)-N(1)-Ba1 = 122.39(56), Si(2)-N(1)-Ba1 = 105.76(51).

L'existence d'une interaction agostique $\text{Ba1}\cdots\text{Hi2}$ a aussi été mise en évidence par d'autres méthodes telles que la spectroscopie infrarouge ou la RMN. Le spectre infrarouge du complexe **16** enregistré dans le nujol montre la présence de deux bandes d'étirement correspondant à une liaison Si-H à 2014 et 1975 cm^{-1} (Annexe 7.13). Ces valeurs, plus faibles que celle de l'amine libre $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (2122 cm^{-1}) indique la présence d'interactions faibles à l'état solide en accord avec la géométrie de la structure. Enfin la présence de cette interaction a aussi été identifiée en solution par RMN ^1H (Figure 5.8) où l'on peut voir une constante de couplage $^1J_{\text{SiH}}$ de 160 Hz correspondant au fragment $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2^-$ plus faible que normalement.^[14a]

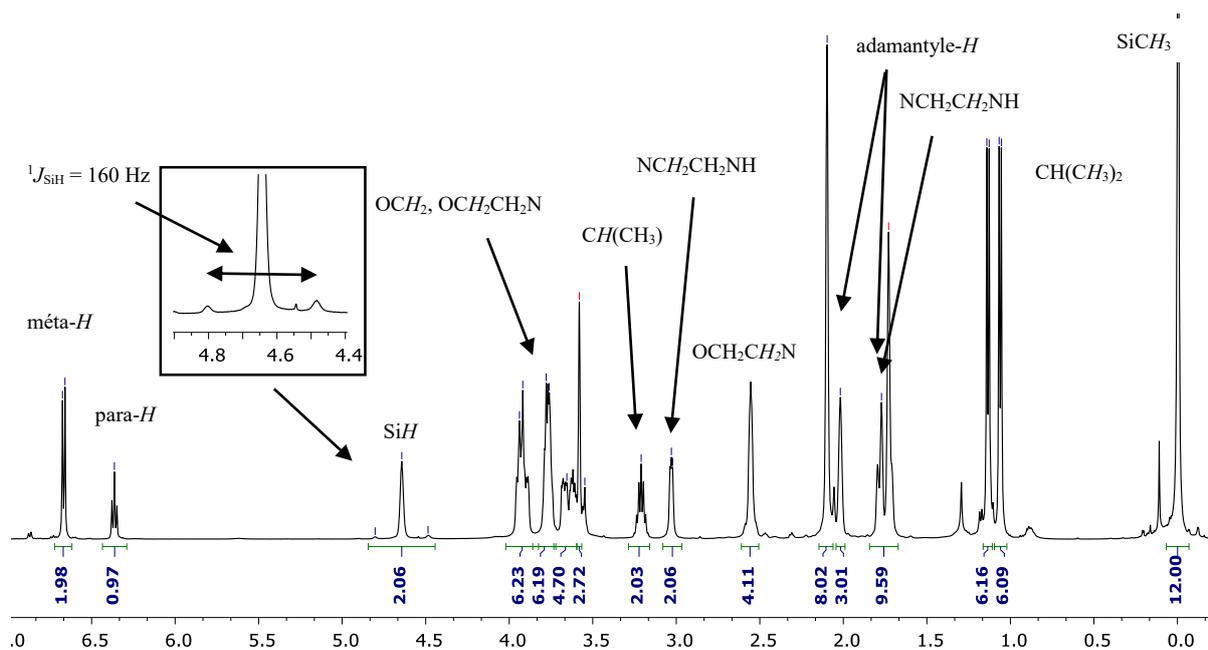


Figure 5.8. Spectre RMN ^1H ($\text{thf-}d_8$, 298 K, 500 MHz) du complexe $[\{\text{Am}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**16**).

5.1.3.3 Caractérisation du complexe $[\{\text{I}^{\text{A crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**)

La structure du complexe $[\{\text{I}^{\text{A crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**) (Figure 5.9) a été obtenue par DRX sur des monocristaux orange formés à température ambiante dans une solution de C_6D_6 . Le centre métallique se présente dans un environnement octacoordiné. Contrairement à ce que l'on a pu observer dans le complexe précédent, tous les hétéroatomes de ligand $\{\text{I}^{\text{A crown}}\}^-$ sont coordonnés au métal avec un mode de coordination η^2 de la fonction iminoanilido. Les distances interatomiques Ba–O et Ba–N_{amine} avec l'éther couronne (de 2.849(3) à 3.025(3) Å) sont du même ordre de grandeur que celles présentes dans les complexes **V** et **16** ainsi que la distance Ba–N_{amide} observée (2.703(3) Å). Dans ce complexe la coordination du N_{imine} ne semble influencer que modérément la longueur de la liaison C=N qui reste voisine de celle observée dans le proligand (1.287(5) Å et 1.268(4) Å, respectivement). Le complexe $[\{\text{I}^{\text{A crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$, semble lui aussi présenter une large différence entre les angles Ba1–N4–Si2 et Ba1–N4–Si1 (respectivement 104.90(14) et 126.02(16) °) indiquant la présence probable d'interactions agostiques Ba \cdots H–Si avec l'hydrogène H2. On peut aussi noter une légère déformation du cycle aromatique dans le fragment anilido ainsi qu'une forte déviation du plan du cycle aromatique pour les atomes C13, N2 et N3 en comparaison avec ce qui peut être observé dans le proligand (Figure 5.9).

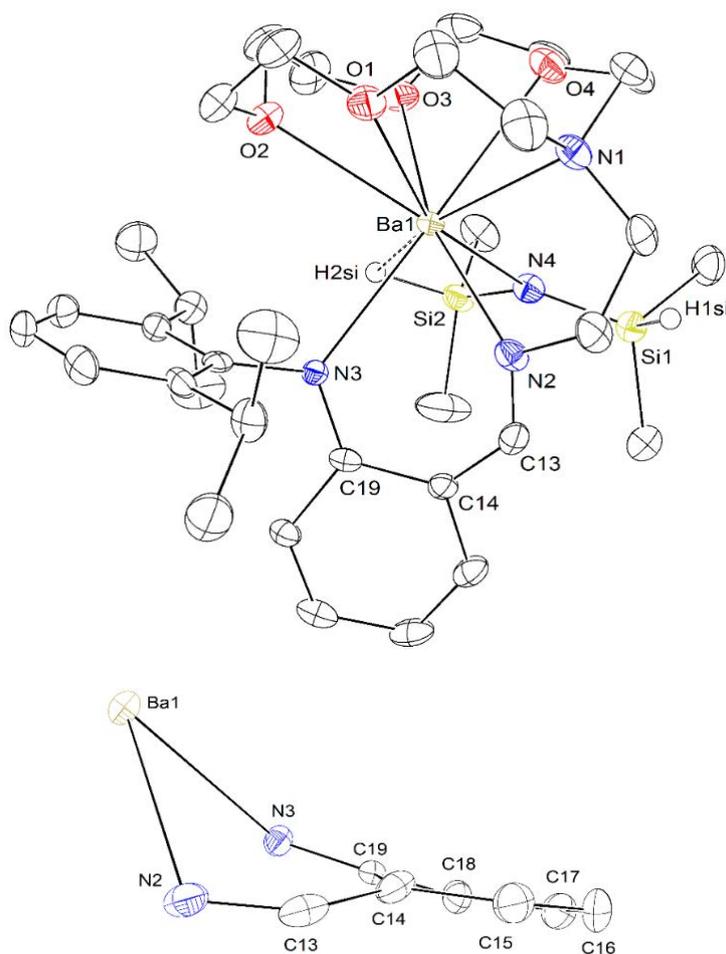


Figure 5.9. Représentation moléculaire ORTEP du complexe $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (17) à l'état solide (haut) et de la déformation du ligand (bas). Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Tous les hydrogènes CH ont été supprimés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés: Ba1-N1 = 3.025(3), Ba1-N2 = 2.746(3), Ba1-N3 = 2.756(3), Ba1-N4 = 2.704(3), Ba1-O1 = 2.934(3), Ba1-O2 = 2.849(3), Ba1-O3 = 2.906(3), Ba1-O4 = 2.928(3), N2-C13 = 1.287(5), N2-C12 = 1.461(5); Si1-N4-Ba1 = 126.02(16), Si2-N4-Ba1 = 104.90(14).

Comme pour le complexe précédent, la spectroscopie infrarouge ainsi que la RMN 1H nous ont permis de confirmer la présence d'interactions agostiques dans $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$. Dans le spectre infrarouge, deux bandes d'étirement à 2052 and 1990 cm^{-1} correspondant à la liaison Si-H permettent de confirmer l'existence de telles interactions à l'état solide (Annexe 7.14). Quant à la RMN 1H (Figure 5.10), puisque l'un des satellites du multiplet à δ 4.57 ppm correspondant au Si-H est superposé avec une impureté, il ne nous a été seulement possible d'estimer la constante de couplage de l'ordre de 162-166 Hz, ce qui reste malgré tout un bon indicateur de la présence d'interactions agostiques en solution. Le spectre RMN 1H nous permet aussi de voir qu'il existe un certain degré de liberté au niveau de l'éther-couronne et du groupement 2,6- $iPr_2C_6H_3$ par rapport au composé précédant disposant de signaux très larges et peu définis dans la région correspondant aux protons OCH_2 , NCH_2 et $CH(CH_3)_2$.

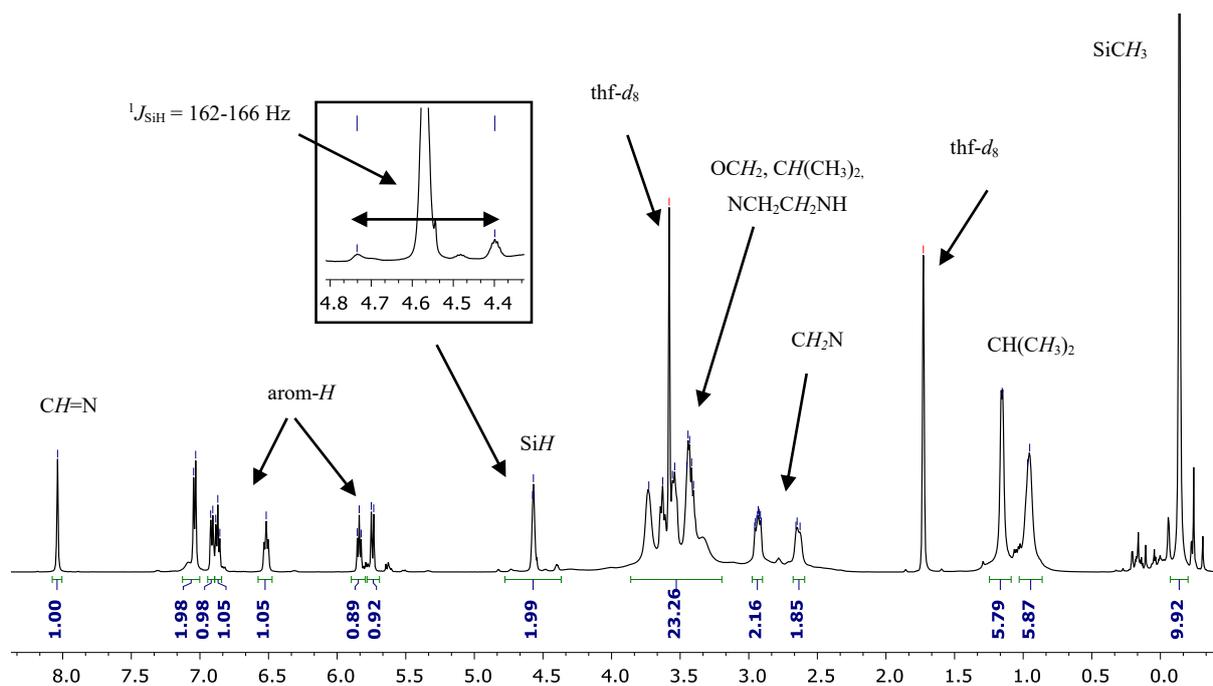


Figure 5.10. Spectre RMN ^1H (thf- d_8 , 298 K, 500 MHz) du complexe $[\{\text{I}^{\text{A}^{\text{crown}}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**).

5.1.4 Application en hydrophosphination intermoléculaire de vinylarènes

Les performances des deux complexes de $[\{\text{I}^{\text{A}^{\text{crown}}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**16**) et $[\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**) précédemment décrits ont été évaluées en hydrophosphination du styrène, une réaction déjà reportée dans notre groupe et qui nous a servi de point de comparaison.^[3d,5d] Pour cela, deux réactions ont été initialement examinées (Schéma 5.6), faisant intervenir premièrement la phosphine secondaire HPPH_2 (substrat classique monofonctionnel pour les réactions d'hydrophosphination) et deuxièmement la phosphine primaire H_2PPh (un substrat difonctionnel permettant d'envisager des réactions consécutives).

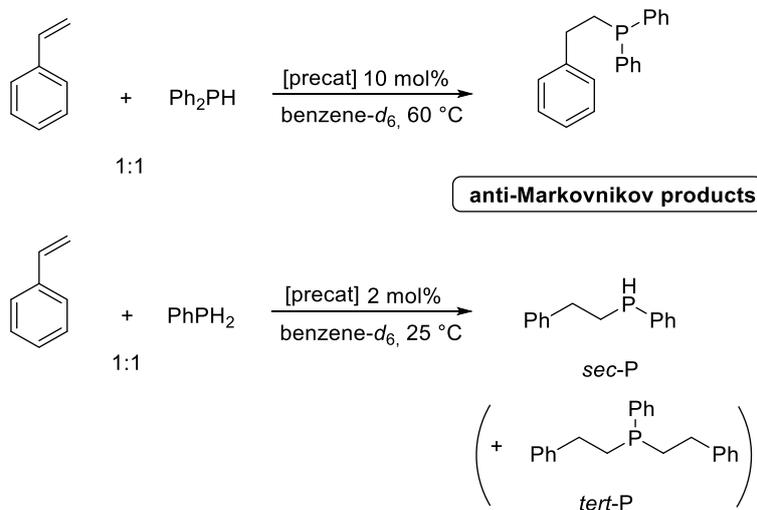


Schéma 5.6. Réaction d'hydrophosphination anti-Markovnikov du styrène par HPPH_2 ou PhPH_2 en présence des précatalyseurs $[\{\text{I}^{\text{A}^{\text{crown}}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**16**) et $[\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**).

Une première estimation des performances de ces deux précatalyseurs a pu être obtenue sur la réaction équimolaire entre le styrène et HPPPh₂ (Schéma 5.5, Haut). Dans les mêmes conditions expérimentales ([styrène]₀/[HPPPh₂]₀/[Ba]₀ = 10:10:1, benzène-*d*₆, 60 °C, 60 min), les complexes **16** (49% conversion, TOF = 0.5 h⁻¹) et **17** (52% conversion, TOF = 0.5 h⁻¹) ont tous deux démontré une meilleure activité que celle observée précédemment dans notre groupe avec le précatalyseur [{I^A^{Dipp}2}BaN(SiMe₃)₂.(thf)₂] (32% conversion, TOF = 0.3 h⁻¹) portant deux groupements 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ sur son ligand.^[3c,3d] Dans ces deux cas, ainsi que de manière générale avec les métaux alcalino-terreux,^[1] ces réactions sont parfaitement régio-sélectives et permettent l'obtention sélective du produit d'addition anti-Markovnikov PhCH₂CH₂PPh₂ (δ_{31P} = -16.04 ppm dans le benzène-*d*₆ à 60 °C) ; aucune trace de produit branché n'a été observée par RMN lors de ces réactions. Au cours d'une réaction d'hydrophosphination du styrène avec la phosphine HPPPh₂ catalysée par **17** (Schéma 5.5, Haut) quelques monocristaux oranges se sont formés dans la solution. Le complexe phosphore [{I^A^{rown}}BaPPh₂] (**18**) a pu être identifié par DRX à partir de ces monocristaux.

Le suivi de la consommation en HPPPh₂ pendant la réaction a démontré un ordre zéro pour la concentration en [HPPPh₂]. Cette valeur est en adéquation avec les résultats obtenus avec le précatalyseur [{I^A^{Dipp}2}BaN(SiMe₃)₂.(thf)₂] qui avait permis d'obtenir la loi de vitesse suivante :^[3d]

$$\text{rate} = k.[\text{HPPPh}_2]^0.[\text{styrène}]^1.[\text{Ba}]^1$$

Considérant les similitudes entre les deux précatalyseurs étudiés et le précatalyseur [{I^A^{Dipp}2}BaN(SiMe₃)₂.(thf)₂], il est probable que la réaction d'hydrophosphination du styrène se fasse selon le même mécanisme réactionnel avec l'insertion de la liaison C=C dans la liaison Ba-PPh₂ d'un intermédiaire réactionnel de type [{Lig}BaPPh₂]. La vitesse de la réaction catalysée par **17** augmente de façon considérable quand la réaction est lancée sans solvant. Par exemple, la conversion complète de 50 équivalents de HPPPh₂ et de styrène peut être achevée en 15 minutes à 60 °C, ce qui correspond à un TOF supérieur à 200 h⁻¹. Le complexe **17** peut aussi catalyser l'hydrophosphination régiospécifique du styrène par la phosphine primaire H₂PPh (Schéma 5.5, Bas). La conversion de 50 équivalents de styrène et de phosphine par rapport au catalyseur ([styrène]₀/[PhPH₂]₀/[5]₀ = 50:50:1) peut être effectuée à 25 °C dans le benzène-*d*₆ de façon presque quantitative en 60 min. Cette réaction produit de manière sélective la phosphine secondaire PhPHCH₂CH₂Ph avec formation de la phosphine tertiaire PhP(CH₂CH₂Ph)₂ seulement détectée à l'état de traces. La sélectivité de cette réaction dans ces conditions est généralement supérieure à 95%. Lors de cette réaction réalisée dans les mêmes conditions ([styrène]₀/[PhPH₂]₀/[métal]₀ = 50:50:1, 25 °C, 60 min, [metal]₀ = 11.5 mM, benzène-*d*₆), les performances du complexe [{I^A^{rown}}BaN(SiMe₂H)₂] (**17**) (93% conversion, TOF = 54 h⁻¹) ont été légèrement supérieures à celles observées pour les précatalyseurs divalents de terre-rare [{LO^{NO4}}YbN(SiMe₃)₂] (74% conversion, TOF = 37 h⁻¹) and [{LO^{NO4}}SmN(SiMe₃)₂] (63% conversion, TOF = 32 h⁻¹).^[5c]

Considérant les travaux précédemment réalisés sur ce type de réaction^[3d] ainsi que les résultats préliminaires obtenus avec le précatalyseur $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (**17**), le complexe $[\{I^A^{crown}\}BaPPh_2]$ (**18**) isolé et caractérisé par DRX pourrait être l'espèce catalytiquement active pour l'hydrophosphination du styrène (Schéma 5.7). Etant donné que les réactions ne génèrent que les produits d'addition anti-Markovnikov, le mécanisme proposé impliquerait une insertion 2,1 de la double liaison polarisée $Ph(H)C^{(\delta-)}=C^{(\delta+)}H_2$ dans la liaison $[Ba]-PPh_2$ du complexes $[\{I^A^{crown}\}BaPPh_2]$ (**18**) entraînant la formation d'une espèce transitoire d'alkyle de baryum $[Ba]-CH(Ph)CH_2PPh_2$. Cet intermédiaire serait ensuite rapidement protoné par un $HPPH_2$ entrant pour libérer le produit $PhCH_2CH_2PPh_2$ et régénérer l'espèce active 7.

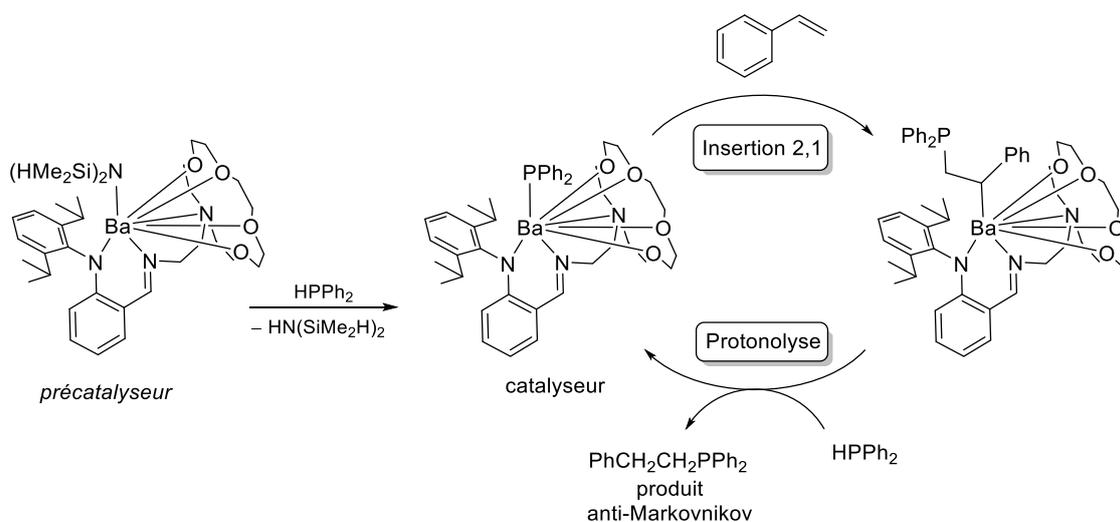


Schéma 5.7. Mécanisme réactionnel proposé pour l'hydrophosphination du styrène avec $HPPH_2$ catalysée par $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (**17**).

5.1.4 Conclusion et perspectives

Cette partie introduit la synthèse multi-étapes de deux nouveaux proligands, l'iminoaniline $\{I^A^{crown}\}H$ et l'amidine $\{AdAm^{crown}\}H$ comportant chacun un bras coordinant constitué d'un éther-couronne. L'objectif de tels ligands étant la stabilisation de complexes hétéroleptiques par encapsulation du centre métallique évitant toute redistribution. Ces proligands ont permis la synthèse des complexes hétéroleptiques de baryum $[\{AdAm^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (**16**) et $[\{I^A^{crown}\}BaN(SiMe_2H)_2]$ (**17**) par simple protonolyse de précurseurs de type $[Ba\{N(SiMe_2H)_2\}_2.(thf)_n]$ ($n = 0$ ou 2). Ces composés ont été caractérisés par DRX démontrant des nombres de coordinations élevés ainsi que la présence d'interactions agostiques $Ba \cdots H-Si$ permettant une stabilisation supplémentaire. La présence de telles interactions à l'état solide a pu être confirmée par spectroscopie infrarouge mais aussi en solution par RMN. La structure de ces complexes a permis de démontrer l'aptitude de nos ligands à encapsuler le métal avec leur bras coordinant. L'utilisation des complexes **16** et **17** en hydrophosphination du styrène avec la phosphine secondaire $HPPH_2$ a permis d'attester de leur capacité à catalyser cette réaction ainsi

que d'identifier le complexe $[\{I^A^{crown}\}BaPPh_2]$ (**18**), probablement l'espèce active dans cette transformation. Lors de cette réaction, les complexes ont fait preuve d'une forte sélectivité pour la formation de produit d'addition anti-Markovnikov ainsi qu'une réactivité accrue comparée au complexe $[\{I^A^{Dipp2}\}BaN(SiMe_3)_2(thf)_2]$. Ceci démontre donc une influence positive de ce nouveau type de ligand.

Ces proligands ayant démontré leur potentiel pour la synthèse de précatalyseurs stables et efficaces pour l'hydrophosphination n'ont rempli à l'heure actuelle qu'un seul de leurs deux objectifs initiaux. La suite de ces travaux sera donc de tester l'efficacité de ces ligands face à la stabilisation de complexes hétérooptiques de baryum comportant de petits ligands fonctionnels tels que H^- , HO^- , H_2N^- , F^- , etc..

5.2 Synthèse de complexes hétérobimétalliques

5.2.1 Introduction

Depuis maintenant plusieurs années, un intérêt grandissant a pu être observé vis-à-vis des complexes hétérobimétalliques du block-s. Cet intérêt, provient de la possible synergie entre les deux métaux qui rend souvent ces complexes plus actifs que les espèces homométalliques utilisées séparément. Par exemple, ce type de base hétérobimétallique permet la déprotonation/métallation de composés faiblement acides ainsi que la fonctionnalisation de substrats aromatiques par déhalogénéation. Parmi les exemples les plus connus, on peut citer la base de Lochmann-Schlosser $^nBuLi.KOR$, les superbases $[M^{(I)}NR_2.KO^tBu]_n$ ($M^{(I)} = Li$ ou Na), les « turbo-Grignards » $RMgX.LiX$ ($R =$ alkyle ou un aryle ; $X =$ halogène), les amidures « turbo-Hauser » $R_2NMgX.LiX$, les amidures $[M^{(I)}M^{(II)}(NR_2)_2]_n$ (où $M^{(I)}$ et $M^{(II)}$ sont des métaux alcalins différents) et les éther-couronnes inversés de type $[M^{(I)}M^{(II)}(NR_2)_2]_n^{n+}$ pour $M^{(II)} = Zn$ et Mg .^[18] Compte tenu de la diversité des complexes hétérobimétalliques alcalins/ Zn et alcalins/ Mg , et malgré l'intérêt actuel pour la chimie des alcalino-terreux lourds ($Ae =$ calcium, strontium et baryum),^[1,19] les combinaisons d'un métal alcalin avec un métal alcalino-terreux restent rares et ponctuelles.^[20] Parmi les complexes hétérobimétalliques alcalins/alcalino-terreux connus, trois types de complexes bien différents peuvent être distingués :

- (a) Les amidures pour commencer, pour lesquels différents ligands ainsi que différentes combinaisons ont été utilisées. Dans cette famille de composés, deux types de complexes distincts ont été observés: les complexes neutres et les complexes avec séparation de charges. Dans le cas des complexes neutres, la synthèse des composés $[Ca\{\mu_2-N(SiMe_3)_2\}_2\{N(SiMe_3)_2\}Li(thf)]$ (**I**, Figure 5.11) et $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_3]-[Li_2\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$ (**II**) par simple mélange des complexes homométalliques $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$ et $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$ avec un équivalent de $[Li\{N(SiMe_3)_2\}]$ dans le thf a été décrite par Davies en 2000.^[21] D'autres exemples ont été décrits tels que $[Li\{\mu_2-$

$N(SiMe_3)_2\}_2Ca\{N(SiMe_3)_2\}$ (**IIIa**) cette fois obtenu sans solvant dans le toluène et présentant des interactions agostiques $Ca \cdots HC$ et $Li \cdots HC$ ^[22] et $[Ca\{\mu_2-N(SiMe_3)_2\}_2\{N(SiMe_3)_2\}K(thf)]$ ^[23] (**IIIb**). Pour les complexes avec séparation de charge, peu d'exemples existent, dont les complexes $[\{(thf)_2K(\mu_2-NPh^iPr)_2\}_2Ca]$ ^[24] (**IV**), $[K(18-C-6)thf]^+[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_3]^-$ ^[25] (**V**) et $[M(IPr)_2]^+[M'\{N(SiMe_3)_2\}_3]^-$ ^[26] ($M = Li, Na, K; M' = Mg, Ca, Sr, Ba$).

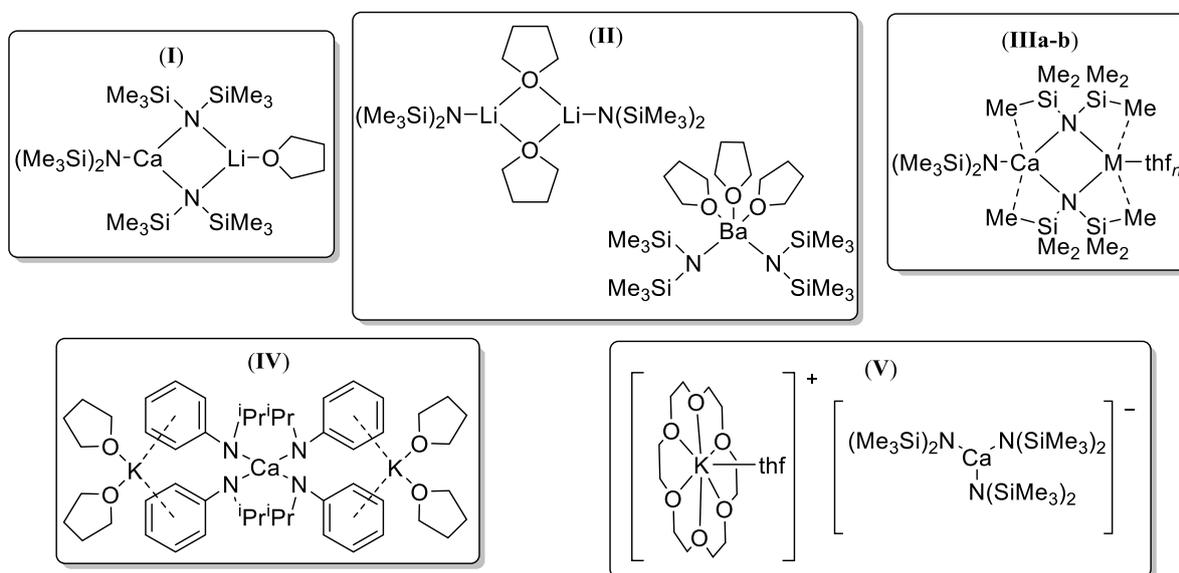


Figure 5.11. Exemples de complexes hétérobimétalliques alcalins/alcalino-terreux amidures connus.

- (b) La seconde famille de composés hétérobimétalliques alcalins/alcalino-terreux est la famille des alcoolates et phénolates. Dans cette famille de composés, on retrouve $[K\{Ba_2(OSiPh_3)_5(dme)_2\}]$ ^[27], $[(Li_3Ba_6O_2)_{11}(O^tBu)_{11}(thf)_3]$ ^[28], $[Na_2Ba\{^tBu-calix[4]-(OC_5H_9)_2(O)_2\}_2]$ ^[29], $[Ba(LiO^tBu)_4(OH)(thf)_4]$ ^[30], les complexes de type $[M\{Ba(O(2,6-Ph-C_6H_3))_3\}]$ ($M = Na, K$ et Cs)^[31] et les complexes $[MM'(PFTB)_3(L)_n]$ ($M = Na, K; M' = Mg, Sr, Ba; L = thf, toluène$).^[32]
- (c) Enfin pour finir, la famille des composés alkyles et benzyles est connue. Les composés $[Ca\{(\mu^2-CH_2Ph)_2Li(tmeda)\}_2]$ (**VI**)^[33] et $[K^+.Ca\{CH(SiMe_3)_3\}]_\infty^-$ ^[34] sont à l'heure actuelle, à notre connaissance les seuls représentant de cette famille. Ces composés de type alkyles et de benzyles sont potentiellement d'un grand intérêt du fait de leur forte réactivité et de leur forte basicité permettant notamment la déprotonation d'espèces très faiblement acides. Cependant, cette réactivité accrue comparée à d'autres fonctions les rend généralement peu stables thermiquement ou vis-à-vis de certains solvants comme les éthers, ce qui explique leur rareté.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes hétérobimétalliques alcalins/alcalino-terreux portant des groupements diphenylméthanides. Dans cette partie, la stratégie de synthèse de ce type de composés sera discutée ainsi que la synthèse et la caractérisation des complexes $[Li(tmeda)_2]^+.Ca(CHPh_2)_3(thf)^-$ et $[Ba(CHPh_2)_2(tmeda)]$. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une

étude plus large sur la synthèse de complexes hétérobimétalliques réalisés dans notre laboratoire avec notamment l'utilisation de ligands amidures tels que the tmp (tmp = tétraméthylpipéridine) ou le tmds (tmds = tétraméthylidisilazane).

5.2.2 Synthèse et caractérisation

5.2.2.1 Stratégie de synthèse

Au fil des années, différentes méthodes ont émergé pour la synthèse des complexes benzyles, di- ou triphénylméthanides de calcium, strontium et baryum. Cette diversité vient de la nature même de ces composés. Leur réactivité, leur forte basicité ainsi que leur faible solubilité notamment due à une forte polarisation des liaisons Ae-C rendent la sélection de solvants ou de réactifs difficile. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la métathèse de sels,^[35] la transmétallation,^[36] la désilylation^[37] et la protonolyse par élimination de toluène^[38] (Schéma 5.7).

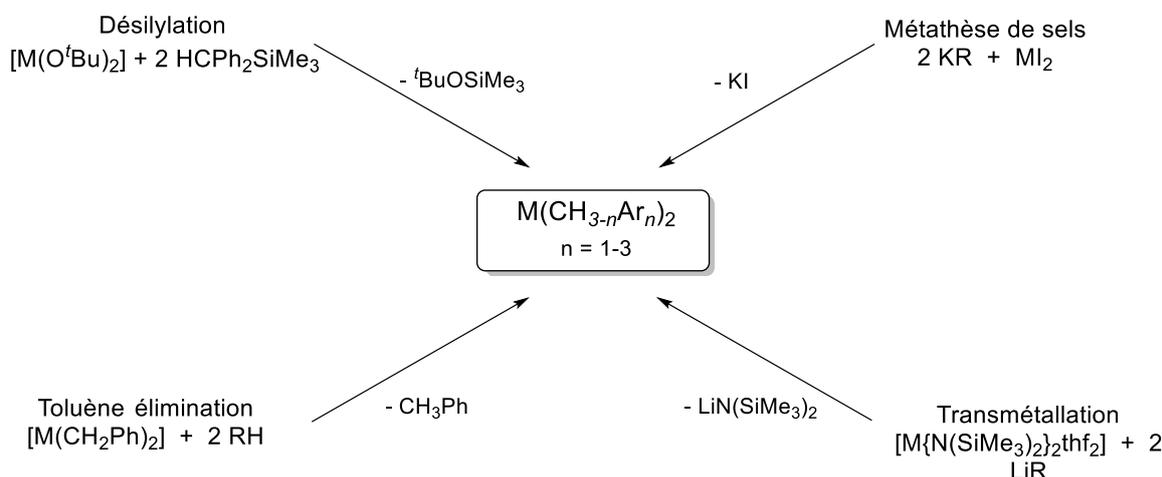


Schéma 5.8. Méthodes pour la préparation de complexes benzyles, di- ou triphénylméthanides d'alcalino-terreux.

Pour cette étude nous avons décidé de nous restreindre au lithium pour les métaux alcalins ainsi qu'au calcium et au baryum pour les métaux alcalino-terreux. Deux stratégies de synthèse ont été envisagées pour obtenir ces complexes hétérobimétalliques alcalins/alcalino-terreux. La première est la synthèse par transmétallation de $[\text{Ae}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{Ae} = \text{Ca}$ ou Ba) avec trois équivalents de $[\text{Li}(\text{CHPh}_2)(\text{tmeda})]$ (Schéma 5.9, méthode **A**). L'avantage de cette méthode est de permettre la synthèse de composés hétérobimétalliques en « one-pot », sans avoir besoin d'isoler les complexes homométalliques de calcium et de baryum avec pour seul sous-produit $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ facile à éliminer. La seconde stratégie est le mélange des deux complexes homométalliques (Schéma 5.9, méthode **B**); elle est facile à mettre en œuvre et ne forme a priori aucun sous-produit réactionnel, permettant un traitement très rapide.

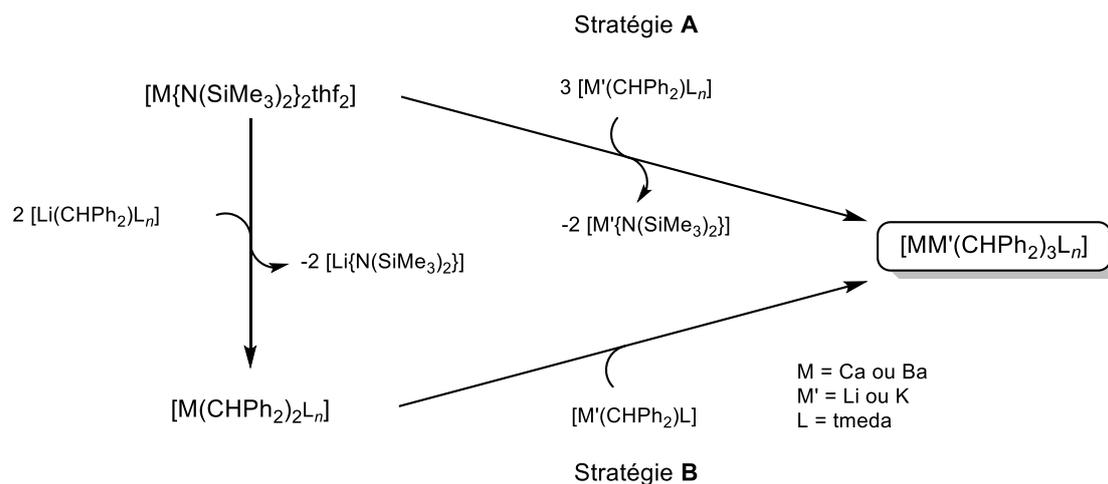


Schéma 5.9. Stratégies de synthèse pour la synthèse de complexes hétérobimétalliques Ca/Li et Ba/Li.

5.2.2.2 Synthèse de complexes hétérobimétalliques Ca/Li et Ba/Li

Les premiers essais pour la synthèse des couples Ca/Li et Ba/Li ont été réalisés suivant la stratégie A. Pour cela, une solution contenant trois équivalents de $[\text{Li}(\text{CHPh}_2)(\text{tmeda})]$ dans Et_2O a été ajoutée goutte à goutte sur une solution de $[\text{Ae}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{Ae} = \text{Ca}$ ou Ba) dans Et_2O à température ambiante (Schéma 5.10). Dans les deux cas, au cours de l'addition de la solution de $[\text{Li}(\text{CHPh}_2)(\text{tmeda})]$ la formation d'une huile rouge sang a pu être observée (cette huile peut devenir un solide rouge sous forte agitation).

Pour le couple Ca/Li, après avoir été isolé le produit s'est révélé être le complexe hétérobimétallique $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+ \cdot [\text{Ca}(\text{CHPh}_2)_3(\text{thf})]^-$ (**19**). Ce complexe possède une faible solubilité dans les solvants aliphatiques et aromatiques ainsi que dans Et_2O où il est partiellement soluble. En revanche, il est très soluble dans le thf où il présente une bonne stabilité contrairement au complexe $[\text{Ca}\{(\mu^2\text{-CH}_2\text{Ph})_2\text{Li}(\text{tmeda})\}_2]$ (**VI**). En effet, **VI** décompose de façon immédiate le thf par clivage du thf et formation d'énolates.^[33a] Ce type de décomposition du thf est fréquent avec l'utilisation de complexes de lithium avec un pKa très élevé (Schéma 5.10).^[33b] Selon la stratégie A, la formation du produit **19** a été observée systématiquement, quelque soit le ratio Ca/Li utilisé (1/2, 1/3 ou 1/4).

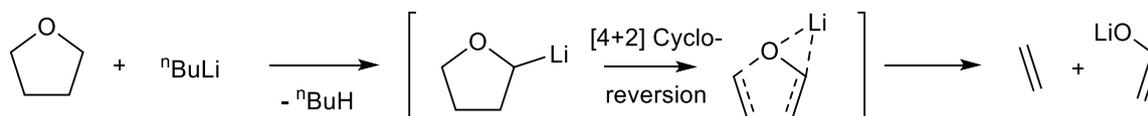


Schéma 5.10. Décomposition du thf en présence de ${}^n\text{BuLi}$ par α -métaallation suivie d'une [2+4] cyclo-réversion.^[33b]

Dans le cas du couple Ba/Li, contrairement au cas précédent aucune formation de complexe hétérobimétallique n'a pu être mise en évidence. Néanmoins, la réaction de transmétaallation entre $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ et $[\text{Li}(\text{CHPh}_2)\text{tmeda}]$ a permis l'isolation du complexe $[\text{Ba}(\text{CHPh}_2)_2(\text{tmeda})]$

(**20**) avec un rendement supérieur à 70%. Ce complexe rouge foncé, obtenu par la stratégie **A** avec un ratio initial Ba/Li de 1:3 peut aussi être obtenu en utilisant la bonne stœchiométrie 1:2. Le complexe (**20**) présente une faible solubilité dans les solvants organiques usuels à l'exception du thf dans lequel il est fortement soluble et stable.

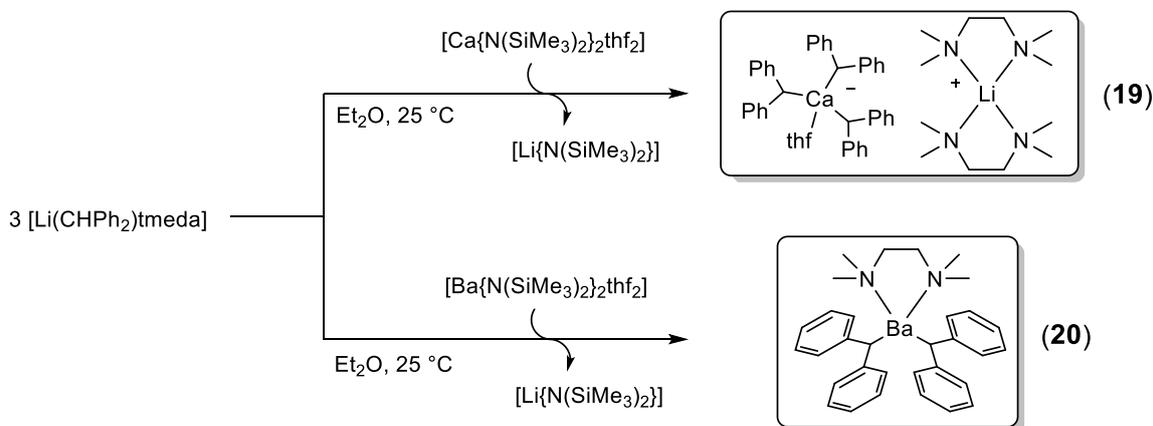


Schéma 5.11. Synthèse des complexes [Li(tmeda)₂⁺.Ca(CHPh₂)₃(thf)⁻] (**19**) et [Ba(CHPh₂)₂(tmeda)] (**20**).

Le complexe [Ba(CHPh₂)₂(tmeda)] (**20**) ayant été obtenu à la place du complexe mixte souhaité, nous avons tenté sa synthèse en passant par la stratégie **B**. Pour cela, un équivalent de [Li(CHPh₂)(tmeda)] en solution dans le thf a été ajouté sur une solution de [Ba(CHPh₂)₂(tmeda)] dans le thf. Malheureusement, aucun produit n'a pu être clairement identifié par RMN ¹H ou à l'état solide par DRX. Compte-tenu de la faible solubilité du mélange dans tous les solvants usuels excepté le thf, les essais de cristallisation ont été réalisés dans celui-ci par différentes méthodes. Tous ces essais se sont soldés par une décomposition plus ou moins rapide, détectée par décoloration de la solution. Cette décomposition provient de la formation d'énolate suite au clivage d'une ou plusieurs molécules de thf. Cette réactivité de groupement diphénylméthanide dans les cas des métaux alcalins et alcalino-terreux a déjà pu être observée avec la formation des composés [Li₂(OCHCH₂)-(pmdta)₂][CHPh₂]^[39], [{Sr(18-crown-6)(OC₂H₃)₂][CHPh₂]₂^[40] et [{Ba(18-crown-6)-(OC₂H₃)(thf)}₂]-[CHPh₂]₂^[40].

5.2.2.3 Caractérisation du complexe [Li(tmeda)₂⁺.Ca(CHPh₂)₃(thf)⁻] (**19**)

La structure moléculaire du complexe [Li(tmeda)₂⁺.Ca(CHPh₂)₃(thf)⁻] (**19**) a été établie par DRX à partir de monocristaux obtenus dans Et₂O. La structure illustrée en Figure 5.12 montre la présence d'une molécule de [Li(tmeda)₂⁺.Ca(CHPh₂)₃(thf)⁻] (**19**) avec une molécule de Et₂O non coordonnée dans l'unité asymétrique. Il faut noter que le complexe **19** est obtenu sous la forme d'une paire d'ions séparés contrairement au complexe [Ca{(μ²-CH₂Ph)₂Li(tmeda)}₂] (**VI**)^[33] qui est quant à lui un complexe hétérobimétablique neutre ponté par des groupement PhCH₂⁻. Dans le complexe **19**, chaque métal se présente dans un environnement tétracoordiné avec une géométrie tétraédrique déformée. Le fragment cationique [Li(tmeda)₂]⁺ est un fragment très récurrent dans la synthèse de complexes bimétabliques ou

hétérobimétaboliques avec séparation de charge. Les distances interatomiques Li–N (2.086(4)-2.129(4) Å) observées concordent avec les valeurs décrites dans la littérature pour ce type de fragment.^[41] Pour le fragment anionique, l'environnement tétracoordiné autour du calcium est composé de trois ligands diphenylméthanides ainsi que d'une molécule de thf. Les distances Ca–C_α observées (2.575(2)-2.612(2) Å), concordent avec les distances reportées pour le complexe benzyle [Ca{(μ²-CH₂Ph)₂Li(tmeda)}₂] (2.610(5) Å)^[33] et dans le complexe monométabolique [Ca(CH₂Ph)₂(thf)₄] (2.2568(5)-2.595(5) Å).^[42] De plus, pour les trois groupements diphenylméthanides la présence d'interactions Ca···C(π) peut être observée avec des distances Ca–C comprises entre 2.855(2) et 3.114(2) Å. La présence de ces interactions Ca···C(π), entraîne une forte distorsion des angles Ca–C_{benzilique}–C_{ispo} pour deux des trois ligands autour du carbone C(27) (Ca1–C27–C28 = 92.00(12)° et Ca1–C27–C26 = 109.96(13)°) et du carbone C(47) (Ca1–C47–C46 = 84.39(12)° et Ca1–C47–C48 = 120.30(13)°).

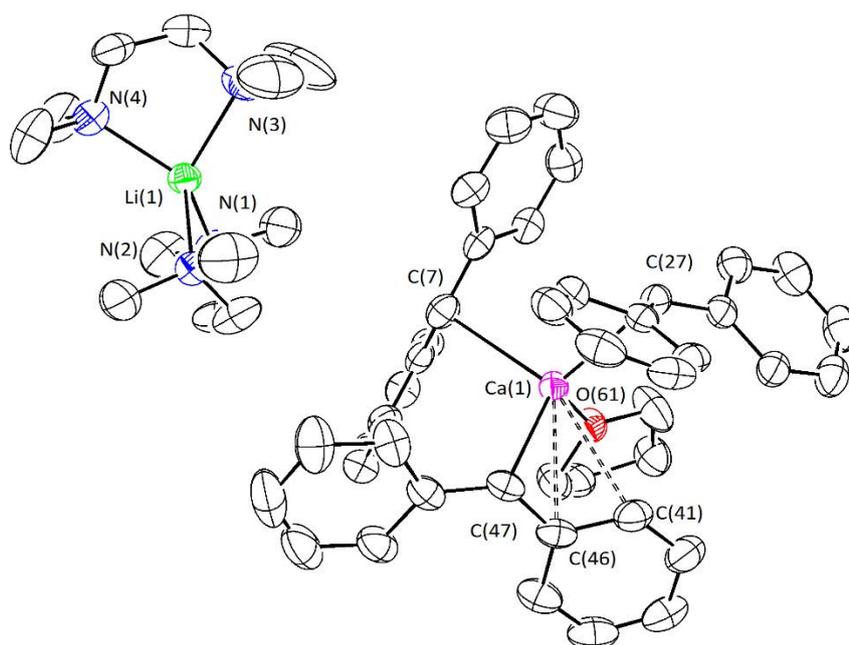


Figure 5.12. Représentation moléculaire ORTEP du complexe [Li(tmeda)₂⁺.Ca(CHPh₂)₃(thf)⁻] (**19**) à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes fixé à 50%. Tous les hydrogènes CH ont été supprimés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés: Ca1–O61 = 2.3066(14), Ca1–C7 = 2.575(2), Ca1–C27 = 2.5869(19), Ca1–C47 = 2.612(2), Ca1–C46 = 2.855(2), Ca1–C41 = 2.935(2), Ca1–C28 = 3.003(2), Ca1–C8 = 3.100(2), Ca1–C6 = 3.114(2), Li1–N4 = 2.086(4), Li1–N3 = 2.115(4), Li1–N1 = 2.121(4), Li1–N2 = 2.129(4); O61–Ca1–C7 = 100.89(6), O61–Ca1–C27 = 106.22(6), C7–Ca1–C27 = 108.76(6), O61–Ca1–C47 = 118.30(6), C7–Ca1–C47 = 106.03(7), C27–Ca1–C47 = 115.39(6), Ca1–C27–C28 = 92.00(12), Ca1–C27–C26 = 109.96(13); Ca1–C47–C46 = 84.39(12), Ca1–C47–C48 = 120.30(13), N4–Li1–N3 = 88.65(15), N4–Li1–N1 = 120.65(18), N3–Li1–N1 = 122.17(17), N4–Li1–N2 = 121.43(17), N3–Li1–N2 = 120.46(18), N1–Li1–N2 = 87.30(14).

La composition de ce complexe a été confirmée par RMN ¹H dans le thf-*d*₈ à 298 K (Figure 5.13). On peut y voir la présence de trois groupements méthanides équivalents avec deux multiplets (dans un ratio 4:1) à δ_{1H} = 6.68 ppm et à δ_{1H} = 5.95 ppm pour les aromatiques et un singulet à δ_{1H} = 3.86 ppm pour le CH, ainsi que la présence de signaux pour deux ligands tmeda équivalents et un thf. Pour

les résonances correspondant aux protons aromatiques une meilleure résolution a pu être obtenue à 218 K permettant l'attribution des différents protons. La RMN ^7Li enregistrée à 218 K nous confirme quant à elle la présence d'un seul type de lithium à $\delta_{7\text{Li}} = -0.57$ ppm.

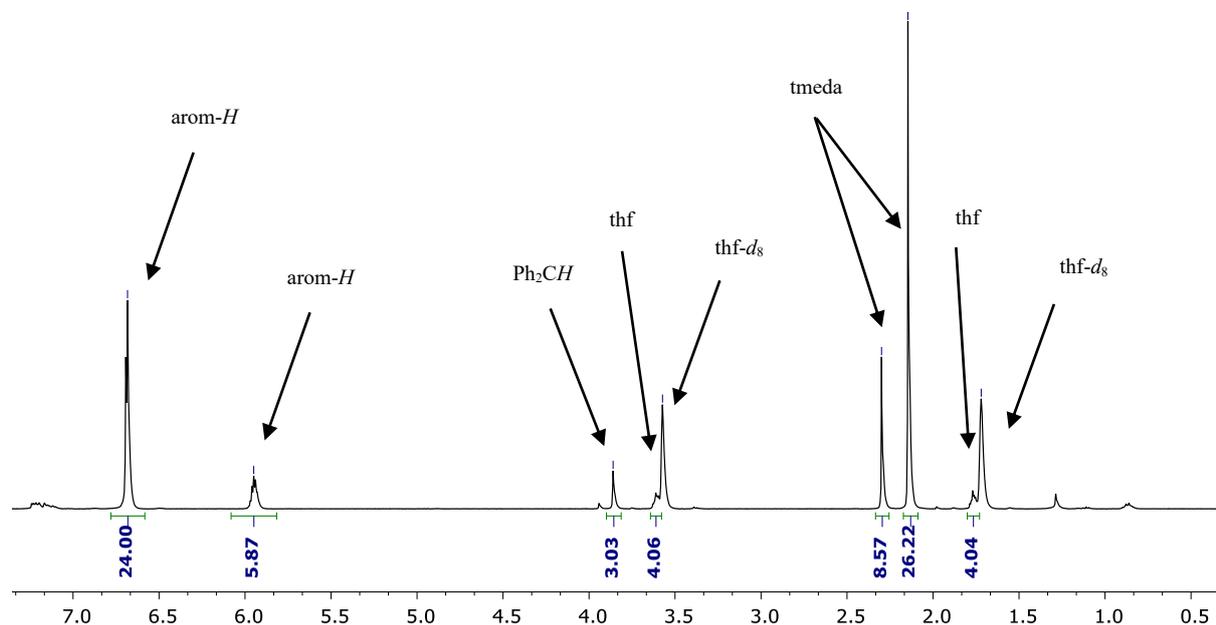


Figure 5.13. Spectre RMN ^1H (298 K, $\text{thf-}d_8$, 500 MHz) du complexe $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+.\text{Ca}(\text{CHPh}_2)_3(\text{thf})^-$ (**19**).

5.2.2.4 Caractérisation du complexe $[\text{Ba}(\text{CHPh}_2)_2(\text{tmeda})]$ (**20**)

La composition du complexe $[\text{Ba}(\text{CHPh}_2)_2(\text{tmeda})]$ a pu être établie par DRX à partir de monocristaux obtenus dans Et_2O montrant une structure similaire au complexe $[\text{Ba}(\text{CHPh}_2)_2(\text{dme})_2]$.^[35] Cependant, le jeu de données obtenu étant de faible qualité du à un fort désordre des groupements Ph_2CH , la géométrie de ce complexe ne peut pas être discutée. Néanmoins, la structure du complexe observée par DRX a pu être confirmée par RMN ^1H (Figure 5.14) où l'on peut voir la présence de deux groupements méthanides magnétiquement équivalents avec trois résonances à $\delta_{1\text{H}} = 6.70$ ppm, 6.50 et 5.94 ppm pour les hydrogènes aromatiques, un singulet à $\delta_{1\text{H}} = 4.07$ ppm pour le CH et la présence d'un équivalent de tmeda.

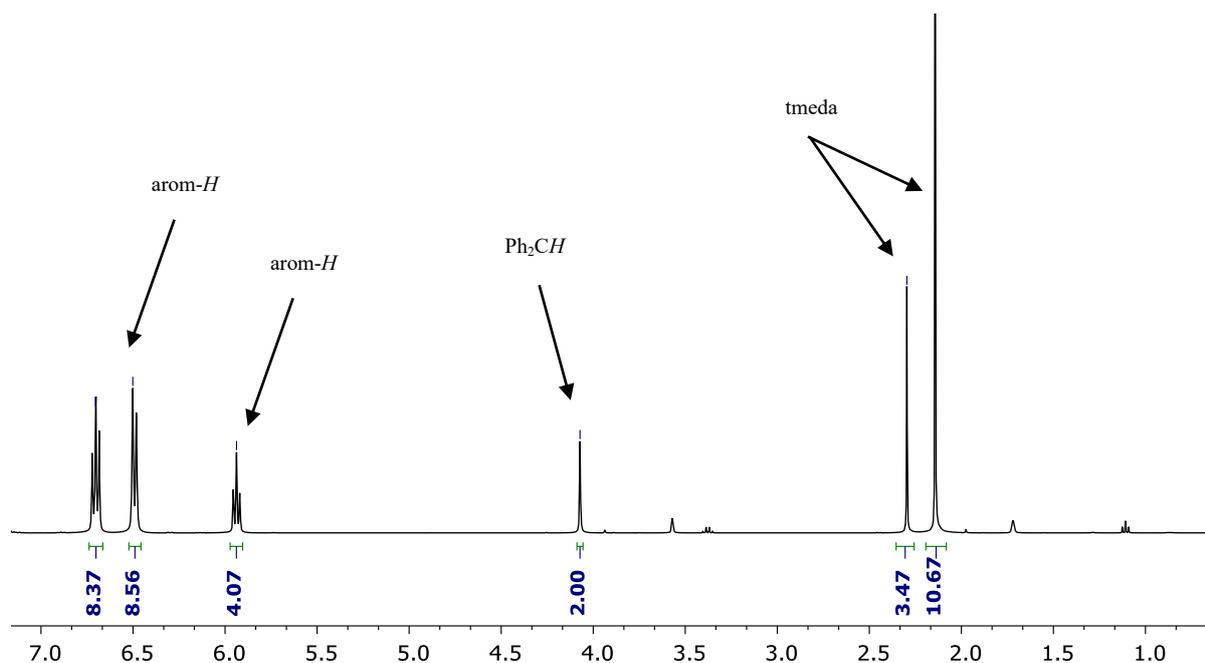


Figure 5.14. Spectre RMN ^1H (298 K, $\text{thf}-d_8$, 400 MHz) du complexe $[\text{Ba}(\text{CHPh}_2)_2(\text{tmeda})]$ (**20**).

5.2.3 Conclusion et perspectives

Cette partie introduit les résultats préliminaires obtenus sur la synthèse de composés hétérobiméalliques alcalins/alcalino-terreux benzyliques.

Dans un premier temps, l'étude du couple Ca/Li a permis la synthèse du complexe hétérobiméallique $[\text{Li}(\text{tmeda})_2^+.\text{Ca}(\text{CHPh}_2)_3(\text{thf})^-]$ souhaité. Ce complexe a pu être isolé de façon reproductible et caractérisé entièrement en solution par RMN ainsi qu'à l'état solide par DRX. Il est obtenu sous la forme d'une paire d'ion. Il présente l'avantage d'être très facile d'accès ainsi que d'être stable dans les éthers contrairement au complexe $[\text{Ca}\{\mu^2\text{-CH}_2\text{Ph}\}_2\text{Li}(\text{tmeda})\}_2]$ ^[33]. Ces atouts font de ce complexe un candidat de choix pour une potentielle application dans des réactions de déprotonation/métallation.

Dans un second temps, l'étude du couple Ba/ Li contrairement à la précédente n'a pas permis l'isolation de composés hétérobiméalliques. Néanmoins, l'isolation et la caractérisation du complexe $[\text{Ba}(\text{CHPh}_2)_2(\text{tmeda})]$ a pu être réalisée. Ce complexe constitue un précurseur pour la synthèse de complexes de baryum voire comme précurseur catalytique. Il représente une bonne alternative aux précurseurs classiques comme le $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_2)_2\}_2.(\text{thf})_n]$ du fait de sa meilleure réactivité face à des composés faiblement réactifs/acides mais aussi face au $[\text{Ba}\{\text{CH}(\text{SiMe}_2)_2\}_2.(\text{thf})_3]$ plus coûteux à synthétiser.

La synthèse de ce type de complexe hétérobimétalliques alcalins/alcalino-terreux représente un sujet intéressant pour la formation de complexes hautement réactifs. Cependant, les essais préliminaires réalisés nous ont permis de voir que la synthèse de tels complexes ne pouvait pas être généralisée et que chaque produit nécessitait des conditions réactionnelles bien spécifiques. C'est pourquoi une étude plus approfondie sur les solvants (thf, thp, dme, etc...) ainsi que sur les co-ligands (tmeda, pmdeta, éther-couronne, etc..) à utiliser serait nécessaire pour la synthèse et la stabilisation de telles espèces.

5.3 Partie expérimentale

Procédures générales :

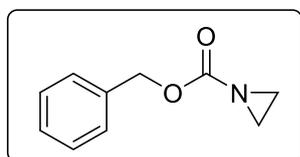
Toutes les synthèses de complexe ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant les techniques des Schlenk ou en boîte à gants (Jacomex; $O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 5$ ppm). CaI_2 , SrI_2 et BaI_2 en billes (99.999 %, Aldrich) ont été utilisés. Le thf a été distillé sous argon sur Na/benzophenone avant utilisation. L'éther de pétrole (40-60 °C), le toluène, le dichlorométhane et le diéthyl éther ont été collectés à partir d'une fontaine MBraun SPS-800 équipée de colonnes d'alumine. Les solvants deutérés (Eurisotop, Saclay, France) ont été séchés sur tamis moléculaire 3 Å activé et dégazés par congélation-fusion. $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2.(thf)_2]$,^[1] et $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2.(thf)_2]$,^[1] ont été synthétisés selon les procédures décrites dans la littérature. Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AM-400 ou AM-500. L'attribution des signaux RMN a été réalisée à partir d'expériences 1D (1H , ^{13}C { 1H }) et 2D (COSY, HMBC, et HMQC).



Aziridine :

Attention ! L'aziridine est fortement réactive et toxique.

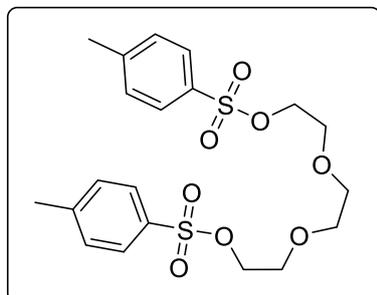
Une solution aqueuse de NaOH (77.6 g, 1.94 mol) dans 460 mL d'eau déminéralisée est ajoutée dans un ballon contenant du chlorhydrate de 2-chloroéthylamine (90.0 g, 0.77 mol). La solution obtenue est ensuite agitée pendant 2 h à 50 °C. Après 2 h, l'aziridine est distillée à 75 °C sous vide partiel statique sous la forme d'un mélange eau-aziridine. Le mélange obtenu est ensuite placé dans un ballon sur pastille de NaOH de façon à obtenir deux phases avant d'être placé au congélateur à -30 °C (un ballon doit être utilisé dans cette étape pour éviter l'explosion lors de l'expansion du milieu dans le congélateur). Après 12 h une phase solide et un surnageant sont obtenus. Le surnageant est collecté et l'opération est répétée une seconde fois afin d'obtenir l'aziridine sous la forme d'un liquide incolore. Rendement 24.9 g (75%).
RMN 1H ($CDCl_3$, 400.16 MHz, 298 K): $\delta = 4.61$ (br s, 1H, NH), 1.55 (s, 4H, CH_2) ppm.



N-benzyloxycarbonyl-aziridine :

Dans un ballon de 1 L sous atmosphère inerte, sont ajoutés de la triéthylamine (38.8 mL, 280 mmol), de l'aziridine (3.6 mL, 70.0 mmol) et 400 mL de diéthyl éther sec. Le mélange est ensuite refroidi à 0 °C sous agitation puis du chloroformate de benzyle (11.9 mL, 80.0 mmol) est ajouté goutte à goutte. Au cours de l'addition la formation d'un solide blanc est observée. Après complète addition, le mélange est agité à 0 °C pendant 1 h puis 12 h à température ambiante. Le mélange est ensuite extrait avec de l'eau (2×200 mL), et les phases aqueuses sont ensuite extraites avec du dichlorométhane (3×50 mL). Les phases organiques sont ensuite combinées et éluées sur silice. Le solvant est ensuite enlevé sous vide à une température n'excédant pas 35-40 °C pour éviter la décomposition du produit. L'huile obtenue est ensuite purifiée sur colonne de

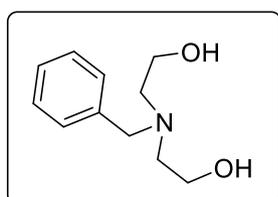
silice (éther de pétrole, éther de pétrole-diéthyl éther 90:10, éther de pétrole-diéthyl éther 80:20). Après évaporation du solvant le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement 6.3 g (51%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.37$ (m, 5H, arom-*H*), 5.14 (s, 2H, CH₂Ph), 2.23 (s, 4H, NCH₂) ppm.



Triéthylène glycol bis-p-toluènesulphonate :

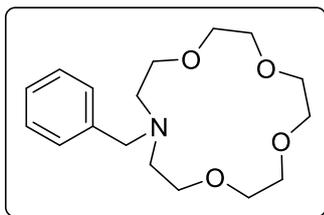
Dans un ballon de 500 mL sous atmosphère inerte, sont ajoutés de la *N,N*-Diméthylaminopyridine (0.78 g, 6.40 mmol), du triéthylène glycol (14.2 mL, 107 mmol) et 50 mL de dichlorométhane sec. Le mélange est ensuite refroidi à 0 °C avant l'addition de chlorure de tosyl (46.7 g, 245 mmol) dans 200 mL de dichlorométhane sec.

L'addition est directement suivie par l'addition de triéthylamine (36.0 mL, 266 mmol) goutte à goutte (Attention, la réaction est assez exothermique). Après complète addition, le mélange est agité pendant 1.5 h à 0 °C puis 12 h à température ambiante. Après 12 h le solvant est évaporé sous vide et le solide obtenu est suspendu dans l'éthyle acétate et lavé avec de l'eau (2×100 mL). La phase aqueuse est ensuite ré-extraite avec de d'acétate d'éthyle acétate (50 mL). Les phases organiques sont ensuite combinées, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide jusqu'à la formation de solide avant d'être placé au congélateur à -40 °C pour cristallisation. Le produit est obtenu sous la forme de cristaux incolores. Rendement : 41.7 g (85%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.78$ (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 4H, arom-*H*), 7.34 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 4H, arom-*H*), 4.13 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, TsOCH₂), 3.65 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, TsOCH₂CH₂), 3.52 (s, 4H, CH₂OCH₂), 2.44 (s, 6H, CH₃) ppm.

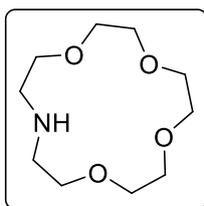


N-benzyl diethanolamine :

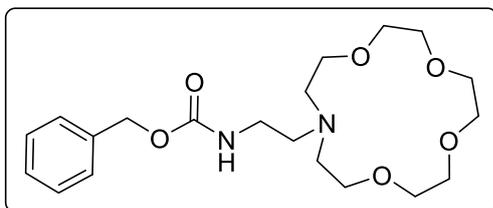
Une solution de diéthanolamine (6.09 g, 57.9 mmol) dans 30 mL d'acétone est ajoutée à une suspension de bromure de benzyle (9.00 g, 52.6 mmol) et Na₂CO₃ (6.13 g, 57.9 mmol) dans 30 mL d'acétone. Le mélange est ensuite agité pendant 4 h à reflux. Après 4 h, le mélange est refroidi à température ambiante et le solvant est concentré sous vide. 20 mL d'eau sont ensuite ajoutés au résidu obtenu et la solution aqueuse est extraite avec 30 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ avant d'être concentré sous vide. L'huile obtenue est ensuite lavée avec de l'hexane (2×15 mL). Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Rendement : 8.22 g (80%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 7.32$ (m, 5H, arom-*H*), 3.73 (s, 2H, CH₂Ph), 3.63 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, CH₂), 2.89 (s, br, 2H, OH), 2.74 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, CH₂) ppm.

**N-benzyl-1-aza-15-crown-5 :**

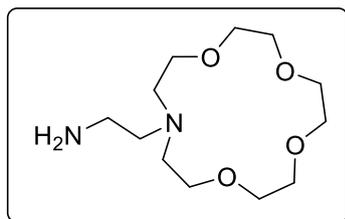
Dans un ballon de 2 L, est ajoutée une solution de *N*-benzyl-diéthanolamine (9.80 g, 50.0 mmol) dans 100 mL de toluène sur une solution aqueuse de NaOH à 50% (100 mL) contenant du bromure de tétrabutylammonium (4.04 g, 12.5 mmol) (une très bonne agitation est nécessaire pendant l'addition). L'addition est ensuite directement suivie par l'addition du triéthylène glycol bis-*p*-toluènesulphonate (23.0 g, 50.0 mmol) dans 500 mL de toluène. Le mélange est agité à 70 °C pendant 10 h avant d'être refroidi à température ambiante. Le mélange est ensuite extrait et lavé avec de l'eau (3×100 mL). La phase organique est ensuite concentrée sous vide afin d'obtenir une huile jaune très dense. L'huile obtenue est portée à reflux dans l'hexane pendant 5 min puis la solution est filtrée à chaud. Cette opération est répétée trois fois. Toutes les fractions sont ensuite combinées et concentrées sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile jaune utilisée sans plus de purification dans l'étape suivante. Rendement : 12.7 g, (82%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): δ = 7.32 (m, 5H, arom-*H*), 3.65 (m, 18H, CH₂), 2.83 (br m, 4H, CH₂) ppm.

**1-aza-15-crown-5 :**

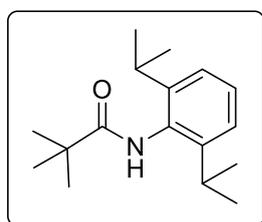
Une solution de la *N*-benzyl-1-aza-15-crown-5 (6.50 g, 21.0 mmol) et deux gouttes d'acide acétique glacial dans 35 mL de méthanol sec est introduite dans un autoclave sous atmosphère inerte chargé avec du Pd/C (400 mg). La réaction est menée à température ambiante pendant 12 h sous 10 bar de H₂. La solution est filtrée sur célite afin d'éliminer le Pd/C et le solvant est concentré sous vide. L'huile jaune obtenue est ensuite distillée au Kugelrohr (tube à tube, 100 °C, 2.10⁻² Torr) pour obtenir le produit désiré sous la forme d'une huile incolore. Rendement: 3.68 g (80%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): δ = 5.52 (br s, 1H, NH), 3.69 (m, 4H, CH₂), 3.66 (br s, 4H, CH₂), 3.63 (br s, 8H, CH₂), 2.87 (m, 4H, CH₂) ppm.

**N-benzyloxycarbonyl-(1-aza-15-crown-5)éthane-1-amine :**

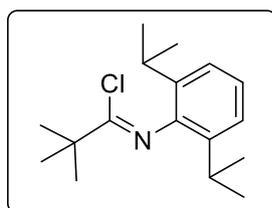
Dans un ballon de 500 mL, est ajoutée une solution de *N*-benzyloxycarbonyl-aziridine (3.72 g, 21.0 mmol) dans un mélange 1:1 *v/v* toluène sec et acétonitrile sec (250 ml) au 1-aza-15-crown-5 (4.58 g, 21.0 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 24 h, puis le solvant est concentré sous vide. L'huile jaune obtenue est ensuite purifiée par colonne de silice (mélange 99:1 *v/v* CH₂Cl₂ et MeOH). Le produit est isolé sous la forme d'une huile légèrement jaune. Rendement (5.85 g, 70%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): δ = 7.34 (m, 5H, arom-*H*), 6.06 (br s, 1H, NH), 5.09 (s, 2H, CH₂Ph), 3.60-3.54 (m, 16H, CH₂), 3.28 (br s, 2H, CH₂), 2.72-2.65 (br m, 6H, CH₂) ppm.


(1-aza-15-crown-5)-éthane-1-amine :

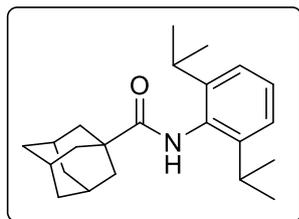
Une solution de *N*-benzyloxycarbonyl-(1-aza-15-crown-5)-éthane-1-amine (5.70 g, 14.4 mmol) dans 110 mL de méthanol sec est ajoutée dans un ballon de 250 mL chargé avec du Pd/C (0.40 g). Du H₂ est ensuite bullé dans la solution sous agitation pendant 3 h. Le mélange est agité pendant 12 h à température ambiante après la fin de l'ajout de H₂. Le mélange est filtré sur papier filtre et le solvant est concentré sous vide afin d'obtenir le composé désiré sous la forme d'une huile légèrement jaune. Rendement : 3.66 g (97%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.13 MHz, 298 K): δ = 3.65 (m, 12H, OCH₂), 3.60 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, NCH₂CH₂O), 2.74 (m, 6H, H₂NCH₂CH₂N and NCH₂CH₂O), 2.60 (t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H, CH₂NH₂), 2.32 (br s, 2H, NH₂) ppm.


^tBuC(=O)NHDipp :

De la 2,6-diisopropylaniline (14.70 g, 82.9 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de chlorure de pivaloyl (10.00 g, 82.9 mmol) et de triéthylamine (8.39 g, 82.9 mmol) dans 500 mL de toluène. Le mélange est chauffé à 70 °C sous agitation pendant 3 h. La suspension obtenue est extraite avec de l'eau (2×500 mL). La phase organique est ensuite concentré sous vide afin d'obtenir le produit désiré sous la forme d'un solide blanc. Rendement (20.95 g, 97%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.16 MHz, 298 K): δ = 7.27 (m overlapping with solvent, 1H, para-*H*), 7.17-7.15 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, meta-*H*), 6.82 (br, 1H, NH), 3.01 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.36 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃) ppm.

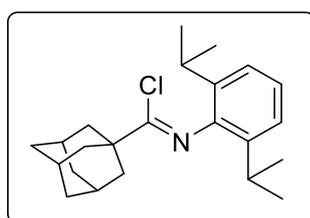

^tBuC(Cl)NDipp :

Du chlorure de thionyle (65.3 g, 549 mmol) est ajouté sous forte agitation dans un ballon contenant du ^tBuC(=O)NHDipp (20.50 g, 78.4 mmol). Le mélange obtenu est porté à reflux pendant 3 h avant. Après 3 h le mélange est refroidi à température ambiante et tous les produits volatiles sont enlevés sous vide. L'huile jaune obtenue est distillé sous vide à 120 °C. Le produit désiré est obtenu sous la forme d'une huile jaune qui cristallise lentement à température ambiante. Rendement : 19.10 g (87%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.16 MHz, 298 K): δ = 7.14 (m, 3H, para- and meta-*H*), 2.75 (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.44 (br m, 9H, C(CH₃)₃), 1.22-1.17 (br m, 12H, CH₃) ppm.



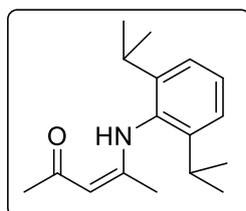
AdC(=O)NHDipp :

De la 2,6-diisopropylaniline (7.14 g, 40.0 mmol) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de chlorure de 1-adamantanecarbonyle (8.00 g, 40.0 mmol) et de triéthylamine (4.48 g, 44.0 mmol) dans 250 mL de toluène. Le mélange est chauffé à 70 °C sous agitation pendant 3 h. La suspension obtenue est extraite avec de l'eau (2×250 mL). La phase organique est ensuite concentrée sous vide afin d'obtenir le produit désiré sous la forme d'un solide blanc. Rendement : 12.85 g (94%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.16 MHz, 298 K): δ = 7.26 (m overlapping with solvent, 1H, para-*H*), 7.17-7.15 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, meta-*H*), 6.78 (br, 1H, NH), 3.00 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.12 (br s, 3H, adamantyl-*H*), 2.04 (br s, 6H, adamantyl-*H*), 1.79 (br s, 6H, adamantyl-*H*), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃) ppm.



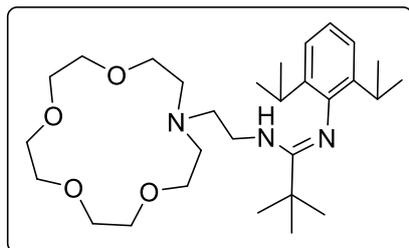
AdC(Cl)NDipp :

Du chlorure de thionyl (93.7 g, 778 mmol) est ajouté sous forte agitation dans un ballon contenant du AdC(=O)NHDipp (10.7 g, 32.0 mmol). Le mélange obtenu est porté à reflux pendant 3 h avant. Après 3 h le mélange est refroidi à température ambiante et tous les produits volatiles sont enlevés sous vide. Le produit désiré est obtenu sous la forme d'une huile jaune qui cristallise lentement à température ambiante. Rendement : 10.2 g (90%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.16 MHz, 298 K): δ = 7.12 (m, 3H, para- and meta-*H*), 2.75 (hept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.13-2.11 (br m, 9H, adamantyl-*H*), 1.79 (br m, 6H, adamantyl-*H*), 1.18 (br m, 12H, CH₃) ppm.

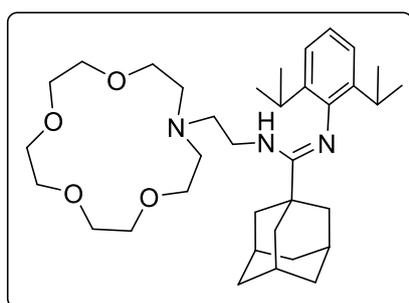


4-[(2,6-Diisopropylphényl)amino]pent-3-en-2-one :

Dans un ballon de 250 mL sont ajoutés de la diisopropylaniline (14.1 g, 80.0 mmol), de l'acétyl acétone (48.5 g, 480 mmol), de l'acide p-toluènesulfonique (76.3 mg, 0.40 mmol) et 100 mL de toluène. Le ballon est équipé d'un Dean Stark et le mélange est porté à reflux pendant 12 h. Après 12 h le mélange est refroidi à température ambiante et le solvant concentré sous vide. Le résidu orange obtenu est dissout dans 100 mL de dichlorométhane et lavé avec de l'eau (3×100 mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ et concentré sous vide pour obtenir une huile orange très dense. L'huile obtenu est ensuite recristallisé dans l'éther de pétrole à -40 °C. Le produit est obtenu sous la forme de cristaux incolore. Rendement : 16.1 g (78%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.16 MHz, 298 K): δ = 12.03 (br, 1H, NH), 7.31 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, para-*H*), 7.18 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, meta-*H*), 5.10 (br, 1H, CH), 2.99 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.18 (s, 3H, CH₃), 1.68 (s, 3H, CH₃), 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃) ppm.

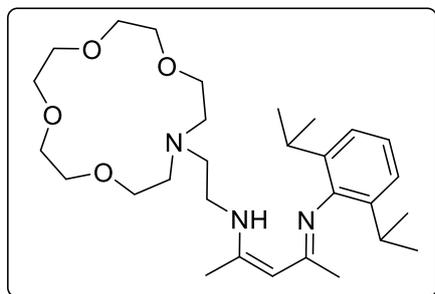
**{tBuAm^{crown}}H :**

Une solution de (1-aza-15-crown-5)-éthane-1-amine (0.40 g, 1.52 mmol) dans 8 mL de dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte à une solution de ^tBuC(Cl)NDipp (0.55 g, 1.98 mmol) et de triéthylamine (2.12 ml, 1.52 mmol) dans 8 mL de dichlorométhane. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72 h, pendant lesquelles la formation de chlorure d'ammonium est observée. Après l'ajout d'eau déminéralisée (10 mL), la phase organique est prélevée et lavée une seconde fois avant d'être concentrée sous vide. L'huile obtenue est ensuite suspendue dans l'éther de pétrole (20 mL) et filtrée pour éliminer les impuretés insolubles. Le produit désiré est obtenu sous la forme d'une huile jaune qui n'a pas pu être purifiée. Rendement brut : 0.56 g (73%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 500.13 MHz, 298 K): δ = 6.94 (m, 2H, meta-*H*), 6.85 (m, para-*H*), 5.45 (br s, 1H, *NH*), 3.66-3.61 (m, 12H, OCH₂CH₂), 3.55 (m, 4H, OCH₂CH₂N), 3.02 (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.61 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, OCH₂CH₂N), 2.48 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 2.34 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃) ppm.

**{AdAm^{crown}}H :**

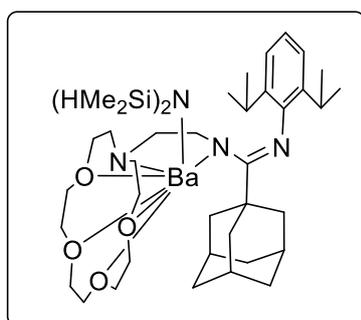
Une solution de (1-aza-15-crown-5)-éthane-1-amine (1.80 g, 6.9 mmol) dans 25 mL de dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte à une solution de AdC(Cl)NDipp (3.68 g, 10.3 mmol) et de triéthylamine (28.7 ml, 205.8 mmol) dans 25 mL de dichlorométhane. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72 h, pendant lesquelles la formation de chlorure d'ammonium est observée. Après l'ajout d'eau déminéralisée (25 mL), la phase organique est prélevée et lavée une seconde fois avant d'être concentrée sous vide. L'huile obtenue est ensuite suspendue dans l'éther de pétrole (20 mL) et filtrée pour éliminer les impuretés insolubles. Le filtrat est concentré au tiers et stocké au congélateur à -43 °C pour cristalliser. Le produit désiré est obtenu sous la forme de cristaux incolores après quatre jours. Rendement : 1.54 mg (39%). **RMN ¹H** (CDCl₃, 500.13 MHz, 298 K): δ = 6.94 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, meta-*H*), 6.84 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, para-*H*), 5.46 (br s, 1H, *NH*), 3.66-3.62 (m, 12H, OCH₂CH₂), 3.57 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, OCH₂CH₂N), 3.01 (hept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.62 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, OCH₂CH₂N), 2.43 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 2.34 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 2.08 (br s, 3H, adamantyl-*H*), 2.00 (br s, 6H, adamantyl-*H*), 1.76 (br s, 6H, adamantyl-*H*), 1.16 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12H, CH₃) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (CDCl₃, 125.77 MHz, 298 K): δ = 157.18 (CH=N), 147.43 (arom-C), 137.83 (arom-C), 121.73 (arom-C), 120.63 (arom-C), 71.26 (OCH₂), 70.60 (OCH₂), 70.35 (OCH₂), 70.26 (OCH₂CH₂N), 55.72 (NCH₂CH₂NH), 54.65 (OCH₂CH₂N), 40.95 (adamantyl-C), 40.56 (adamantyl-C), 39.71 (adamantyl-C), 37.01 (adamantyl-C), 28.98 (adamantyl-C), 28.37 (CH(CH₃)₂), 23.33 (CH(CH₃)₂), 22.62

(CH(CH₃)₂) ppm. **Anal. Calc.** pour C₃₅H₅₇N₃O₄ (583.86 g·mol⁻¹): C, 72.00; H, 9.84; N, 7.20; O, 10.96. Obtenu: C, 72.12; H, 9.82; N, 7.00. **Mass spectrometry:** [M-H]⁺, m/z théo 584.4422, obtenu 584.4420 (0 ppm).



{BDI^{crown}}H :

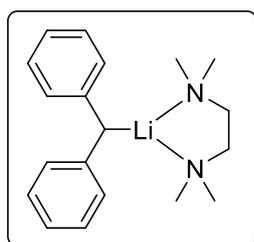
Une solution de 4-[(2,6-Diisopropylphényl)amino]pent-3-en-2-one (0.80 g, 3.08 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane est ajouté goutte à goutte à une solution de Et₃O·BF₄ (0.59 g, 3.08 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane. Le mélange est ensuite agité pendant 3 h à température ambiante. Après 3 h de la triéthylamine (0.43 mL, 3.08 mmol) est ajoutée goutte à goutte à la solution et le mélange est agité pendant 15 min. Une solution de triéthylamine (3.0 mL, 21.5 mmol) et de (1-aza-15-crown-5)-éthane-1-amine (0.81 g, 3.08 mmol) dans 6 mL de dichlorométhane est ajoutée à la solution avant de la laisser sous agitation pour 12 h à température ambiante. Tous les produits volatiles sont ensuite enlevés sous vide et le résidu orange obtenu est ensuite extrait avec de l'éther de pétrole (3×15 mL) et concentré sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile orange contenant du 4-[(2,6-Diisopropylphényl)amino]pent-3-en-2-one qu'il n'a pas été possible de séparer. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400.16 MHz, 298 K): δ = 10.70 (br, 1H, NH), 7.09 (m, 2H, meta-H), 6.99 (m, 1H, para-H), 4.62 (br, 1H, CH), 3.63-3.52 (m, 16H, OCH₂CH₂ et OCH₂CH₂N), 3.29 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 2.86 (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2.75 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, OCH₂CH₂N), 2.64 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 2.00 (s, 3H, CH₃), 1.61 (s, 3H, CH₃), 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃) ppm.



{[AdAm^{crown}}BaN(SiMe₂H)₂] :

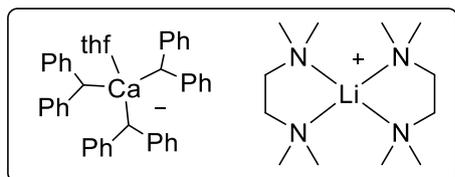
Dans un Schlenk contenant {AdAm^{crown}}H (90.0 mg, 0.15 mmol) et Ba[N(SiMe₂H)₂]₂ (60.0 mg, 0.15 mmol) est ajouté du benzène (2.0 ml) sous agitation puis le mélange est ensuite laissé sous agitation vigoureuse pour 5 min. L'agitation est ensuite stoppée et le mélange gardé sans agitation à température ambiante pendant 24 h. Après quelques minutes la formation de cristaux est observée dans le Schlenk. Après 24 h la solution est filtrée et les cristaux obtenus séchés sous vide. Le produit désiré est obtenu sous la forme de cristaux incolores. Rendement : 114 mg (85%). Des monocristaux appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus dans le C₆D₆. **RMN ¹H** (thf-*d*₈, 500.13 MHz, 298 K): δ = 6.67 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, meta-H), 6.36 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H, para-H), 5.64 (s, 2H, ¹J_{29Si-1H} = 160.2 Hz, SiH), 3.92 (m, 6H, OCH₂), 3.77 (m, 6H, OCH₂), 3.65-3.55 (m, 4H, OCH₂CH₂N), 3.21 (hept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.02 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 2.55 (m, 4H, OCH₂CH₂N), 2.10 (br s, 8H, adamantyl-H), 2.02 (br s, 3H, adamantyl-H), 1.77 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 1.73 (br s, 4H, adamantyl-H), 1.14 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.07 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), -0.01 (s, 12H, SiCH₃)

ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (thf- d_8 , 125.77 MHz, 298 K): δ = 164.61 (NCN), 153.93 (arom-C), 137.31 (arom-C), 121.36 (arom-C), 116.18 (arom-C), 70.50 (OCH₂), 69.71 (OCH₂), 69.60 (OCH₂), 68.98 (OCH₂CH₂N), 62.37 (NCH₂CH₂NH), 55.69 (OCH₂CH₂N), 44.68 (adamantyl-C), 44.33 (adamantyl-C), 44.15 (adamantyl-C), 38.75 (adamantyl-C), 30.87 (adamantyl-C), 29.18 (CH(CH₃)₂), 24.64 (CH(CH₃)₂), 23.03 (CH(CH₃)₂), 5.24 (SiCH₃) ppm. **RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (thf- d_8 , 79.49 MHz, 298 K): δ = -30.92 (SiH) ppm. **FTIR** (Nujol mull in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{Si-H}}$ = 2276.0 (m), 2013.7 (s), 1975.1 (s), 1782.2 (w), 1658.8 (w), 1535.3 (s), 1458.2 ((s), 1373.3 (s), 1303.9 (m), 1234.4 (s), 1111.0 (s), 1080.1 (s), 895.0 (m), 817.8 (m), 748.4 (s), 378.9 (w), 632.6 (w), 493.8 (s). Les bandes après 2300 cm^{-1} correspondent au Nujol.



[LiCHPh₂.tmeda] :

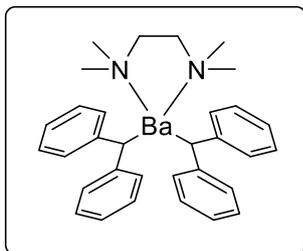
Une solution de *n*BuLi 2.5 M dans l'hexane (10.3 ml, 25.8 mmol) est ajoutée goutte à goutte à température ambiante dans une solution de Ph₂CH₂ (4.34 g, 25.8 mmol) et de tmeda (3.00 g, 25.8 mmol) dans 30 mL de pentane sec. La formation d'une huile orange-rouge non miscible avec le solvant de réaction est observée au cours de l'addition. Le mélange est chauffé à 30 °C pendant 3 h sous agitation. Après 3 h, l'agitation est stoppée et le mélange se sépare en deux phases. Le surnageant (pentane) est enlevé à l'aide d'une canule et l'huile rouge obtenue est ensuite séchée sous vide. Le produit cristallise lentement sous vide. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide cristallin de couleur orange-rouge. Rendement (6.74 g, 90%). *NB*: La formation d'un solide orange-rouge peut être observée pendant la réaction à la place d'une huile sous très forte agitation. **RMN ^1H** (tol- d_8 , 400.13 MHz, 298 K): δ = 7.07-7.03 (m, 4H; meta-CH), 6.95-6.93 (m, 4H; meta-CH), 6.35 (m, 2H; para-CH), 4.56 (s, 1H; Ph₂CH), 1.55 (s, 12H; N(CH₃)₂), 1.51 (s, 4H; CH₂NMe₂) ppm.



[Li(tmeda)₂⁺.Ca(CHPh₂)₃(thf)⁻] :

Une solution de [LiCHPh₂.tmeda] (1.12 g, 3.9 mmol) dans 6 mL de diéther est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ca{N(SiMe₃)₂]₂(thf)₂] (0.65 g, 1.3 mmol) dans 5 mL de diéther. La formation d'une huile rouge très dense est observée au cours de l'addition. Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h. L'agitation est stoppée et le mélange se sépare en deux phases. Le surnageant (diéther) est ensuite enlevé à l'aide d'une canule et le produit lavé avec du diéther (5 mL). L'huile obtenue est ensuite séchée sous vide et cristallise au cours du séchage donnant des monocristaux appropriés pour la diffraction des rayons X. Rendement (0.74 g, 74%). **RMN ^1H** (thf- d_8 , 400.13 MHz, 298 K): δ = 6.73 (m, 24H; ortho- and meta-CH), 6.00 (m, 6H; para-CH), 3.91 (s, 3H; Ph₂CH), 2.35 (s, 8H; CH₂NMe₂), 2.19 (s, 24H; N(CH₃)₂) ppm. **RMN ^1H** (thf- d_8 , 400.13 MHz, 213 K): δ = 6.70 (m, 6H; meta-CH), 6.53 (m, 6H; meta-CH), 6.38 (m, 6H; ortho-CH), 6.09 (m, 6H; ortho-CH), 5.55 (m, 6H; para-CH), 4.20 (s, 3H; Ph₂CH), 2.26 (s, 8H; CH₂NMe₂), 2.12 (s, 24H; N(CH₃)₂) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (thf- d_8 , 100.63 MHz, 213 K): δ 146.80, 128.80, 127.44,

121.87, 112.98, 106.29 (all arom-CH), 80.22 (CHPh₂), 58.91 (CH₂NMe₂), 46.43 (N(CH₃)₂) ppm. **RMN**⁷Li (thf-*d*₈, 155.51 MHz, 213 K): $\delta = -0.57$ ppm.



[Ba(CHPh₂)₂(tmeda)] :

Une solution de [LiCHPh₂.tmeda] (1.93 g, 6.6 mmol) dans 9 mL de diéthyl éther est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sur une solution de [Ba{N(SiMe₃)₂}₂.(thf)₂] (2.00 g, 3.3 mmol) dans 12 mL de diéthyl éther. La formation d'une huile rouge très dense est observée au cours de l'addition. Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h. L'agitation est stoppée et le mélange se sépare en deux phases. Le surnageant (diéthyl éther) est ensuite enlevé à l'aide d'une canule et le produit lavé avec du diéthyl éther (5 mL). L'huile obtenue est ensuite séchée sous vide et cristallise au cours du séchage donnant des monocristaux appropriés pour la diffraction des rayons X. Rendement (1.51 g, 77%). **RMN**¹H (thf-*d*₈, 400.13 MHz, 298 K): $\delta = 6.70$ (m, 8H; meta-CH), 6.49 (m, 8H; ortho-CH), 5.94 (m, 4H; para-CH), 4.07 (s, 2H; Ph₂CH), 2.30 (s, 4H; CH₂NMe₂), 2.14 (s, 12H; N(CH₃)₂) ppm. **RMN**¹³C{¹H} (thf-*d*₈, 100.63 MHz, 298 K): δ 145.77, 130.31, 118.12, 111.02 (all arom-CH), 81.04 (CHPh₂), 58.89 (CH₂NMe₂), 46.20 (N(CH₃)₂) ppm.

5.4 Références

- [1] a) S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876; b) M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [2] (a) M. R. Crimmin, I. J. Casely and M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2042; (b) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill and P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9670; (c) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn and P. A. Procopiou, *Organometallics*, 2011, **30**, 1493; (d) J. S. Wixey and B. D. Ward, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5449; (e) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 2784; (f) N. Romero, S.-C. Roşca, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, L. Vendier, S. Mallet-Ladeira, C. Dinoi and M. Etienne, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 4115; (g) S. Tobisch, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 6765; (h) B. Freitag, C. A. Fischer, J. Penafiel, G. Ballmann, H. Elsen, C. Färber, D. F. Piesik and S. Harder, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 11192.
- [3] (a) A. G. M. Barrett, C. Brinkmann, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. Hunt and P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12906; (b) C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill and P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, *134*, 2193; (c) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 4943; (d) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 13445; (e) S. Tobisch, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 8988.
- [4] (a) F. Buch, J. Brettar and S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2741; (b) P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron and J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 4452; (c) J. Intemann, H. Bauer, J. Pahl, L. Maron and S. Harder, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 11452.
- [5] (a) M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock and P. A. Procopiou, *Organometallics*, 2007, **26**, 2953; (b) H. Hu and C. Cui, *Organometallics*, 2012, **31**, 1208; (c) S.-C. Roşca, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Organometallics*, 2014, **33**, 5630; (d) I. V. Basalov, B. Liu, T. Roisnel, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin and A. A. Trifonov, *Organometallics*, 2016, **35**, 3261; (e) B. J. Ward and P. A. Hunt, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 459; (f) I. V. Lapshin, O. S. Yurova, I. V. Basalov, V. Yu. Rad'kov, E. I. Musina, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Karasik and A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 2942; (g) I. V. Lapshin, I. V. Basalov, K. A. Lyssenko, A. V. Cherkasov and A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 459.
- [6] (a) T. M. A. Al-Shboul, H. Görls and M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 1419; (b) T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, S. Kriek and M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 5451; (c) F. M. Younis, S. Kriek, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls and M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4676.

- [7] (a) M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon and T. P. Robinson, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 4212; (b) C. Bellini, J.-F. Carpentier, S. Tobisch and Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 7679; (c) C. Bellini, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, S. Tobisch, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 4564.
- [8] (a) J. Spielmann, M. Bolteb, S. Harder, *Chem. Commun.*, 2009, 6934; (b) D. J. Liptrot, M. S. Hill, M. F. Mahon, D. J. MacDougall, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 8508; (c) M. S. Hill, M. Hodgson, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7783; (d) P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn D. J. Liptrot, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1960; (e) P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köh , *Organometallics*, 2014, **33**, 5716; (f) D. J. Liptrot, M. S. Hill, M. F. Mahon, A. S. S. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 13362; (g) P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12078.
- [9] (a) M. H. Chisholm, J. Gallucci and K. Phomphrai, *Chem. Commun.*, 2003, 48; (b) S. Datta, M.T. Gamer and P. W. Roesky, *Organometallics*, 2008, **27**, 1207; (c) T. D. Nixon and B. D. Ward, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 11790; (d) M. Arrowsmith, M. S. Hill and G. Kociok-Köhn, *Organometallics*, 2014, **33**, 206; (e) A. Causero, G. Ballmann, J. Pahl, H. Zijlstra, C. Färber and S. Harder, *Organometallics*, 2016, **35**, 3350; (f) X. Shi, C. Hou, C. Zhou, Y. Song and J. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 16650.
- [10] (a) M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcockb, M. F. Mahona, *New. J. Chem.*, 2010, **34**, 1572.
- [11] (a) S. Harder and J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3474; (b) C. Ruspic, S. Nembenna, A. Hofmeister, J. Magull, S. Harder and H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15000; (c) C. Ruspic and S. Harder, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 10426; (d) S. Nembenna, H. W. Roesky, S. Nagendran, A. Hofmeister, J. Magull, P.-J. Wilbrandt and M. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2512; (e) S. P. Sarish, H. W. Roesky, M. John, A. R., J. Magull, *Chem. Commun.*, 2009, 2390; (f) A. S. S. Wilson, M. S. Hill, M. F. Mahon, C. Dinoi and L. Maron, *Science*, 2017, **358**, 1168; (g) A. Causero, H. Elsen, G. Ballmann, A. Escalona and S. Harder, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10386; (h) B. Freitag, J. Pahl, C. Färber and S. Harder, *Organometallics*, 2018, **37**, 469; (i) C. N. de Bruin-Dickason, T. Sutcliffe, C. Alvarez Lamsfus, G. B. Deacon, L. Maron and C. Jones, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 786; (j) C. N. de Bruin-Dickason, G. B. Deacon, C. Jones, P. C. Junk, M. Wiecko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 1030–1038; (k) C. N. de Bruin-Dickason, G. B. Deacon, C. Jones, P. C. Junk, M. Wiecko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 1030.
- [12] (a) V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron and J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 4794; (b) D. Schuhknecht, C. Lhotzky, T. P. Spaniol, L. Maron and J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 12367; (c) M. Wiesinger, B. Maitland, C. Färber, G. Ballmann, C. Fischer, H. Elsen and S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 16654.

- [13] (a) S.-C. Rosca, C. Dinoi, E. Caytan, V. Dorcet, M. Etienne, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 6505; (b) S.-C. Rosca, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **475**, 59.
- [14] (a) Y. Sarazin, D. Roşca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron and J.-F. Carpentier, *Organometallics*, 2010, **29**, 6569; (b) Y. Sarazin, V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 3423; (c) Y. Sarazin, Bo Liu, T. Roisnel, L. Maron, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9069; (d) Bo Liu, T. Roisnel, J.-P. Guegan, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6289; (e) Bo Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 2784.
- [15] O. Michel, S. König, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer and R. Anwander, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 11857.
- [16] (a) [C. Loh](#), [S. Seupel](#), [H. Görls](#), [S. Krieck](#), [M. Westerhausen](#), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1312; (b) [C. Loh](#), [S. Seupel](#), [H. Görls](#), [S. Krieck](#), [M. Westerhausen](#), *Organometallics*, 2014, **33**, 1480; (c) C. Loh, S. Seupel, A. Koch, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *DaltonTrans.*, 2014, **43**, 14440.
- [17] (a) O. Michel, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer and R. Anwander, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 4964; (b) O. Michel, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer and R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 44; (c) J. P. Davin, J.-C. Buffet, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 12612; (d) S.-C. Roşca, E. Caytan, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Organometallics*, 2017, **36**, 1269; (e) D. Mukherjee, S. Shirase, K. Beckerle, T. P. Spaniol, K. Mashima and J. Okuda, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 8451; (f) E. Le Coz, H. Roueindeji, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier and Y. Sarazin, *Dalton Trans.*, **2019**, DOI: 10.1039/C9DT00771G.
- [18] (a) R. E. Mulvey, *Organometallics*, 2006, **25**, 1060; (b) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3802; (c) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 743; (d) B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9794; (e) A. Harrison-Marchand, F. Mongin, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 7470; (f) F. Mongin, A. Harrison-Marchand, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 7563; (g) D. Tilly, F. Chevallier, F. Mongin, P. C. Gros, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1207; (h) D. S. Ziegler, B. Wie, P. Knochel, *Chem. Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201803904.
- [19] (a) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1516; (b) M. Westerhausen, A. Koch, H. Görls, S. Krieck, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 1456; (c) D. Mukherjee, D. Schuhknecht, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, **57**, 9590.
- [20] M. Westerhausen, *Dalton Trans.*, 2006, 4755.
- [21] R. P. Davies, *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, **3**, 13.
- [22] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **648**, 288.
- [23] X. He, B. C. Noll, A. Beatty, R. E. Mulvey, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7444.

- [24] C. Glock, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 394.
- [25] X. He, J. F. Allan, B. C. Noll, A. R. Kennedy, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6920.
- [26] M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. MacDougall, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5234.
- [27] P. S. Coan, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 5019.
- [28] (a) H. Bock, T. Hauck, C. Naether, N. Roesch, M. Staufer, O. D. Hae-Berlen, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1439; (b) H. Bock, T. Hauck, C. Naether, N. Roesch, M. Staufer, O. D. Hae-Berlen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1353.
- [29] G. Guillemot, E. Solari, C. Rizolli, C. Floriani, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 2072.
- [30] (a) K. M. Fromm, *Dalton Trans.*, 2006, 5103; (b) K. M. Fromm, E. D. Gueneau, H. Goesmann, *Chem. Commun.*, 2000, 2187.
- [31] M. F. Zuniga, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 1921.
- [32] W. D. Buchanan, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 10708.
- [33] (a) M. A. Guino-o, C. F. Campana, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.*, 2008, 1692; (b) U. Wietelmann and J. Klett, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2018, **644**, 194.
- [34] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **663**, 263.
- [35] (a) S. Harder, S. Muller, E. Hubner, *Organometallics*, 2004, **23**, 178; (b) K. Izod, P. G. Waddell, *Organometallics*, 2015, **34**, 2726.
- [36] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics*, 2000, **19**, 1325.
- [37] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1274.
- [38] (a) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2658; (b) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, *Organometallics*, 2003, **22**, 4933; (c)
- [39] M. A. Guino-o, A. Torvisco, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **389**, 122.
- [40] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1274.
- [41] (a) W. Uhl, T. Spies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, **626**, 1059; (b) G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, B. L. Scott, *Dalton Trans.*, 2003, 2658.
- [42] S. Harder, S. Mueller and E. Hübner, *Organometallics*, 2004, **23**, 178.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ces travaux de recherche sont une contribution à la chimie en devenir des métaux alcalino-terreux larges (calcium, strontium et baryum), notamment pour des applications en catalyse moléculaire. Ils avaient pour objectifs principaux :

- la synthèse et la stabilisation de complexes de baryum de basse nucléarité et basse coordinance ainsi que de complexes hétéroleptiques bien définis et stables en solution
- l'évaluation et l'optimisation de leur efficacité en catalyse homogène. Pour cela, deux nouvelles réactions de déshydrocouplages originales (BO-H/H-Si et SiO-H/H-Si) ainsi que des réactions d'hydrophosphination ont été explorées.

L'emploi de ligands présentant une analogie avec les alcoolates – les borylates, silanolates et phénolates – couplée à l'utilisation avantageuse de différents types d'interactions secondaires stabilisantes a permis la synthèse d'une douzaine de complexes mono- ou dinucléaires de basse coordinance – entre 2 et 4 – qui ont tous été structurellement authentifiés par diffraction des rayons X (Tableau 6.2). Parmi eux, $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ (**4**) apparaît être le premier complexe formellement dicoordiné de baryum décrit, et l'un des rares exemples de ce type pour les alcalino-terreux larges en général.

La stabilité apparente de ces complexes en solution, malgré des nombres de coordination très bas, est attribuée au fort encombrement stérique des ligands choisis et aussi à la présence d'interactions secondaire non-covalentes. En effet, dans la majorité des cas, un nombre significatif d'interactions secondaires de type $\text{Ba}\cdots\text{H}_3\text{C}$, $\text{Ba}\cdots\text{C}(\pi)$ et $\text{Ba}\cdots\text{F}_3\text{C}$ a été mis évidence (Tableau 6.1). Dans ces composés, présents à l'état solide sous la forme de monomères ou de dimères, apparaissent trois arrangements structuraux différents (Tableau 6.2).

Tableau 6.1. Tableau récapitulatif des différents édifices formés par les ligands **A**, **C**, **E** et **F** dans les complexes présentés au cours des Chapitre II, III et IV.

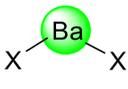
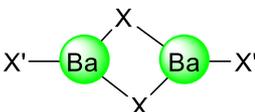
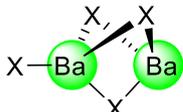
Schéma de l'édifice			
Ligands	A	C, E, F et H	F
Complexe	1-4	8-15	6 et 7

Tableau 6.2. Résumé des caractéristiques importantes pour les complexes **1-15**.

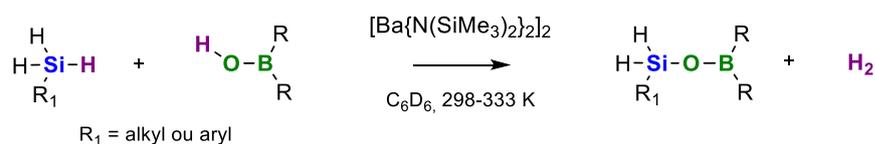
Produit	Type de complexe	Nucléarité	Coordinance	Interactions secondaires	Type d'interactions
1 [Ba(OB{CH(SiMe ₃) ₂ }) ₂ .(thf) ₂]	Homoleptique	Monomère	4	Non	-
2 [Ba{μ ₂ -N(SiMe ₃) ₂ }- (OB{CH(SiMe ₃) ₂ }) ₂] ₂	Hétéroleptique	Dimère	3	Non	-
3 [Ba(OB{CH(SiMe ₃) ₂ }) ₂ .(tol)]	Homoleptique	Monomère	3	Oui	Ba···C(π)
4 [Ba(OB{CH(SiMe ₃) ₂ }) ₂]	Homoleptique	Monomère	2	Oui	Ba···H ₃ C
6 [Ba ₂ {μ ₂ -OSi(SiMe ₃) ₃ }- {OSi(SiMe ₃) ₃ }]	Homoleptique	Dimère	3 et 4	Oui	Ba···H ₃ C
8 [Ba{μ ₂ -OSi(SiMe ₃) ₃ }- {N(SiMe ₃) ₂ }] ₂	Hétéroleptique	Dimère	3	Non	
9 [Ba{μ ² -OB(tripp) ₂ }- {OB(tripp) ₂ }] ₂	Homoleptique	Dimère	3	Oui	Ba···C(π)
10 [Ba{μ ₂ -OB(tripp) ₂ }- {N(SiMe ₃) ₂ }] ₂	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba···C(π)
12 [Ba{μ ₂ -OB(fmes) ₂ }- {OB(fmes) ₂ }] ₂	Homoleptique	Dimère	3	Oui	Ba···F ₃ C
13 [Ba{μ ₂ -OSi(SiMe ₃) ₃ }- (OB{CH(SiMe ₃) ₂ }) ₂] ₂	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba···H ₃ C
14 [Ba{μ ₂ -OB(tripp) ₂ }- {OSi(SiMe ₃) ₃ }] ₂	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba···C(π)
15 [Ba{μ ₂ -O(2,6-Ph-C ₆ H ₃)- {OSi(SiMe ₃) ₃ }] ₂	Hétéroleptique	Dimère	3	Oui	Ba···C(π)

L'étude des motifs structuraux originaux, sur des données structurales expérimentales et des calculs DFT, a fait apparaître une capacité à ponter variable selon les différents ligands considérés ici. L'analyse des premières données théoriques laisse apparaître une tendance suggérant l'aptitude à ponter entre deux (ou plus) atomes de baryum varie selon borylate < silanolate < phénolate. Ces données théoriques sont toutefois préliminaires, et notre compréhension doit en être affinée au regard des données expérimentales (XRD). A terme, cette étude nous permettra de pouvoir anticiper le comportement des ligands utilisés et donc avoir un meilleur contrôle sur la structure et, d'une certaine façon, sur les propriétés des complexes alcalino-terreux préparés.

Deux nouvelles réactions catalytiques, valorisant le potentiel des complexes d'alcalino-terreux larges préparés, ont été explorées. Les déshydrocouplages originaux développés apportent des contributions novatrices et originales aux méthodes existantes pour la formation de borasiloxanes et de

siloxanes dissymétriques (Schéma 6.1). Les systèmes étudiés représentent une voie de synthèse économique en atomes avec pour seul sous-produit H₂ ainsi qu'une bonne alternative à l'utilisation des métaux de transition généralement coûteux et toxiques. Toutefois, la chimie des métaux alcalino-terreux est délicate à mettre en place par rapport à celle des métaux de transition et reste très sensible aux conditions expérimentales.

Couplage déshydrogénant BO-H/H-Si



Couplage déshydrogénant SiO-H/H-Si

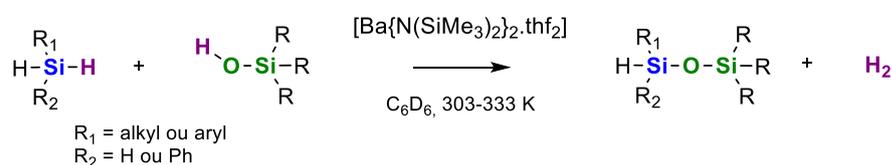


Schéma 6.1. Représentation des couplages déshydrogénants BO-H/H-Si et SiO-H/H-Si pour la formation de borasiloxanes et de siloxanes dissymétriques.

L'étude de ces réactions a mis en évidence la forte réactivité des métaux alcalino-terreux pour le couplage déshydrogénant BO-H/H-Si et SiO-H/H-Si. Une forte augmentation de la réactivité suivant l'ordre Ca << Sr < Ba a été constatée lors de l'utilisation de différents précatalyseurs à base de ces trois métaux. Aussi, De plus, une excellente chimiosélectivité est apparue pour la formation de produits de monocouplage (lors de l'utilisation de substrats di- ou trifonctionnels). Toutefois, les tests catalytiques effectués ont fait apparaître une limitation de la gamme de substrats utilisables. Ils sont à l'heure actuelle limités à l'utilisation de trihydrosilanes (pour la formation de borasiloxanes) et di- et trihydrosilanes (pour les siloxanes). Ceci constitue l'un des verrous essentiels de cette catalyse, qui devra être levé, grâce peut-être à des catalyseurs alcalino-terreux de nouvelle génération, pour pouvoir élargir la portée globale des résultats décrits ici.

Les études cinétiques menées sur ces réactions ont permis d'obtenir de plusieurs informations sur la réactivité de ces systèmes avec notamment l'obtention des lois de vitesse ainsi que des paramètres d'activation. Pour la synthèse de borasiloxanes, l'étude mécanistique basé sur des résultats expérimentaux et des calculs DFT nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel plausible, et qui est de façon inusuelle basé sur une espèce catalytique dinucléaire. Celui-ci passe par un intermédiaire silicate pentavalent et n'implique pas de métathèse classique. La suite de ces travaux pourrait se focaliser principalement sur l'augmentation du champ d'application globale de ces systèmes de couplage

déshydrogénant, à l'heure actuelle assez restreint. Cette optimisation passera par l'utilisation de substrats électrophiles plus réactifs pour ce type de réaction ainsi que l'essai de nouveaux précatalyseurs.

Pour finir, nous avons présenté la synthèse multi-étapes de nouveaux proligands ancillaires pour la formation de complexes hétéroleptiques de baryum stables en solution. Au cours de ces travaux, les proligands $\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{H}$ et $\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{H}$ ont été synthétisés et caractérisés. Ces proligands ancillaires basés sur des motifs β -diketimate et iminoanilido possédant un éther-couronne ont permis la synthèse de deux complexes hétéroleptiques de baryum $[\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**16**) et $[\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**) stables en solution.

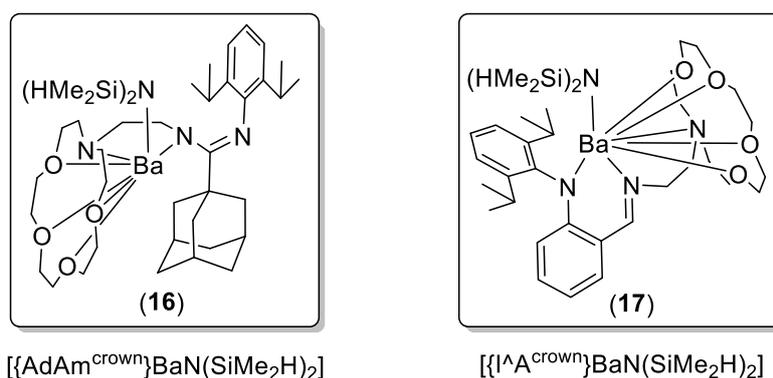


Schéma 6.2. Représentation des complexes $[\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**16**) et $[\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ (**17**).

Les performances de (**16**) et (**17**) lors de la catalyse d'hydrophosphination intermoléculaire du styrène avec HPPH_2 ont été évaluées; il s'agit d'une réaction modèle, qui nous a servi de point de comparaison par rapport à l'état de l'art et notamment de précédents travaux réalisés dans notre laboratoire. Ces deux nouveaux précatalyseurs ont démontré un excellent comportement global, avec notamment des vitesses de réaction et activités (TOF jusqu'à 200 h^{-1}) supérieures à celles de complexe $[\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{Dipp}2}\}\text{BaN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$. Toutefois, il faut nuancer ces résultats avec les efforts de synthèse significatifs nécessaires pour la préparation de ces ligands. Un développement ultérieur possible pour ces proligands $\{\text{AdAm}^{\text{crown}}\}\text{H}$ et $\{\text{I}^{\wedge}\text{A}^{\text{crown}}\}\text{H}$ pourra consister à les utiliser avantageusement afin de stabiliser complexes hétéroleptiques de baryum comportant de petits ligands fonctionnels (H^- , HO^- , H_2N^- , F^- , etc.) qui demeurent inconnus à ce jour.

Les futurs travaux dans le domaine de la synthèse de complexes de basse coordinance se focaliseront sur l'approfondissement de nos connaissances sur les paramètres influant sur la stabilité de tels composés. La synthèse de nouveaux proligands originaux sera explorée avec notamment la synthèse d'amino-boranes de type $(\text{R}_2\text{B})(\text{R})\text{NH}$ accessibles à partir de boranes ou d'halogéno-boranes et d'amines primaires (Figure 6.3).

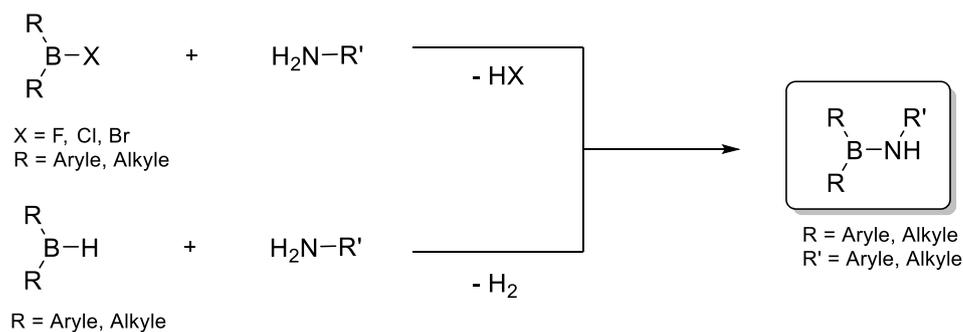


Schéma 6.3. Voies de synthèses proposées pour la formation d'amino-boranes.

Ces prolégands dérivés des acides boriniques présentent plusieurs avantages par rapport à leurs congénères oxygénés. En effet, la substitution de l'atome d'oxygène par un atome d'azote permet :

- Une augmentation de l'encombrement stérique avec la présence d'un second substituant sur l'atome d'azote (Figure 6.1).
- Une diminution du caractère pontant grâce à la plus faible accessibilité des orbitales π .
- L'accès à un grand nombre d'amines primaires commerciales.

Enfin, les ligands présentés dans ces travaux de thèse seront comparés à différents ligands alcoolates classiques encombrés tels que le tert-butanol ou le triphénylméthanol. Ce, afin d'affiner notre compréhension globale du comportement des ligands de type alcoolates dans les complexes d'alcalino-terreux.



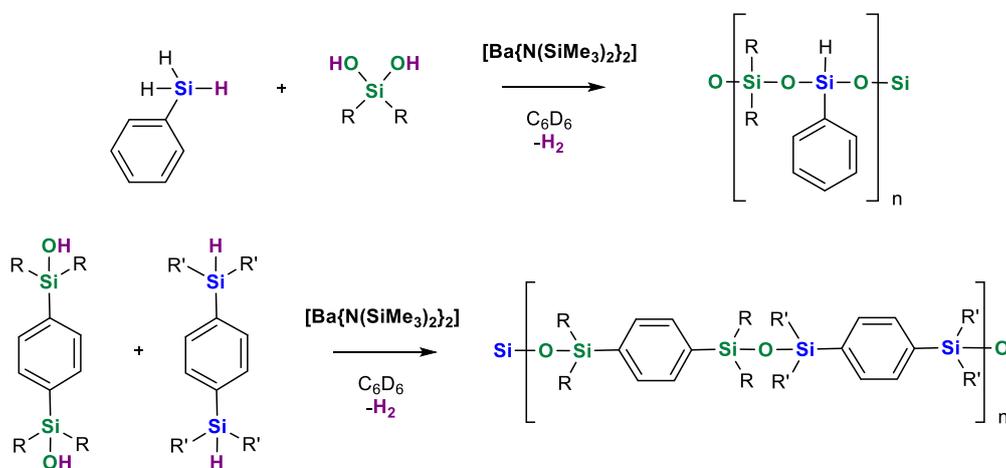
Figure 6.1. Représentation schématique des différences stériques entre borylates et amidoborane.

Dans le cadre de l'étude catalytique sur les réactions de couplages déshydrogénant, nous tenterons d'étendre la réactivité de notre système à la déshydropolymérisation pour la formation de polysiloxanes et de polycarbosiloxanes (Schéma 6.4). Pour cela, deux méthodes de synthèse peuvent être envisagées :

- L'utilisation de deux monomères di-fonctionnels (Figure 6.2, haut)
- L'utilisation d'un monomère bi-fonctionnel (Figure 6.2, bas)

L'utilisation de deux monomères di-fonctionnels représente une solution intéressante pour la formation polysiloxanes et de polycarbosiloxanes, car les substrats utilisés sont généralement faciles d'accès (commerciaux ou faciles à synthétiser). Cependant, la déshydropolymérisation correspondant à un mécanisme de polycondensation par étapes, la stœchiométrie des deux comonomères joue donc un rôle essentiel sur la structure et la masse molaire des macromolécules obtenues. C'est pourquoi, l'utilisation de deux monomères di-fonctionnels est généralement problématique pour la formation de polymère de longues chaînes. L'utilisation d'un monomère bi-fonctionnel quant à elle, permet un contrôle parfait de la stœchiométrie et donc la formation de polymères de haute masse molaire. Toutefois, les substrats bi-fonctionnels sont généralement moins accessibles.

Polymérisation de monomères di-fonctionnalisés



Polymérisation de monomères di-fonctionnalisés

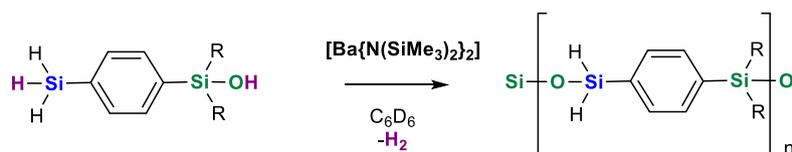
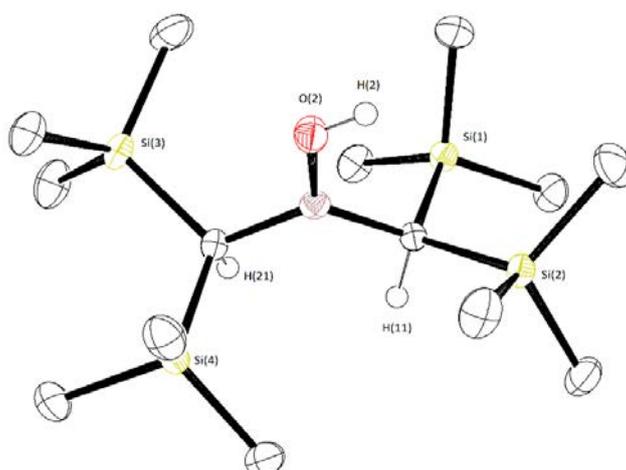


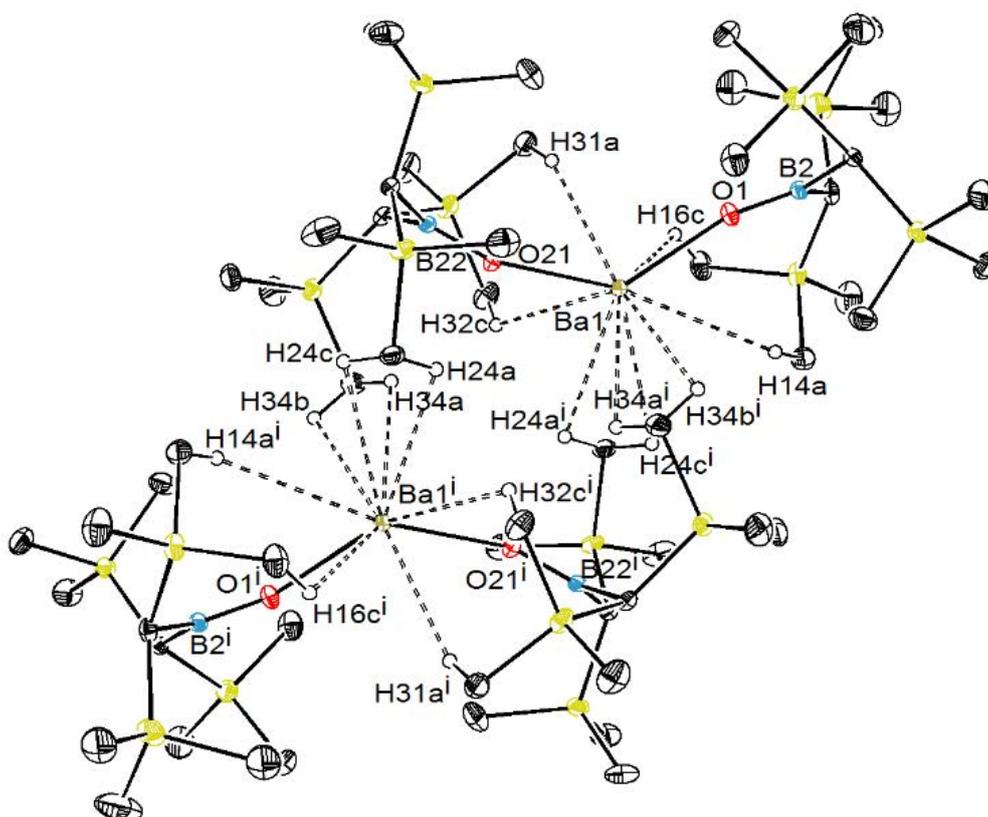
Figure 6.2. Différentes méthodes possibles pour la synthèse de polysiloxanes.

Annexes

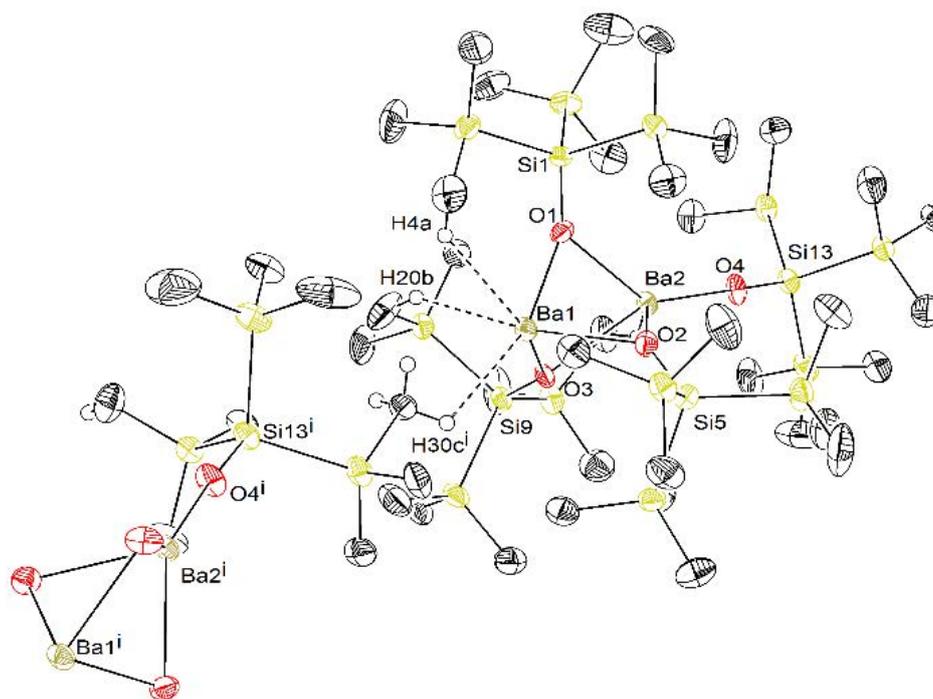
Annexes



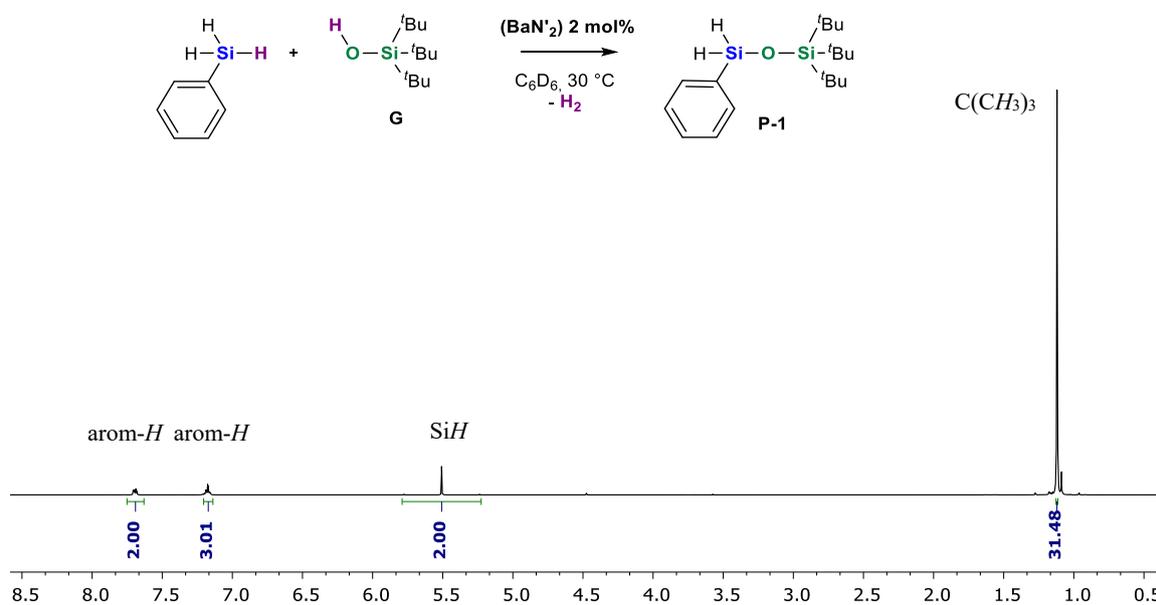
Annexe 7.1. Représentation moléculaire ORTEP de l'acide borinique $\text{HOB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté sauf les BCH .



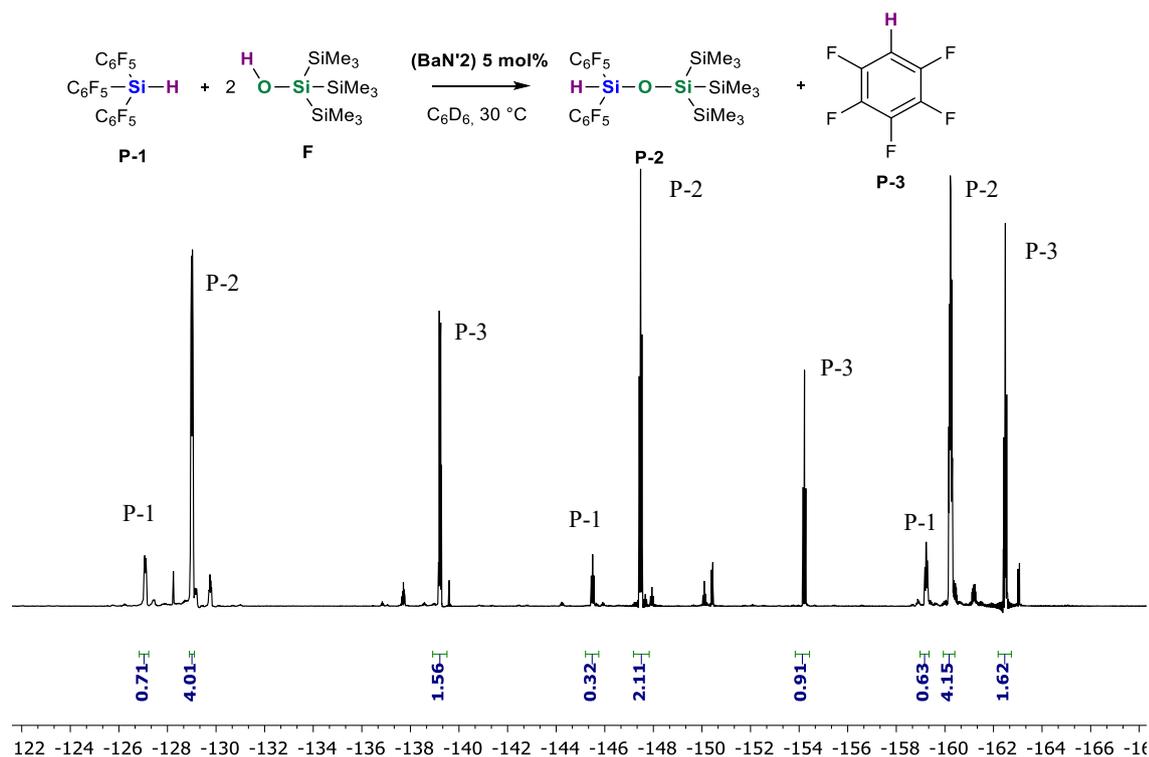
Annexe 7.2. Représentation moléculaire ORTEP des interactions agostiques du complexe $[\text{Ba}(\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_2]$ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH n'ayant aucune interaction ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) : sélectionnés $\text{Ba1-H14A} = 3.119(3)$, $\text{Ba1-H16C} = 2.932(3)$, $\text{Ba1-H31A} = 2.799(3)$, $\text{Ba1-H32C} = 2.998(3)$, $\text{Ba1-H24A}' = 2.969(3)$, $\text{Ba1-H24C}' = 3.044(3)$, $\text{Ba1-H34A}' = 2.931(3)$, $\text{Ba1-H34B}' = 2.957(3)$.



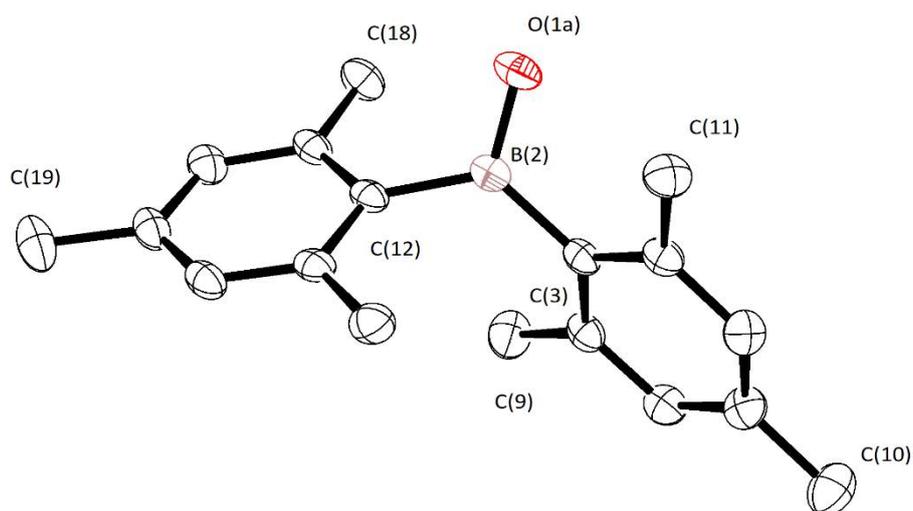
Annexe 7.3. Représentation moléculaire ORTEP des interactions agostiques du complexe $[Ba_2\{\mu_2-OSi(SiMe_3)_3\}_3\{OSi(SiMe_3)_3\}]$ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes *CH* n'ayant aucune interaction ont été éliminés pour plus de clarté. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : Ba1-H4a = 2.7447(6), Ba1-H20b = 2.7859(9), Ba1-H30cⁱ = 2.8762(6).



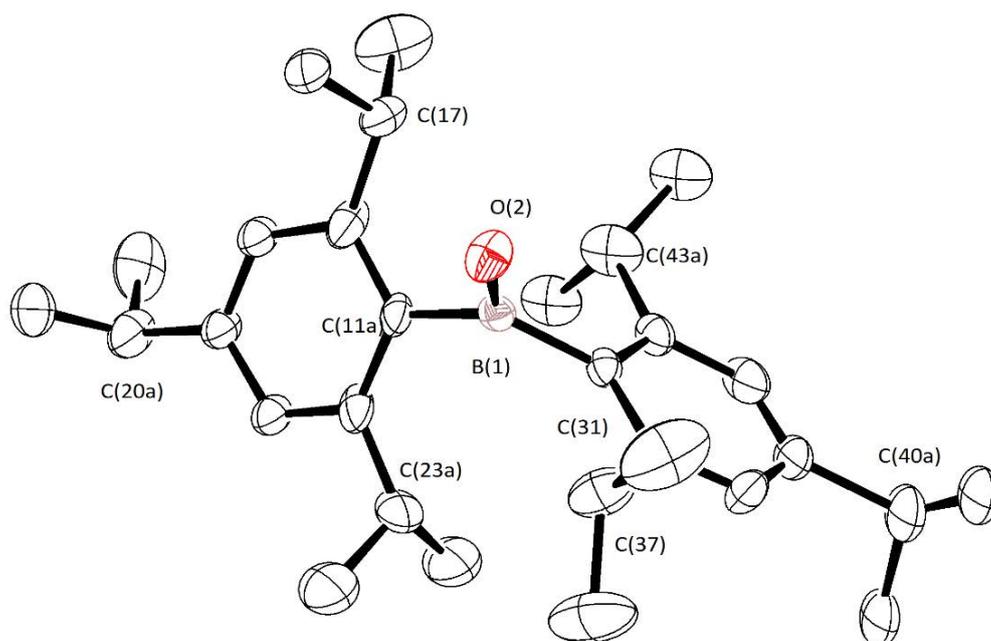
Annexe 7.4. Spectre RMN 1H (C_6D_6 , 298 K, 400 MHz) de la réaction de couplage déshydrogénant entre **G** et $PhSiH_3$ catalysée par BaN'_2 montrant la formation exclusive du produit de monocouplage.



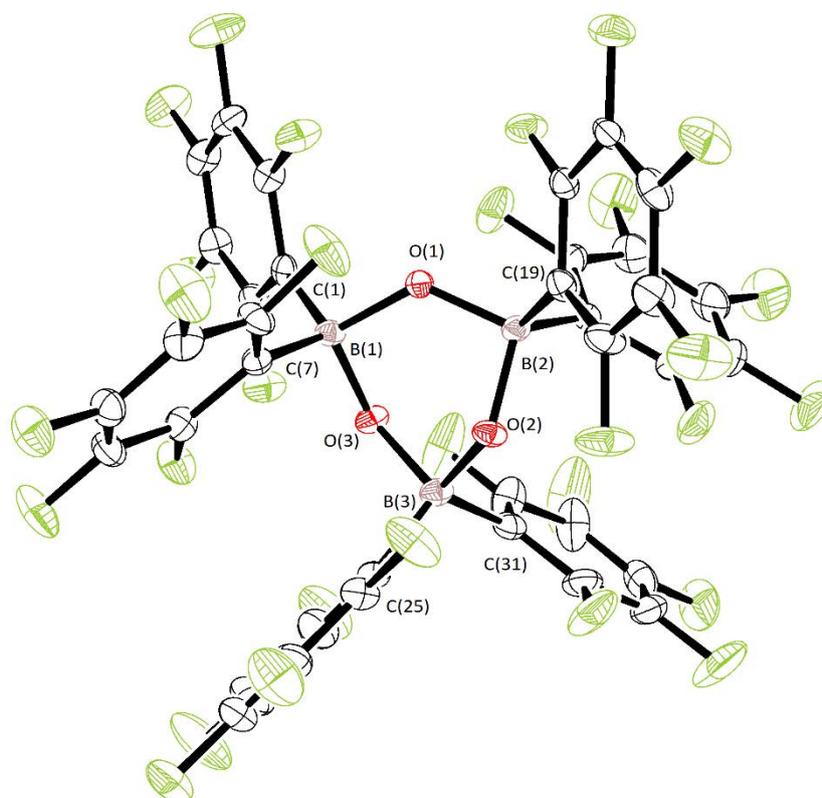
Annexe 7.5. Spectre RMN ^{19}F (C_6D_6 , 298 K, 400 MHz) de la réaction entre **F** et $\text{HSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ catalysée par BaN'_2 montrant la formation de pentafluorobenzène et $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiOSiH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.



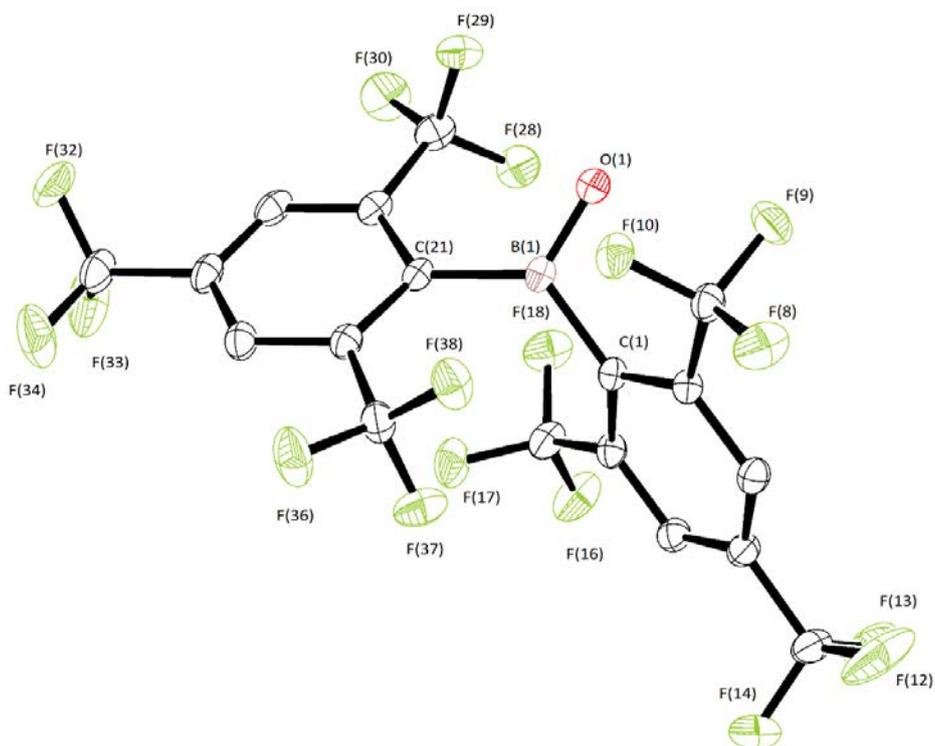
Annexe 7.6. Représentation moléculaire ORTEP de l'acide borinique $\text{HOB}(\text{mes})_2$ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté.



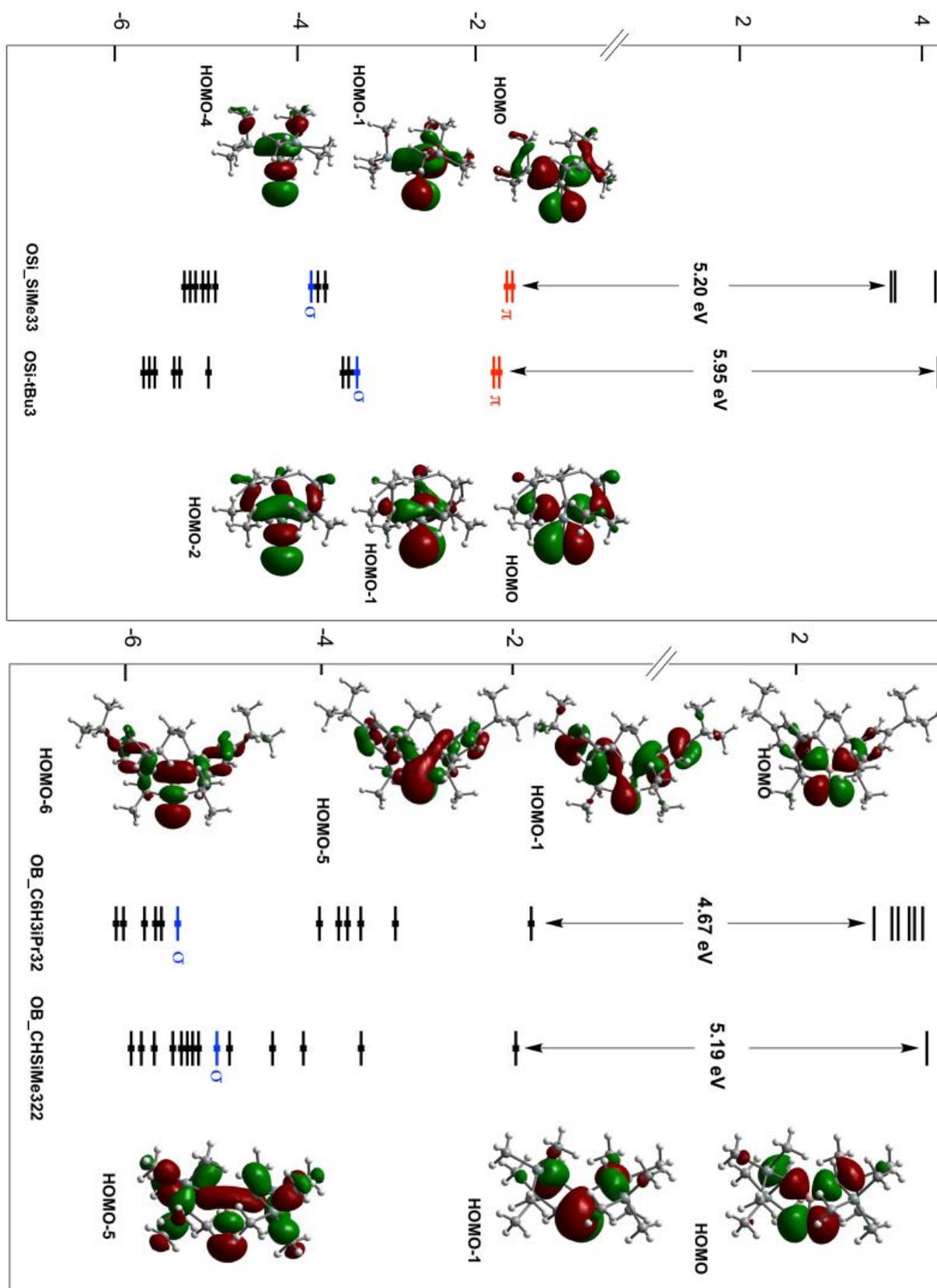
Annexe 7.7. Représentation moléculaire ORTEP de l'acide borinique HOB(tripp)₂ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté.



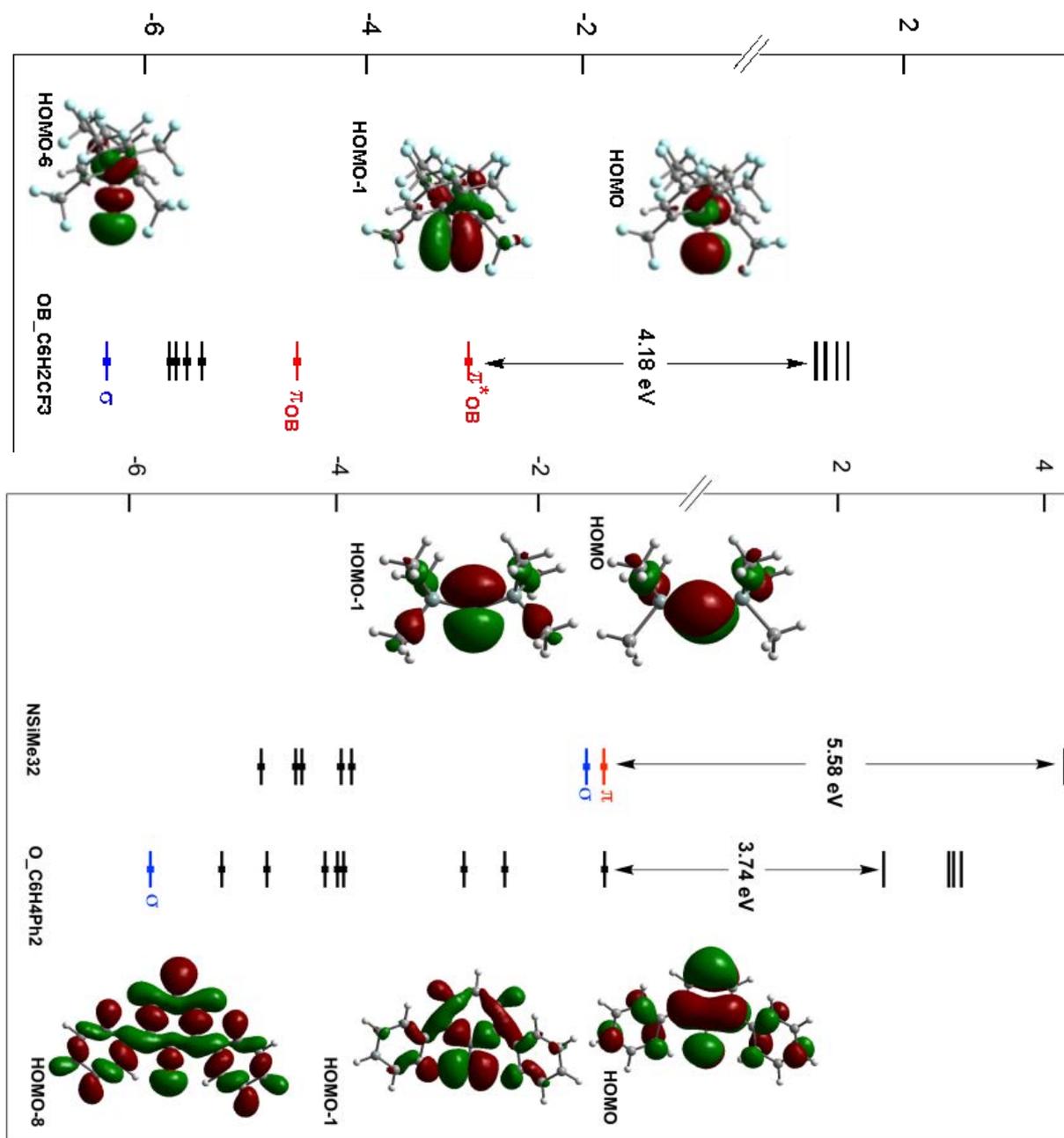
Annexe 7.8. Représentation moléculaire ORTEP de l'acide borinique HOB(C₆F₅)₂ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté.



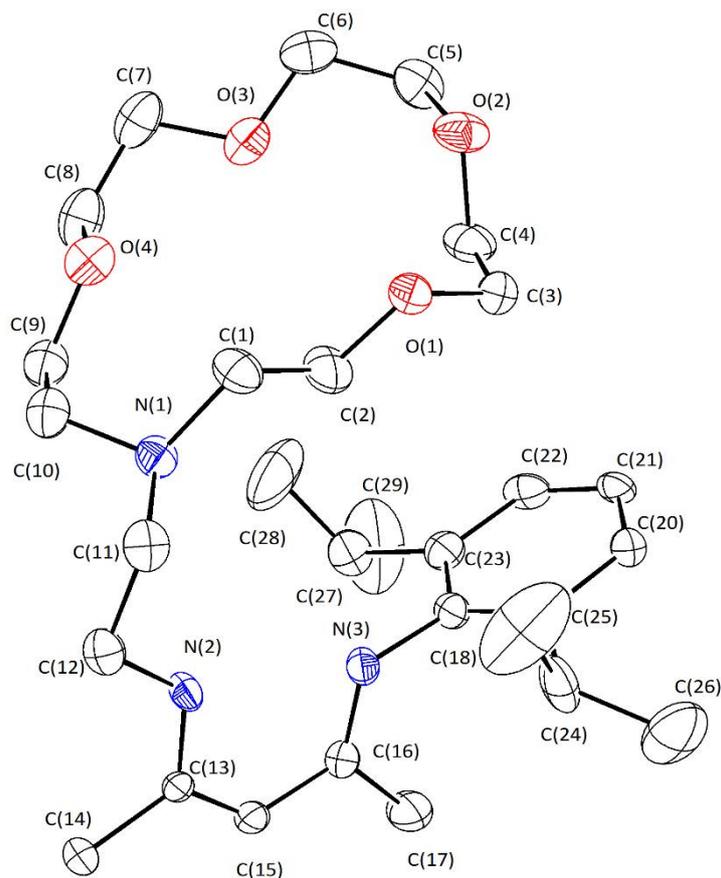
Annexe 7.9. Représentation moléculaire ORTEP de l'acide borinique HOB(fmes)₂ à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes *CH* ont été éliminés pour plus de clarté sauf les *BCH*.



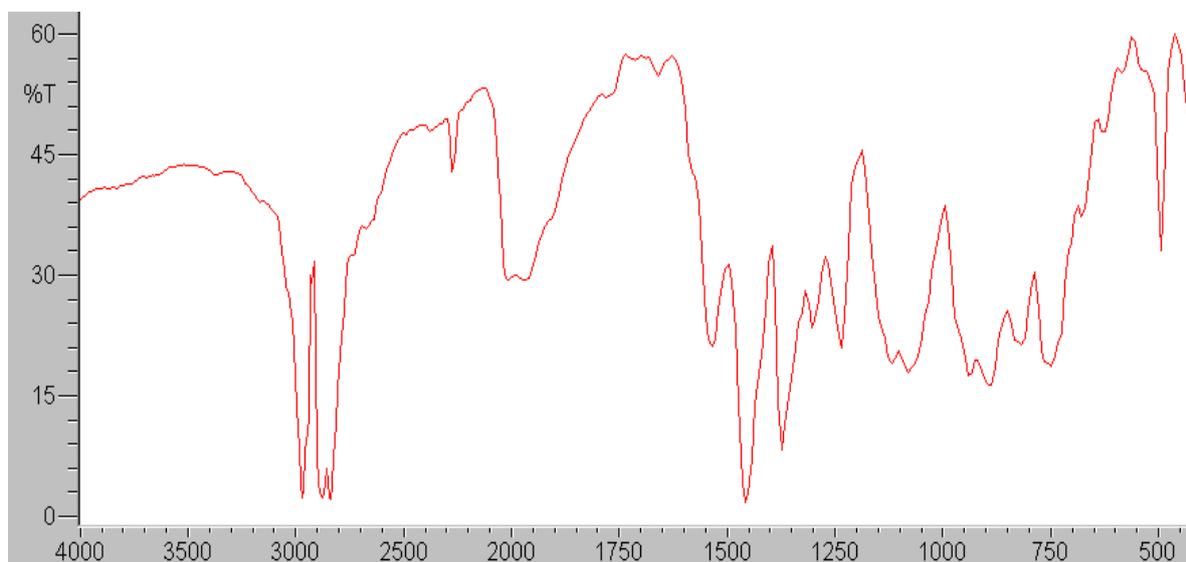
Annexe 7.10. Diagramme d'orbitales moléculaire des ligands anioniques étudiés.



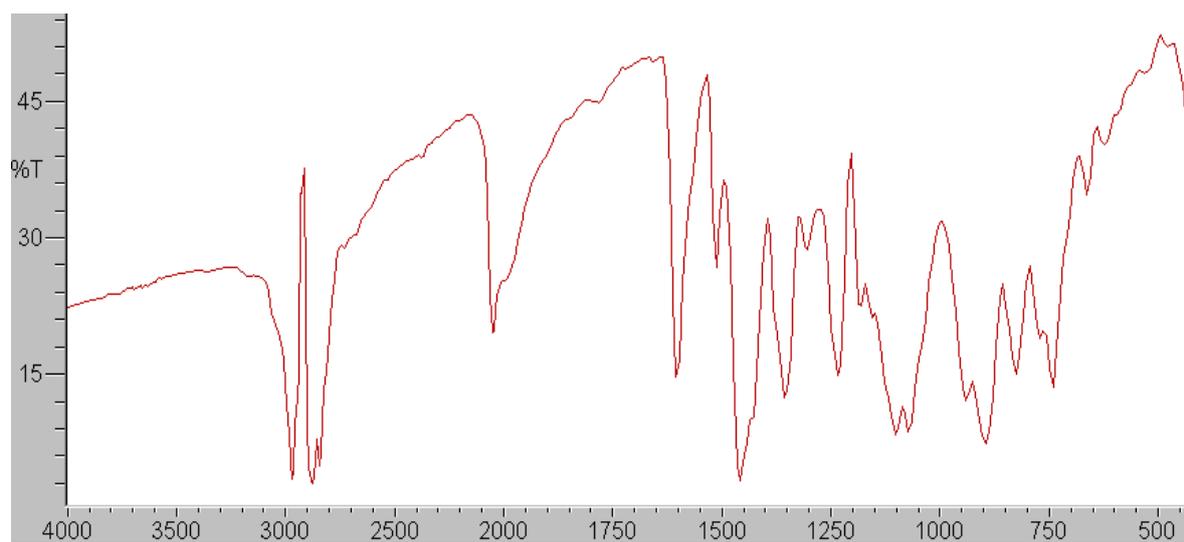
Annexe 7.11. Diagramme d'orbitales moléculaire des ligands anioniques étudiés.



Annexe 7.12. Représentation moléculaire ORTEP du ligand {BDI^{crown}}H à l'état solide. Niveau de probabilité des ellipsoïdes à 50%. Les hydrogènes CH ont été éliminés pour plus de clarté.



Annexe 7.13. Spectre infrarouge du complexe [{Am^{crown}}BaN(SiMe₂H)₂].



Annexe 7.14. Spectre infrarouge du complexe [$15C5$]BaN(SiMe₂H)₂.

Titre : Chimie de Coordination du Baryum : Synthèse et Applications en Catalyse

Mots clés : Alcalino-terreux, Baryum, Catalyse homogène, Déshydrocouplage, Hydrophosphination

Résumé : La chimie des métaux alcalino-terreux larges (calcium, strontium et baryum) a longtemps été décrite comme difficile et imprévisible, contrairement à la chimie du magnésium, leur congénère plus léger. Cependant, au cours des deux dernières décennies, plusieurs complexes basés sur ces métaux ont émergé en tant que précatalyseurs efficaces pour un grand nombre de transformations organiques catalysées (polymérisation, hydroélémentation, couplage déshydrogénants, etc.). Cette thèse de doctorat décrit la synthèse et l'étude (expérimentale et théorique) de nouveaux complexes de baryum de basse coordinance, basées sur l'utilisation de ligands alcoolates relativement pauvres en électrons. Dans un premier temps, l'étude de ces composés a permis d'améliorer notre compréhension des différents phénomènes nécessaires à leur stabilisation.

Ensuite, deux nouveaux systèmes de couplages déshydrogénants BO-H/H-Si et SiO-H/H-Si ont été développés et étudiés. De façon innovante, ces systèmes catalytiques à base de baryum ont permis la formation sélective de borasiloxanes et de siloxanes dissymétriques. Enfin, ces travaux exemplifient la synthèse et l'utilisation de nouveaux ligands ancillaires pour la préparation de complexes hétéroleptiques de baryum. Ces derniers ont démontré de bonnes performances catalytiques en hydrophosphination intermoléculaire d'alcènes activés (type vinylarènes), avec des activités pouvant atteindre 200 h^{-1} pour l'hydrophosphination du styrène avec la diphénylphosphine.

Title : Barium Coordination Chemistry : Synthesis and Applications in Catalysis

Keywords : Alkaline-earth, Barium, Homogeneous catalysis, Dehydrocoupling, Hydrophosphination

Abstract : The chemistry of the heavy alkaline earths (calcium, strontium and barium) has been described as difficult and unpredictable for a long time, by contrast with the chemistry of magnesium, their lighter congener. However, in the last two decades, several complexes based heavy alkaline earth metals have emerged as effective precatalysts for many applications and organic transformations (polymerisation, hydroelementation, dehydrogenating coupling, etc.). This PhD thesis first describes the synthesis and study (experimental and theoretical) of new low-coordinate barium complexes based on electron-poor alkoxide ligands. These investigations have improved our understanding of the different phenomena required for the stabilisation of these reactive complexes.

Next, two new reactions for the dehydrocoupling of BO-H/H-Si and SiO-H/H-Si moieties were implemented. These barium-based catalytic systems allow the fast and selective formation of borasiloxanes and asymmetric siloxanes. Finally, this work illustrates the synthesis and utilisation of new ancillary ligands for the preparation of stable heteroleptic barium complexes. The latter have demonstrated strong catalytic performances in the hydrophosphination of activated alkenes (e.g. vinylarenes) with activity values up to 200 h^{-1} for the intermolecular hydrophosphination of styrene with diphenylphosphine.