



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

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

Discipline : *Chimie* Spécialité : *Physico-Chimie Théorique*

Présentée et soutenue par *Maxime MERCY*
Le 4 Mars 2010

COORDINATION ET RÉACTIVITÉ DES LIGANDS BIFONCTIONNELS, UNE
ÉTUDE THÉORIQUE

JURY

Stuart A. Macgregor

Professeur à l'Université Heriot Watt, Edinbourg, Royaume-Uni (Rapporteur)

Jeremy Harvey

Professeur à l'Université de Bristol, Royaume-Uni (Rapporteur)

Jean-François Carpentier

Professeur à l'Université Rennes I, France (Examinateur)

Karinne Miqueu

Chargé de recherche à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, France (Examnatrice)

Blanca Martin-Vaca

Professeur à l'Université Toulouse III, France (Examnatrice)

Laurent Maron

Professeur à l'Université Toulouse III, France (Directeur de Thèse)

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*
Unité de recherche : *LPCNO (UMR 5215)*

Remerciements

Cette thèse représente trois années de ma vie durant lesquelles j'ai côtoyé de nombreuses personnes qui ont toutes plus ou moins contribué à ce manuscrit. Dans cette première page, je tiens à remercier toutes les personnes, chercheurs, enseignants, étudiants, familles, amis, qui m'ont permis d'arriver si loin.

Cette thèse s'est déroulée au LPCNO dans l'équipe modélisation. Je remercie tout le laboratoire et en particulier l'équipe, Romuald, Franck, Lionel, Iann, qui m'ont donné les moyens d'effectuer cette thèse et qui n'ont pas été avare en discussion. Entre autre, merci Franck pour la gestion des clusters, c'est grâce à toi que j'ai pu effectuer des milliers d'heures de calculs et merci Romuald pour toute les astuces logiciels. En particulier, je remercie dans l'équipe Laurent Maron, mon chef, qui m'a fait confiance pour travailler avec lui sur l'ANR Bili. Tu as réussi dans ton encadrement à nous laisser une certaine liberté et indépendance tout en nous guidant avec une main parfois ferme. En plus, tu n'as pas été avare sur les frais (cool les ordis, les conférences).

Ce travail théorique s'accompagne d'un impressionnant travail expérimental. Ainsi, merci à l'équipe de Didier Bourissou du LHFA pour cette collaboration très productive. Ce travail commun entre expérience et théorie grâce à ces étranges ligands ambiphiles est une nouvelle pierre à la transversalité entre le monde des processeurs et celui des éprouvettes. Merci Ghenwa, Abderrahmane, Pauline, et un merci spéciale à Marie Sir-coglou, mon alter-ego thésard expérimentateur sur ce sujet de thèse.

Enfin merci à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer durant mon cursus à l'université et qui m'ont encadré avec beaucoup de bienveillance. Notamment les enseignants de l'option chimie théorique. Je n'oublie pas mes camarades, Marie-Laure, Iker, Benoit, Jean-Pierre. Nous avons bien travaillé ensemble et nous nous sommes bien amusés durant notre cursus. Ensuite Noemi, qui m'a guidé dans mes premiers calculs sur les éléments f, et sur la réactivité. Tu as su nous apprendre beaucoup de choses d'un point de vue scientifique, mais aussi sur les rouages d'un système parfois sombre et obscure (de l'université et du CNRS). Bien entendu, je n'oublie pas le club Mickey, son président Iker et ses membres Léa, Ahmed, Nicolas, Ludo, avec qui les soirées loups-garous, les discussions et les bouffes ont créé une ambiance de travaille très très agréable. Un merci très particulier pour Guillaume, merci d'avoir partager ces 3 années avec moi. Bien évidemment, mes pensées vont aussi vers toute ma famille

La science consiste à passer d'un étonnement à un autre.

Aristote

Table des matières

Introduction Générale	11
I Méthodes et outils de la chimie quantique	15
1 Méthodes	19
1.1 Bases de la chimie quantique	19
1.1.1 L'équation de Schrödinger	19
1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	20
1.1.3 Approximation orbitalaire	20
1.2 Calculs ab-initio, La méthode Hartree-Fock	21
1.2.1 Principe variationnel	21
1.2.2 Approximation LCAO	23
1.2.3 Base atomique	24
1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	25
1.3.2 Méthodologie Kohn-Sham	26
1.3.3 Différents types de fonctionnelles	27
1.4 Les pseudopotentiels atomiques	28
2 Outils d'analyse	31
2.1 Thermodynamique	31
2.2 Etude de la densité	32
2.2.1 Orbitale naturelle de liaison (natural bond orbital) NBO	33
2.2.2 "Atoms in molécules" (AIM)	35
II Les ligands amphiphiles : interaction métal→acide de Lewis	39
3 Ligand amphiphile	41
3.1 Introduction	41

3.2	Les acides de Lewis, le ligand Z	42
3.3	Les métalloboranes	44
3.3.1	Définition d'un ligand ambiphile	44
3.3.2	Métalloboranes, synthèse et évolution	45
3.3.3	Description de l'interaction	46
4	Nature de l'interaction Or→Bore	51
4.1	Synthèse et géométrie de $DP^R B^{ph} AuCl$ ($R=iPr_2, Ph_2$)	52
4.1.1	Synthèse et caractérisation par RMN et RX	52
4.1.2	Structure RX	53
4.1.3	Conclusion	54
4.2	Description de la liaison, apport de la théorie	54
4.2.1	Complexe théorique	54
4.2.2	Orbitales moléculaires	55
4.2.3	Orbitales naturelles de liaison (NBO)	57
4.2.4	L'outil "atoms in molecules" AIM	60
4.3	Spectroscopie Mössbauer	61
4.3.1	Principe (fig 4.9)	61
4.3.2	Résultat	62
4.4	Conclusion sur la nature de l'interaction or→bore	64
5	Variation du métal d^{10}, complexe de symétrie C_3	65
5.1	Introduction	65
5.2	synthèse, RMN, géométrie des complexes	68
5.3	Influence du métal, étude théorique	72
5.3.1	OM	73
5.3.2	Couleur des complexes	76
5.3.3	NBO	79
5.3.4	AIM	83
5.3.5	Conclusion	84
5.4	Inversion de l'hélicité C_3	85
5.5	Conclusion	88
6	Complexe diphosphine borane en cuivre	91
7	Variation de l'acide de Lewis et zwitterionité	101
7.1	Contexte	102
7.1.1	La série des acides de Lewis, B, Al, Ga, In	102
7.1.2	Les complexes zwitterioniques	104
7.1.3	Complexe $M \rightarrow E$	107

7.2	DPEAuCl	108
7.2.1	Coordination du ligand DP ^{iPr} E ^{Cl} sur AuCl	109
7.2.2	Complexes théoriques et stabilités relatives	110
7.2.3	Interaction mise en jeu, différence entre les formes neutres et zwitterionique	111
7.3	DPGa, mécanisme de migration du chlore	116
7.3.1	Mécanisme de migration du chlore	117
7.3.2	L'influence du solvant	118
7.4	Complexe d'or triphosphine-galane	120
7.4.1	Synthèse et géométrie	121
7.4.2	Etudes théoriques et stabilité relative des isomères	122
7.4.3	Nature de l'interaction	123
7.5	Conclusion	126
Conclusion sur l'interaction avec les ligands ambiphile		129
 III Catalyseur à géométrie contrainte pour la polymérisation des oléfines, une étude prédictive		131
 8 Introduction		133
8.1	La polymérisation des oléfines	134
8.1.1	Origine	134
8.1.2	Evolution du catalyseur Ziegler-Natta, vers les catalyseurs à géométrie contrainte	136
8.2	CGC à bras phosphazène, (FluPPh ₂ NPh)ZrBn ₃ et (IndPPh ₂ NMES)Zr(Bn) ₃	138
 9 Polymérisation du propène par les complexes L(P(Ph₂))N(R')ZrR₃		141
9.1	Avant-Propos	141
9.1.1	Modèle du complexe	142
9.1.2	Cationisation, activation du catalyseur modèle	144
9.1.3	Détermination de la réactivité	146
9.2	[FluZrMe ₂] ⁺ , insertion du propène	148
9.2.1	Première étape	149
9.2.2	Deuxième étape, réactivité du propène sur [FluZr(<i>isoBut</i>)(CH ₃)] ⁺	154
9.2.3	Troisième étape, réactivité du propène sur [FluZr(<i>isoBut</i>) ₂] ⁺	158
9.2.4	Bilan	161
9.3	[IndZrMe ₂] ⁺ , insertion du propène	163
9.4	Conclusion	166

10 Variation du centre métallique, différence de réactivité	169
10.1 Comparaison du catalyseur FluMMe_2 ($M=Y, \text{Eu}, \text{La}$) et FluZrMe_2^+ . . .	169
10.2 $\text{Flu}(\text{P}(\text{Ph}_2))\text{N}(\text{Ph})\text{MMe}_2$ ($M=Y, \text{La}, \text{Eu}$), comparaison de la réactivité vis-à-vis du propène	171
10.2.1 Première étape	171
10.2.2 Deuxième étape et Troisième étape	176
10.2.3 Bilan et Conclusion	178
10.3 IndLaMe_2 et réactivité vis-à-vis du propène	179
10.4 FluMMe_2 , réactivité de l'éthylène	181
10.5 Conclusion :	183
Conclusion Générale	187
Bibliographie	189

Introduction générale

La chimie théorique, pourquoi les chimistes expérimentaux ne peuvent plus s'en passer ?

Cette thèse est un exemple de collaboration théorie expérience. Aujourd'hui cela est usuel pourtant il a fallu un long processus pour que les chimistes expérimentateurs "s'adressent" aux théoriciens. A la base de la chimie moderne, il y a la connaissance de l'atome. L'existence des atomes est postulée depuis l'antiquité, mais ce n'est qu'au XVIIIe siècle que se dessinent les preuves de l'existence des éléments par les expériences de Lavoisier et de ses contemporains sur la décomposition des gaz. Cependant, il faut attendre plus d'un siècle pour que Thomson découvre l'électron en 1897 et qu'en 1911, Rutherford introduise le noyau. A partir du XXè siècle, la connaissance de l'atome s'accélère grâce aux travaux de Planck sur la quantification de la matière, de Bohr sur les orbitales atomiques, de Broglie sur la dualité onde-corpuscule. L'équation de Schrödinger qui fonde la mécanique quantique en 1927 et son application pour la première fois à la chimie pour le calcul de la molécule de dihydrogène par Heitler et London en 1929 donnent naissance à chimie théorique moderne. La chimie théorique connaît alors une évolution lente. La complexité à résoudre les équations de la chimie quantique, limite les études à des systèmes moléculaires de quelques atomes. Depuis les années 50-60, l'utilisation de l'informatique et les premières publications de calculs assistés par ordinateur apparaissent. Tout ceci est alors une science nouvelle et les chimistes théoriciens forment une communauté fermée. A partir des années 80, l'évolution informatique est telle que les chimistes théoriciens étendent leurs compétences à la modélisation de systèmes de plus en plus complexes. La chimie théorique en plus de comprendre permet maintenant de prédire. La chimie expérimentale s'intéresse alors aux résultats théoriques. La théorie peut aujourd'hui apporter des réponses dans presque tous les domaines de la chimie (spectroscopie, en coordination, en catalyse) et sur des systèmes de plus en plus volumineux (surface, nanotube, protéines...). Dans la première partie de ce manuscrit, nous présenterons les bases de la chimie quantique amenant aux méthodes utilisées dans nos travaux.

Les ligands bifonctionnels, qu'est-ce que c'est ?

Cette thèse aborde de façon théorique la coordination de ligands amphiphiles et la réactivité de complexes organométalliques possédant un bras phosphazène. Ces deux thèmes ont en commun la notion de ligands bifonctionnels. Bifonctionnel qualifie dans ce cas un composé organique qui possède deux fonctions. Le système portant les deux fonctions peut être de petite taille, par exemple l'acide aminé qui possède une fonction amine et une fonction acide carboxylique séparées par un carbone. Il peut-être plus long comme les amphiphiles utilisés comme tensio-actifs dont la chaîne principale peut contenir plus de 10 carbones. Le terme est généralement appliqué à des composés possédant deux fonctions distinctes, mais elles peuvent être identiques comme pour le glyoxal très utilisé dans la chimie hétérocyclique qui est le plus petit dialdéhyde. Les ligands bifonctionnels sont utilisés dans de nombreux domaines de la chimie. En biochimie par exemple, le composé de Bolton-Hunter est très utilisé pour le marquage par l'iode radioactif des peptides. C'est un composé possédant une fonction succinimidyle et une fonction hydroxyphényle séparées par C_2H_4 . Industriellement, les amphiphiles sont utilisés dans les détergeant (tensio-actif), les cosmétiques (émulsifiant) et bien d'autres domaines. Nous nous intéresserons à deux domaines particuliers, la coordination et la réactivité de ligands bifonctionnels en chimie organométallique.

Ainsi dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous explorerons la coordination des ligands amphiphiles. Les ligands amphiphiles forment une famille distincte dans les ligands bifonctionnels. Ils possèdent un site donneur de type ligand L et un site accepteur de type ligand Z. Ils sont utilisés depuis une vingtaine d'années comme catalyseurs en chimie organique par contre leur utilisation en chimie organométallique en tant que ligand pour des complexes de métaux de transition est récente. Le site donneur, base de Lewis, se coordonne classiquement au centre métallique. Par contre l'acide de Lewis (E) peut montrer plusieurs interactions dans la sphère de coordination du métal. Au vu de l'intérêt grandissant pour ces ligands, le besoin de comprendre l'interaction $M \rightarrow E$ devient une nécessité. Nous tenterons de décrire la nature de cette interaction, et apporterons des réponses sur la force de cette interaction et des moyens de la moduler.

La troisième partie concernera l'étude de la polymérisation du propène par un complexe à géométrie contrainte. Ce sont des complexes dans lesquels un dérivé cyclopentadiényle en haptacité avec un métal est lié à un ligand lui-même coordonné sur ce même métal. Le ligand en question doit être court pour être considéré comme contraignant. Les premiers complexes de ce type ont été obtenus à la fin du XX^e siècle. Le développement de ces composés attirait l'attention des chimistes par leur forte activité catalytique dans la polymérisation des α -oléfines. Dans les systèmes étudiés de ce manuscrit, le ligand est bifonctionnel. C'est un phosphazène dont l'azote est lié au métal, et le phosphore porte un ligand fluorényle ou indényle. Expérimentalement, une forme active de ce complexe n'a pu être obtenue. Ainsi, nous avons voulu théoriquement ex-

plorer la capacité de ce complexe à polymériser le propène. Puis dans une approche "bottom-up", nous avons tenté de proposer une variation du complexe afin d'améliorer l'activité attendue.

Première partie

Méthodes et outils de la chimie quantique

Introduction

Dans les études menées par les expérimentateurs, la théorie devient de plus en plus incontournable tant au niveau des résolutions des géométries que pour la compréhension des phénomènes électroniques et plus particulièrement au niveau des mécanismes de réaction. Elle permet de modéliser, d'expliquer et de prévoir les propriétés structurales, électroniques de système chimique. L'évolution des méthodes théoriques, l'amélioration des algorithmes de calcul et l'évolution de la puissance informatique sont les moteurs d'une simulation numérique croissante. Notamment depuis une vingtaine d'années, la théorie de la fonctionnelle de la densité initiée par les équations de Kohn-Sham permet le traitement de systèmes importants. La DFT s'oppose aux méthodes ab-initio qui tentent de résoudre l'équation de Schrödinger en s'appuyant sur une fonction d'onde électronique ψ , contrairement à la DFT qui s'appuie sur la densité électronique ρ comme fonction de base. Avec la méthode de Hartree-Fock, le traitement de n électrons revient à considérer $3n$ variables (coordonnées spatiales), ce nombre est réduit à un problème mono-corps soit le traitement des 3 seules coordonnées de la densité électronique. De plus, la DFT prend en considération la corrélation électronique par sa construction intrinsèque contrairement aux méthodes ab-initio classiques qui requièrent des calculs supplémentaires importants. Dans les années 90, la précision de la DFT a été augmentée par le développement de fonctionnelles hybrides. Elles introduisent un certain pourcentage d'échange HF qui permet d'améliorer les résultats et notamment les interactions électroniques.

Pour ces différentes raisons, la DFT s'est imposée dans l'étude des systèmes étendus avec des résultats suffisamment précis pour modéliser, expliquer et prévoir les propriétés des systèmes moléculaires. Cette méthode s'est donc imposée dans nos travaux car nos systèmes possèdent entre 50 et 110 atomes, avec des métaux de transition et des atomes lourds (plombs, or ...). Nous présenterons donc dans un premier chapitre les bases de la chimie quantique ainsi que la méthode Hartree-Fock et la DFT. Dans un second chapitre, nous présenterons les outils théoriques mis à notre disposition pour explorer les caractéristiques électroniques des molécules. Nous présenterons les orbitales moléculaires, les études "NBO" et AIM. Nous introduirons aussi les procédés permettant de remonter aux paramètres thermodynamiques.

Chapitre 1

Méthodes

Ce chapitre pose les bases théoriques nécessaires à la compréhension des outils que nous avons utilisés au cours de ce travail de thèse. La première partie rappelle les règles fondamentales de la chimie quantique. Puis, nous évoquerons la méthode Hartree-Fock suivi de la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.1 Bases de la chimie quantique

1.1.1 L'équation de Schrödinger

Toute la chimie quantique repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger[1] afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit de manière simple :

$$\mathcal{H}\psi(r, R) = E_{syst}\psi(r, R)$$

Cette équation permet de remonter à la fonction d'onde pour un système stationnaire constitué de N noyaux et n électrons. Cette fonction d'onde est dépendante de r et R qui correspondent respectivement à la position des électrons ($r = r_1, r_2, \dots, r_N$) et des noyaux ($R = R_1, R_2, \dots, R_N$). E_{syst} , l'énergie du système, est la valeur propre du système qui est reliée à \mathcal{H} , l'hamiltonien du système. L'hamiltonien est la somme des énergies cinétiques (\hat{T}) et potentielles (\hat{V}) des noyaux N et des électrons e , et l'énergie d'interaction électrostatique noyaux-électrons :

$$\mathcal{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

Développé en unité atomique : (n nombre total d'électrons, N nombre total de noyaux)

$$\mathcal{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

L'équation de Schrödinger n'est solvable que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). C'est pour cela que diverses approximations doivent être utilisées pour simplifier le problème mathématique.

1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation utilisée dans la chimie quantique est celle de Born-Oppenheimer [2]. M. Born et R. Oppenheimer se sont basés sur le fait que les noyaux sont environ 2000 fois plus lourds que les électrons. Ainsi, le noyau peut être considéré comme quasiment immobile par rapport aux électrons. L'approximation B-O consiste à négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_N . Ainsi les coordonnées des noyaux deviennent des paramètres de l'équation de Schrödinger. Le terme d'interaction des noyaux \hat{V}_{NN} devient constant. Nous pouvons alors séparer l'hamiltonien en deux termes, l'hamiltonien électronique et un terme d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$\mathcal{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad \text{avec} \quad \hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

Dans cette équation, \hat{V}_{Ne} perd son caractère corrélé, les fonctions électroniques et nucléaires sont découplées. \hat{H}_{el} est appelé "Hamiltonien électronique". Dans cette approximation, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les "fonctions d'ondes électroniques" $\psi(r)$ qui ne dépendent que des électrons. Ils seront solutions de cette équation qui nous donne une description du mouvement des électrons dans un champ fixe de noyaux :

$$\hat{H}_{el}\Phi(r) = E_{el}\Phi(r)$$

L'énergie totale du système E_{syst} sera la somme de l'énergie électronique E_{el} et de la valeur propre du potentiel d'énergie électrostatique d'interaction des noyaux \hat{V}_{NN} . Par la suite, nous nous placerons dans cette approximation et nous utiliserons implicitement l'hamiltonien \hat{H} comme étant l'hamiltonien électronique \hat{H}_{el} .

1.1.3 Approximation orbitalaire

L'hamiltonien électronique n'est encore solvable que pour les systèmes hydrogénoïdes, c'est-à-dire ne possédant qu'un électron. Pour résoudre des systèmes possédant n électrons, nous allons transformer l'équation de Schrödinger électronique en un

système d'équations monoélectroniques en considérant un modèle de particules indépendantes. Pour cela, l'électron est caractérisé par une fonction d'onde "spin-orbitale" $\chi_i(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i)$, avec \vec{r}_i la position de l'électron i , et ω_i une variable de spin. La fonction d'onde électronique Φ devient le produit de Hartree[3] :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \chi_1(\vec{r}_1, \vec{\omega}_1) \cdot \chi_2(\vec{r}_2, \vec{\omega}_2) \cdot \dots \cdot \chi_n(\vec{r}_n, \vec{\omega}_n)$$

Toutefois il faut adapter cette fonction pour qu'elle respecte le principe d'antisymétrie de Pauli[4]. En effet, pour être acceptable physiquement, il faut que les électrons soient indiscernables, ce qui entraîne pour l'échange de deux électrons que :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = -\Phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

Ainsi Slater propose d'écrire la fonction d'onde comme un déterminant des n spin-orbitales :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1, \vec{\omega}_1) & \chi_2(\vec{r}_1, \vec{\omega}_1) & \cdots & \chi_n(\vec{r}_1, \vec{\omega}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2, \vec{\omega}_2) & \chi_2(\vec{r}_2, \vec{\omega}_2) & \cdots & \chi_n(\vec{r}_2, \vec{\omega}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_n, \vec{\omega}_n) & \chi_2(\vec{r}_n, \vec{\omega}_n) & \cdots & \chi_n(\vec{r}_n, \vec{\omega}_n) \end{vmatrix}$$

Ce déterminant est le déterminant de Slater[5]. La permutation de deux lignes ou deux colonnes entraîne un changement de signe du déterminant ce qui respecte le principe d'antisymétrie de Pauli. Comme la fonction d'onde est orthonormée, le terme $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ assure cette normalisation. Dans le déterminant de Slater, deux électrons ne peuvent pas être de même spin dans la même orbitale, donc une partie des interactions électroniques est prise en compte.

1.2 Calculs ab-initio, La méthode Hartree-Fock

La fonction d'onde qui décrit le système fondamental est celle qui minimise l'énergie E du système. En connaissant la forme de la fonction d'onde (déterminant de Slater), il faut déterminer les fonctions d'ondes "spin-orbitales". Pour cela, la méthode Hartree-Fock[6] propose une méthode variationnelle qui permet d'approcher l'énergie du système par la recherche des "spin-orbitales" les plus proches du système réel selon un principe variationnel.

1.2.1 Principe variationnel

Comme l'équation de Schrödinger n'est pas solvable, le principe variationnel[7] permet de trouver une solution approchée. Ce principe est valable si l'on admet que quelque

soit la fonction d'onde choisie ψ_i , l'énergie associée E_i sera toujours supérieure à l'énergie exacte E_0 associée à la fonction d'onde exacte du système ψ_0 :

$$\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = E_i \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$$

En appliquant ce principe dans l'équation de Schrödinger électronique et en supposant que la solution de cette équation peut être construite comme un déterminant de Slater, on peut montrer que pour tout électron $i = 1, \dots, n$, les spin-orbitales doivent vérifier :

$$\hat{f}_i \chi_a(\vec{r}_i, \omega_i) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{r}_i, \omega_i)$$

\hat{f}_i est appelé opérateur de Fock associé à l'électron i :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

L'opérateur \hat{J} est appelé opérateur coulombien :

$$\hat{J}_j(\vec{r}_1) = \int \chi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int |\chi_j(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

L'opérateur \hat{K} vient corriger le terme de répulsion coulombienne en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde, et se définit par son action sur la spin-orbitale $\chi_i(\vec{r}_i)$, c'est le terme d'échange :

$$\hat{K}_j(\vec{r}_1) \chi_i(\vec{r}_1) = \int \chi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \chi_j(\vec{r}_1)$$

La méthode Hartree-Fock porte le problème à un système d'équations monoélectroniques dont la résolution fournit un ensemble de M spin-orbitales moléculaires $\chi_a(\vec{r}_i, \omega_i)$ associées à leur énergie orbitale ε_a . Afin de décrire le système dans l'état fondamental, le remplissage des spin-orbitales par les électrons se fait par énergie orbitale croissante : les n premières spin-orbitales sont appelées occupées tandis que les $M - n$ suivantes sont appelées vacantes. La fonction d'onde du système dans l'état fondamental Φ_{HF} peut être construit comme le déterminant de Slater des n spin-orbitales moléculaires occupées.

Dans le cas d'un système couches fermées, donc avec tous les électrons appariés, il est possible d'éliminer la variable de spin ; l'équation Hartree-Fock devient :

$$\hat{f}_i \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i)$$

où φ_i sont des orbitales moléculaires ne dépendant plus que de la position des électrons.

1.2.2 Approximation LCAO

L'approximation LCAO[8] nous amène à considérer que chaque électron garde partiellement son identité. Ainsi chaque orbitale φ_a est décrite comme une combinaison linéaire de K orbitales atomiques :

$$\varphi_a(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i)$$

Chaque ϕ_{μ} correspond à une orbitale atomique, solution de l'équation de Schrödinger pour un atome donné, et qui est centrée sur cet atome. Ici nous pouvons constater que pour être parfaite, l'approximation LCAO devrait avoir pour chaque ϕ_{μ} , K qui tendrait vers l'infini. La précision de cet approximation dépendra donc en partie du nombre K d'orbitales prises en compte dans le modèle. Un autre facteur dans la qualité de l'approximation est le type de base choisi pour décrire les orbitales atomiques.

L'équation Hartree-Fock devient :

$$\hat{f}_i(\vec{r}_i) \sum_{\mu=1}^K c_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^K c_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i)$$

Roothan[9] et Hall[10] proposent alors une méthode pour résoudre cette équation. Ils définissent les équations de Roothan-Hall :

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad \text{ou plus simplement} \quad FC = SC\varepsilon$$

avec :

- C la matrice des coefficients :

$$C = \{c_{\mu a}\}$$

- ε la matrice des énergies. Les éléments diagonaux sont les énergies orbitales, et les éléments hors-diagonaux sont nuls.

- F la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale :

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \hat{f}_i \phi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad \text{avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, K$$

- S la matrice de recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad \text{avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, K$$

L'équation de Roothan-Hall se résout de manière itérative à partir d'un jeu de coefficients d'essai. A chaque itération x , l'énergie du système E_x est calculée et un

nouveau jeu d'orbitales (meilleur) est obtenu (le premier jeu d'orbitales est obtenu avec un niveau de calcul inférieur tel que Hückel). Si le critère de convergence τ n'est pas atteint, une nouvelle itération commence. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence est atteint. Ce critère est défini au mieux de tel sorte que $E_x - E_{x-1} \xrightarrow{\infty} 0$. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour Self Consistent Field (méthode du champ auto-cohérent).

1.2.3 Base atomique

Afin de mettre en oeuvre le modèle LCAO, il est nécessaire d'approcher les orbitales atomiques réelles par des fonctions mathématiques, ce sont les fonctions de base. Deux types de fonctions sont principalement employés : les orbitales de Slater [11](STO) et les orbitales gaussiennes[12](GTO).

Les orbitales de Slater, inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes, sont définies par :

$$s_{n,l,m}(\vec{r}) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

n, l, m sont respectivement les nombres quantiques principal, orbitalaire et magnétique. N est une constante de normalisation et ζ est le coefficient de l'orbitale (il dépend de l'atome et est déterminé de façon empirique ou peut-être optimisé). r, θ, φ sont les coordonnées sphériques de l'électron par rapport au noyau. Y_{lm} sont les harmoniques sphériques. Elles sont caractérisées par une dérivée discontinue à l'origine comme les orbitales atomiques réelles. Toutefois, la résolution des équations avec ce type d'orbitale ne peut se faire que de façon numérique ce qui entraîne des imprécisions et un coût du calcul important. Pour simplifier les calculs, les orbitales gaussiennes sont utilisées. Les fonctions de Slater décrivent mieux le comportement des orbitales moléculaires que les fonctions gaussiennes. Mais les fonctions gaussiennes ont une meilleure capacité numérique car le produit de deux fonctions gaussiennes centrées en deux points différents est une nouvelle fonction gaussienne centrée en un nouveau point.

Les orbitales gaussiennes sont définies par :

$$g_{n,l,m}(\vec{r}, \alpha) = N x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$$

avec α une constante qui spécifie la taille ou extension spatiale de la fonction. Les fonctions gaussiennes sont moins précises que les fonctions de Slater. En effet, au voisinage du noyau, la dérivée est nulle et elles décroissent plus vite que les orbitales réelles ou de Slater. Ainsi, la région de valence est mal représentée. Pour pallier ce défaut, nous utilisons des gaussiennes contractées ϕ^{GC} qui sont des combinaisons linéaires de P primitives gaussiennes. ϕ^{GC} s'exprime :

$$\phi_{n,l,m}^{GC}(\vec{r}') = \sum_{p=1}^P d_p g_{n,l,m}(\vec{r}', \alpha_p)$$

Les coefficients d_p et α_p sont optimisés de façon à se rapprocher au mieux d'une orbitale de Slater. Une orbitale peut être décrite par une seule fonction de base, dans ce cas elle est dite minimale. ($P=1$). Une orbitale peut-être mieux décrite par deux fonctions de base (double- ζ), voire trois (triple- ζ). Plus la base est grande et complète, plus la description est bonne. A ces fonctions de base, nous pouvons ajouter des fonctions de polarisation pour accroître la flexibilité de la base en autorisant les charges électroniques à se délocaliser. Elles correspondent à un nombre quantique de moment angulaire supérieur. Par exemple pour le carbone, cela correspondrait à l'ajout d'une fonction de type d . Enfin, il est possible d'ajouter des orbitales présentant des exposants α_p faibles qui diminuent progressivement avec le rayon, donc très étendues spatialement. Ce sont les orbitales dites diffuses.

Dans ce travail de thèse, nous utiliserons pour les atomes légers une base de Pople, 6-31G** [13]. Ainsi, la base d'orbitale atomique de coeur est traitée avec six gaussiennes primitives. Les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions, donc la base est double zéta. Une première fonction est la combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes, et une seconde est décrite par une fonction gaussienne. Enfin les deux étoiles signifient que nous rajoutons deux fonctions de polarisation. La première étoile signifie qu'un jeu de fonctions de type d (6 fonctions) est ajouté pour les atomes autre que H et He, la deuxième étoile signifie l'ajout de fonctions de type p (trois fonctions) pour les atomes H et He.

1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes utilisant la DFT sont les plus répandues actuellement. Les raisons de ce succès sont une bonne précision, un effort calculatoire modéré, la possibilité de traiter de nombreux atomes. La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé en 1927 par Thomas[14] et Fermi[15], selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique.

1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Deux théorèmes sont à la base de l'utilisation de la DFT en chimie, ils ont été introduit en 1964 par Hohenberg et Kohn[16].

- Premier théorème : *“toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur (V_{ext}) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ”*

Hohenberg et Kohn ont repris la théorie développée par Fermi et démontré qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'énergie d'un système E et sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. C'est-à-dire qu'à une densité électronique $\rho(\vec{r})$ est associée un unique potentiel \hat{V}_{NE} . Or \hat{V}_{NE} détermine \mathcal{H} , ainsi si on connaît $\rho(\vec{r})$ on connaît \mathcal{H} et donc l'état fondamental du système et toutes ses propriétés. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité : $E = F[\rho(\vec{r})]$.

- Deuxième théorème : *“Il existe une fonctionnelle universelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe. Pour chaque potentiel externe particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental”*

Dans ce second théorème, Hohenberg et Kohn ont établi le principe variationnel pour l'énergie, en montrant que la densité électronique du système à l'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle, c'est-à-dire que $(\frac{\delta F}{\delta \rho})_{\rho=\rho_0} = 0$. Ainsi nous avons $E_0 \leq E(\rho(\vec{r}))$ quelque soit ρ . L'énergie peut s'écrire :

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

d'où :

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho} \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \min_{\rho} \left[\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \end{aligned}$$

Ainsi l'énergie E s'exprime par rapport au potentiel externe et à une fonctionnelle de la densité $F[\rho]$ telle que :

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

Toutefois pour obtenir E , cette équation impose le calcul de Ψ . De plus le calcul de l'énergie cinétique \hat{T} pour un système de N électrons en interaction n'est pas possible de façon analytique. Walter Kohn et Lu Sham ont alors proposé une méthode pour résoudre le problème.

1.3.2 Méthodologie Kohn-Sham

C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham[17] proposent de ramener le problème à un système d'équations monoélectroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Il faut se placer dans l'hypothèse d'un système d'électrons sans interaction évoluant dans un potentiel effectif V_s . Ce système possède la même

densité électronique $\rho(\vec{r})$ que le système réel. La fonction d'onde du système peut alors être construite comme un déterminant de Slater Φ_{KS} de n orbitales monoélectroniques φ_i . La densité s'exprime alors :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\varphi_i(\vec{r})|^2$$

Son énergie cinétique vaut alors :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

Avec $\tilde{E}_{XC}[\rho] = E_{XC}[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho]$, l'énergie du système réel peut s'exprimer dans tout l'espace :

$$E = T_s[\rho] + \int v_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + \tilde{E}_{XC}[\rho]$$

Souvent $T[\rho] - T_s[\rho]$ est négligeable et $\tilde{E}_{XC}[\rho]$ est assimilée à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$. Cette équation peut alors être transformée en un système d'équation sur les orbitales monoélectroniques φ_i :

$$f^{KS}[\rho]\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r})$$

L'opérateur f^{KS} s'exprime en fonction de la densité électronique ρ (calculée à partir des orbitales φ_i). Comme pour Hartree-Fock, on réalise un processus itératif : -à partir d'un jeu d'orbitales initial φ_i , f^{KS} est construit. Avec les fonctions propres obtenues de l'opérateur, un nouveau f^{KS} est construit. Ce processus est réitéré jusqu'au critère de convergence choisi.

Les orbitales obtenues sont dites "orbitales de Kohn-Sham". Il ne faut pas oublier que ce sont des orbitales d'un système fictif. Cependant, elles sont souvent très proches des orbitales Hartree-Fock et donc peuvent parfois être utilisées pour des études quantitatives.

1.3.3 Différents types de fonctionnelles

La principale difficulté de la DFT est d'estimer l'énergie d'échange corrélation $E_{XC}[\rho]$. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

- Approximation locale de la densité (LDA)

C'est le modèle le plus simple. Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante. L'énergie d'échange s'exprime selon l'équation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}$$

avec $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ qui se décompose en la somme de deux termes : $E_X[\rho(\vec{r})]$ une fonctionnelle d'échange et $E_C[\rho(\vec{r})]$ une fonctionnelle de corrélation. L'énergie de corrélation est calculée numériquement et l'énergie d'échange est donnée par la formule de Dirac :

$$E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}}$$

Ces fonctionnelles fonctionnent bien dans les solides comme pour le sodium. Dans les systèmes inhomogènes, comme dans les systèmes moléculaires, ce modèle est insuffisant.

– Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer le modèle LDA, un gradient de la densité électronique $\nabla\rho$ est pris en compte dans l'énergie d'échange qui s'exprime alors :

$$E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] - \int F^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

F^{GGA} contient des paramètres ajustés de façon empirique, notamment sur des résultats expérimentaux sur la série des gaz nobles. Deux fonctionnelles GGA largement utilisées sont celles développées par Becke[18] en 1988 (B88) et celle de Perdew et Wang de 1991 (PW91).

Des fonctionnelles d'échange et des fonctionnelles de corrélation peuvent être associées, par exemple BP86[19, 18] avec la partie échange de Becke dans sa forme de 1988 et la corrélation de Perdew dans sa forme de 1986 ou BLYP[18, 20] avec la partie échange de Becke de 1988 et la corrélation de Lee-Yang-Parr.

– fonctionnelles hybrides

Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock. Par exemple pour les fonctionnelles *B3LYP* et *B3PW91*, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{hybride} = a E_x^{HF} + (1 - a) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c E_c^{GGA}$$

Nous pouvons voir le terme d'échange Hartree-Fock, E_x^{HF} . Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [21].

1.4 Les pseudopotentiels atomiques

Les molécules étudiées dans nos complexes possèdent un grand nombre d'atomes, donc d'électrons. Ainsi les bases d'orbitales sont très grandes ce qui entraîne un temps de calcul important. C'est pourquoi nous utilisons des pseudopotentiels atomiques. Le

point de départ est la constatation que seules les orbitales de valence vont déterminer les propriétés et la réactivité chimique de l'atome, et que les électrons de coeur sont inertes chimiquement. Ainsi, les électrons de coeur sont simulés par un potentiel qui doit reproduire les interactions du noyau et des électrons de coeur avec les électrons de valence. De plus, les équations décrites précédemment sont non-relativistes. Pourtant, à partir du potassium, l'effet relativiste n'est pas négligeable et peut avoir une contribution de 8 à 10% sur l'énergie. Cet effet est induit par les électrons de coeur qui face à un noyau massif peuvent atteindre des vitesses de l'ordre de la lumière, d'où un effet relativiste. Comme cet effet est dû aux électrons de coeur, il peut être inclus dans le pseudopotentiel atomique[22, 23, 24, 25, 26]. Ainsi la précision de la méthode utilisée est fortement améliorée en prenant en compte ces effets dans des pseudopotentiels. En résumé, les avantages des pseudopotentiels sont : la réduction du nombre d'électrons dans les calculs, d'où une réduction du nombre de fonctions de base impliquant un allègement du calcul, et une amélioration de la précision grâce à la prise en compte des effets relativistes.

Pour un système possédant n électrons avec n_c électrons de coeur, et n_v électrons de valence, l'hamiltonien de l'atome peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \underset{\text{coeur}}{\hat{H}_c} + \underset{\text{valence}}{\hat{H}_v} + \underset{\text{coeur} - \text{valence}}{\hat{H}_{cv}}$$

Comme on ne traite que les électrons de valence, on introduit $\hat{H}_{mod} = \hat{H}_c + \hat{H}_{cv}$. Cette approximation est appelée "coeur gelé". Deux méthodes principales s'opposent sur le traitement du terme coeur-valence. Les potentiels modèles reproduisent le coeur tandis que les pseudopotentiels modélisent l'effet du coeur sur les électrons de valence. Dans tous les cas, le modèle doit être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir l'utiliser dans des environnements chimiques différents.

Pour obtenir un pseudopotentiel, il faut remplacer les orbitales de valence réelles, obtenues lors d'un calcul relativiste tous électrons, par des pseudo-orbitales et un potentiel effectif d'interaction coeur-électrons. Ces pseudopotentiels sont appelés RECP (relativistic effective core potential).

Chapitre 2

Outils d'analyse

2.1 Thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques sont accessibles à partir du calcul de fréquence. Elles sont calculées à l'aide du formalisme de la thermodynamique statistique [27]. Pour chaque point stationnaire de la surface d'énergie potentielle (minimum ou point selle d'ordre 1) et dans l'approximation des gaz parfaits, la fonction de partition moléculaire $q(V, T)$ peut être calculée comme le produit des différentes contributions : électronique, vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle : $q(V, T) = q_{trans} \cdot q_{elect} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib}$.

La contribution translationnelle q_{trans} :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

Nous pouvons noter que le seul paramètre moléculaire est la masse M . Le volume V n'est pas connu. Toutefois, nous sommes dans l'approximation des gaz parfaits, donc nous avons $PV = nRT = \left(\frac{n}{N}\right)NkT$, nous obtenons $V = \frac{kT}{P}$.

La contribution électronique q_{elect} :

$$q_{elect} = \sum_{i=0}^{\infty} \omega_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

Avec ω_i la dégénérescence électronique et ϵ_i l'énergie du niveau i . Dans la plupart des systèmes moléculaires, la différence d'énergie entre le niveau fondamental et les niveaux excités est très large par rapport à kT , et le niveau fondamental est placé à zéro, donc nous nous placerons dans l'approximation :

$$q_{elect} = \omega_0$$

La contribution rotationnelle q_{rot} : Dans le cas d'une molécule polyatomique :

$$q_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{3/2}}{(\theta_{r,x}\theta_{r,y}\theta_{r,z})^{1/2}} \right)$$

avec $\theta_x = h^2/8\pi^2 I_x k$, ou I_x est le moment d'inertie autour de l'axe x .

La contribution vibrationnelle q_{vib} :

$$q_{vib}(V, T) = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-h\nu_k/k_B T}}$$

Avec ν_k la fréquence du mode de vibration K .

Les $3n - 6$ modes de vibration sont considérés (pour les états de transitions la fréquence imaginaire est ignorée). Cette relation est écrite si l'on considère le premier niveau de vibration comme le zéro de l'énergie. Sinon il faut rajouter au numérateur l'énergie de correction de l'énergie du premier état vibrationnel : $e^{-h\nu_k/k_B 2T}$.

Enthalpie, entropie et enthalpie libre standard : Maintenant que $q(V, T)$ est connue, il est possible d'évaluer l'enthalpie et l'entropie dans les conditions standards tel que :

$$H^0(T) = E(0K) + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(q(V, T))}{\partial T} \right)_V + k_B T$$

$$S^0(T) = R(1 + \ln(q(V, T))) + T \left(\frac{\partial \ln(q(V, T))}{\partial T} \right)_V$$

Enfin l'enthalpie libre standard, ou énergie libre de Gibbs est ensuite déduite d'après la relation :

$$G^0(T) = H^0(T) - TS^0(T)$$

2.2 Etude de la densité

Les propriétés physico-chimiques d'un système sont définies par les électrons des atomes, et plus généralement par la densité électronique du système. C'est pourquoi il existe plusieurs outils permettant de naviguer dans cette densité pour extraire les différentes interactions présentes entre les atomes. Du découpage de la densité, nous pouvons retrouver les charges électroniques des atomes et déterminer les caractéristiques d'une interaction entre deux atomes. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé deux méthodes fondamentalement différentes dans leurs constructions, mais qui étudient toutes deux la densité : la NBO (natural bond orbital) et l'AIM (atoms in molecules).

2.2.1 Orbitale naturelle de liaison (natural bond orbital) NBO

L'idée originale de la NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis [28]. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de coeur (CR), des doublets non-liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides. Le processus pour construire ces orbitales est complexe, nous n'en donnerons qu'un aperçu. Le site du programme NBO 5 possède une section détaillée de la construction de la NBO [29]. Le processus NBO commence par l'identification des orbitales naturelles atomiques (NAO).

Orbitales naturelles atomiques (NAO) La matrice densité P peut être scindée en plusieurs blocs (matrice ci-dessous). Les blocs diagonaux de type P_I sont construits exclusivement à partir d'orbitales ϕ_μ et ϕ_ν d'un même atome I . Les blocs extra-diagonaux de type P_{IJ} contiennent les termes $P_{\mu\nu}$ avec ϕ_μ d'un atome I et ϕ_ν d'un atome J .

$$P = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} & \cdots & P_{AN} \\ P_{BA} & P_B & \cdots & P_{BN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{NA} & P_{NB} & \cdots & P_N \end{bmatrix}$$

La diagonalisation d'un bloc P_I permet l'obtention d'un jeu de vecteurs propres $\gamma_\mu^I(\vec{r})$ associé aux valeurs propres n_μ^I . Nous obtenons alors les orbitales naturelles atomiques (NAO) de l'atome I qui sont les vecteurs propres $\gamma_\mu^I(\vec{r})$, et leurs occupations qui correspondent aux valeurs propres n_μ^I [30]. Nous obtenons un jeu d'orbitales naturelles atomiques pour tous les atomes qui sont classés par ordre croissant d'occupation pour les sous-couches remplies dans l'atome isolé. Les orbitales restantes (non occupées) sont dites orbitales virtuelles.

Analyse de la population naturelle (NPA) et charge naturelle : Les électrons sont répartis sur les orbitales naturelles atomiques. Ainsi il est maintenant facile de calculer la population associée à chaque atome en faisant la somme de l'occupation de chaque orbitale, c'est la population naturelle NPA $\rho_A^{(NPA)}$ [31] :

$$\rho_I^{(NPA)} = \sum_{\mu} n_{\mu}^I$$

Cette population naturelle conduit aisément à la charge naturelle Q_I de chaque atome I :

$$Q_I = Z_A - \rho_I^{(NPA)}$$

L'analyse de population naturelle est très fiable. En effet contrairement à la population de Mulliken, la NBO n'est pas dépendante de la base atomique du calcul car elle se construit sa propre base (NAO). Ainsi la NPA satisfait automatiquement le principe de Pauli, chaque orbitale occupée étant forcément positive et ayant au maximum deux électrons ($0 \leq n_\mu^I \leq 2$). Elle permet une description correcte de la répartition des charges dans les complexes organométalliques [31].

Orbitales naturelles de liaison (NBO) : En fonction de l'occupation des NAO ($\simeq 0, 1, 2$), elles sont classées en analogie avec le schéma de Lewis [32] selon :

- les NAO doublement occupées correspondent à des paires libres sur l'atome
- les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes
- Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes

Considérons un bloc de la matrice densité $P^{(AB)}$ formé des quatre blocs P_A , P_{AB} , P_{BA} et P_B des atomes A et B :

$$P^{(AB)} = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B \end{bmatrix}$$

La diagonalisation de ce bloc permet l'obtention d'un nouveau jeu d'orbitales propres $\gamma_\mu^{(AB)}(\vec{r})$ construites à partir des orbitales atomiques naturelles de A et de B . Les orbitales atomiques obtenues doublement occupées peuvent être soit des paires libres de A ou de B , soit des liaisons $A - B$ ou encore un mélange des deux. Pour les distinguer et isoler les orbitales naturelles doublement occupées associées aux liaisons covalentes, une nouvelle matrice densité $\tilde{P}^{(AB)}$ est définie :

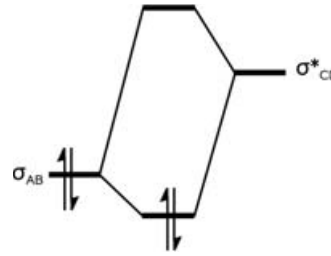
$$\tilde{P}^{(AB)} = \begin{bmatrix} P_A - \sum n_\mu^A |\gamma_\mu^A(\vec{r})\rangle \langle \gamma_\mu^A(\vec{r})| & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B - \sum n_\mu^B |\gamma_\mu^B(\vec{r})\rangle \langle \gamma_\mu^B(\vec{r})| \end{bmatrix}$$

Cette procédure permet d'accéder à une description des liaisons covalentes en accord avec le schéma de Lewis. Ainsi à partir de la fonction d'onde du système, donc de sa densité électronique, il est possible de construire des orbitales naturelles de liaison (NBO) correspondant à des doublets électroniques localisés sur les atomes et à des liaisons covalentes construites sur la base d'orbitales atomiques naturelles.

Perturbation au second ordre : La construction des NBO permet de déterminer une énergie E_{Lewis} de la fonction d'onde. La différence entre $E - E_{Lewis}$ permet d'évaluer la qualité du schéma de Lewis proposé. Une analyse perturbative des interactions donneur-accepteur, appelée "analyse perturbative au second-ordre" est effectuée entre les NBO occupées et vacantes [33]. Elle traduit l'interaction donneur-accepteur. Elle

mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO occupée et d'une NBO vacante :

$$\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} = -2 \frac{\langle \sigma_{AB} | P | \sigma_{CD}^* \rangle}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}}$$



Il est à noter que la méthode NBO n'étant pas adaptée au traitement des lanthanides par un pseudopotentiel "grand coeur", dans cette thèse les analyses de liaison ont été effectuées selon la technique proposée par Brady et coll. [34], qui consiste à remplacer formellement le lanthanide considéré par un atome de lanthane.

2.2.2 "Atoms in molécules" (AIM)

Fondement : La théorie AIM a été développée par le professeur Bader [35, 36]. Elle se base sur l'étude de la topologie de la densité électronique. Cette densité peut être issue d'un calcul de mécanique quantique, mais aussi de manière expérimentale. La densité électronique décrit la répartition des électrons dans l'espace. Comme une surface d'énergie potentielle, la densité électronique décrit des maximums, des minimums et des points selles. Par exemple, un noyau est un attracteur électronique, donc un maximum de la densité sera "toujours" localisé sur le noyau. Ainsi la théorie AIM va permettre de localiser des points critiques de la densité correspondant à une particularité topologique. La particularité de la théorie AIM est donc de définir une liaison par rapport à la densité électronique, et non pas sur des considérations orbitales ou géométriques.

Quatre particularités topologiques sont identifiées et correspondent à un point critique :

- NCP (nuclei critical point) : point critique de noyau.
- BCP (bond critical point) : point critique de liaison.
- RCP (ring critical point) : point critique de cycle.
- CCP (cage critical point) : point critique de cage.

Pour accéder à ces points critiques, il faut parcourir la densité afin de découper la densité en bassins atomiques.

Gradient de la densité et Bassin atomique : Pour parcourir la densité électronique, il faut déterminer la carte du gradient de la densité électronique. Pour cela partons d'un point de l'espace. En ce point le gradient est calculé et un "pas" selon la

trajectoire vers la densité croissante est suivi par un processus itératif. A chaque “pas” le calcul du gradient est réalisé. En recommençant ce processus avec un choix judicieux de différents points de l'espace, nous pouvons tracer les trajectoires du gradient vers tous les points critiques. Tous les noyaux sont des attracteurs du gradient, ils sont donc tous des maximums locaux de la densité. A ce stade tous les noyaux sont localisés, et nous pouvons noter que la position des atomes n'a été déterminée que grâce à la densité électronique (AIM n'utilise pas les coordonnées de la molécule). Toutes les trajectoires du gradient convergent vers les noyaux, ainsi des bassins atomiques apparaissent dans le dessin du gradient, délimités par un flux de gradient nul. L'atome dans la molécule est représenté par la surface délimitée par le bassin atomique. Le gradient de la densité est alors nul dans le bassin atomique, aucune trajectoire ne sort du bassin. Un certain nombre de propriétés de l'atome peut-être extrait par l'intégration de la fonction d'ondes dans l'espace définie par le bassin atomique (charge, ordre de liaison).

Les points critiques : Tous les points critiques possèdent un gradient de la densité électronique nul, $\nabla\rho = 0$. Pour déterminer la nature du point critique, le laplacien ($\nabla^2\rho$) est calculé. Lorsque $\nabla^2\rho$ est négatif selon les trois directions de l'espace, nous avons un NCP qui correspond aux noyaux. un BCP possède une composante de $\nabla^2\rho$ positive dans une direction de l'espace, et deux négatives. Un RCP à $\nabla^2\rho$ négatif dans une direction et positif dans deux directions, et un CCP possède $\nabla^2\rho$ positif dans les trois directions de l'espace. Ces points critiques possèdent une notation de type (x, y) , ou x indique le nombre de directions pour lesquelles $\nabla\rho$ est nul ($x = 3$ pour les points critiques), et y est la somme des signes du laplacien dans les trois directions de l'espace. Ainsi les points critiques sont notés :

NCP	(3, -3)
BCP	(3, -1)
RCP	(3, +1)
CCP	(3, +3)

La localisation des points critiques est facile pour les NCP car toutes les trajectoires de gradient convergent vers les noyaux. Pour localiser les BCP, les algorithmes supposent que le point critique se situe proche du point médian des deux atomes. Pour les RCP et CCP, la localisation est plus difficile. Enfin pour vérifier que nous avons localisé tout les points critiques, il faut que les nombres N de chaque type de point critique vérifient la relation de Poincaré-Hopf :

$$N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = 1$$

Enfin, la valeur du laplacien aux points critiques de liaison permet de déterminer la nature de la liaison chimique. Un laplacien positif avec une faible densité de charge

caractérise une liaison ionique ou hydrogène ou de van der Waals, un laplacien négatif plus une grande densité de charge caractérise une liaison covalente et un laplacien positif mais avec une densité de charge relativement faible définit une liaison métallique.

Deuxième partie

Les ligands ambiphiles : interaction métal→acide de Lewis

Chapitre 3

Ligand ambiphile

3.1 Introduction

Le cadre dans lequel se situe ce travail est celui de la compréhension des interactions faibles dont l'intérêt ne fait que grandir. Ces travaux sont le résultat d'une étude conjointe entre expérimentateurs et théoriciens, dans laquelle les expérimentateurs proposent de nouveaux composés et la théorie permet de guider et de comprendre les interactions mises en jeu. Cela est valable aussi bien en catalyse qu'en synthèse. Dans notre cas, les expérimentateurs de l'équipe de Didier Bourissou du laboratoire LHFA à Toulouse ont mis au point des nouveaux ligands de type ambiphile avec un phosphore agissant comme une base de Lewis, et dans un premier temps, un atome de bore comme acide de Lewis. Le complexe formé par la coordination de ce ligand autour d'un atome d'or présente une interaction or-bore inédite[37] pressentie par des indices expérimentaux tels que la RMN du proton et du bore ainsi que par les paramètres géométriques comme la pyramidalisation de l'atome de bore. Une question est apparue : l'or de ce complexe est-il oxydé, réduit ? En effet le bore en tant que ligand Z est au centre d'un débat entre Hill[38] et Parkin [39, 40]. L'atome de bore possède une lacune électronique capable d'accepter 2 électrons, on parle alors de ligand Z. Ainsi l'interaction or-bore induit intuitivement la mise en commun de deux électrons, donc le métal passerait d'un état d^n à une configuration d^{n-2} . L'interaction avec les ligands Z reste cependant un sujet de controverse. En effet, pour Parkin l'or s'oxyde lors de la coordination d'un ligand Z, alors que pour Hill le métal conserve son degré d'oxydation. Nos complexes sont des métalloboranes qui s'inscrivent dans cette polémique. Toutefois les arguments des deux parties s'appuient principalement sur une étude qualitative des orbitales moléculaires et géométriques. La connaissance de la liaison métal-bore est faible, ainsi nous avons souhaité approfondir cette connaissance grâce à une combinaison d'outils théoriques. La théorie peut apporter une vision électronique de cette interaction, elle peut tenter de la quantifier.

Par la suite, l'équipe de Didier Bourissou a fait évoluer le complexe par une variation du ligand (triphosphine)[41], une variation de métaux du groupe X et XI[42], ainsi que par la variation de l'acide de Lewis du groupe XIII[43, 44]. Nous avons alors un large éventail de complexes permettant de comprendre l'influence des différents paramètres. La synthèse de ces complexes a été suivie et/ou précédée par les études théoriques. Ainsi le travail effectué par l'équipe d'expérimentateurs et par l'équipe théorique est très fortement complémentaire.

Enfin, ces systèmes contiennent majoritairement plus de 70 atomes, dont des atomes lourds. De plus la théorie doit être réactive pour suivre, et même précéder les expérimentateurs. Ainsi la théorie de la fonctionnelle de la densité est l'outil adéquat pour ce type d'étude. Pourtant cette étude porte sur des interactions faibles et la DFT n'est pas reconnue pour sa précision sur les interactions faibles. Ainsi nous utiliserons une combinaison de plusieurs méthodes afin d'explorer l'interaction $or \rightarrow$ acide de Lewis.

3.2 Les acides de Lewis, le ligand Z

Le modèle de Lewis date de 1916 [28]. Les liaisons selon ce modèle sont de 2 types. La liaison covalente est définie comme la mise en commun d'un électron de chaque atome qui forme un doublet d'électrons. La liaison C-C est un exemple parfait. L'autre liaison est nommée liaison de coordination, ou liaison covalente dative. La différence avec la liaison covalente provient du fait qu'un atome met en commun un de ses doublets électroniques. Par exemple dans la réaction $BF_3 + F^-$ le fluor apporte deux électrons pour former BF_4^- . Dans ce cas, l'atome de bore est accepteur d'électrons et sera appelé acide de Lewis, et le fluor est électron-donneur sera une base de Lewis. Ainsi, un acide de Lewis possède une orbitale atomique vacante accessible en énergie capable d'accepter un doublet d'électrons.

Ainsi les atomes du groupe XIII de la classification sont des candidats idéaux pour former des molécules acides au sens de Lewis. En effet, ils possèdent une configuration des électrons de valence de type $[X]ns^2np^1$. Ainsi, lorsqu'un de ces atomes est tri-coordonné, les orbitales de valences s'hybrident sp^2 formant une molécule de géométrie trigonale plane. Une orbitale np vacante se retrouve perpendiculaire au plan trigonal. Cette orbitale est alors capable d'accueillir un doublet d'électrons venant d'une base de Lewis. Lors de cette interaction, l'atome du groupe XIII s'hybride sp^3 et se pyramidalise (fig 3.1).

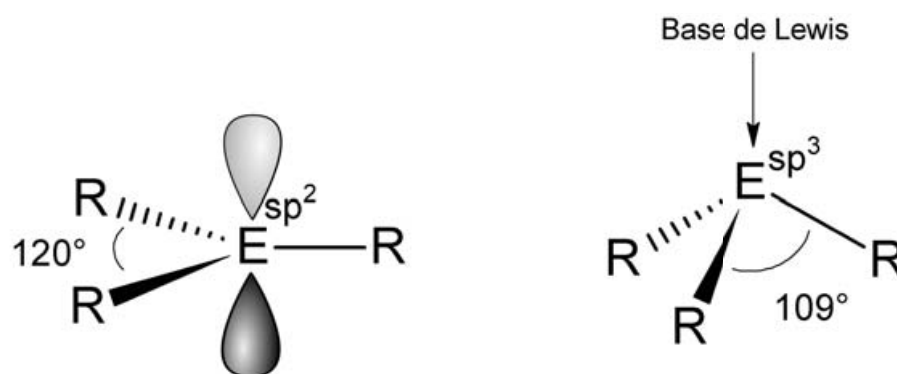


FIG. 3.1: Acide de Lewis du groupe XIII dans les états d'hybridation sp^2 et sp^3

Interaction des acides de Lewis avec les métaux : Les ligands sont généralement classés L ou X : L quand ils sont donneurs de 2 électrons, et X quand ils sont donneurs d'1 électron. Toutefois, une autre catégorie a été postulée en 1967, les ligands Z [45, 46]. Contrairement aux ligands X et L, le ligand Z est un accepteur de 2 électrons (fig 3.2). Les acides de Lewis rentrent dans cette catégorie grâce à leur orbitale p vacante accessible en énergie.

Ainsi pour un ligand Z, le métal met en commun 2 électrons. Intuitivement le métal perd alors les 2 électrons dans la liaison et donc s'oxyde passant d'un degré d'oxydation M^N à M^{N+2} . Pourtant, cela fait débat concernant les métalloboranes dans les complexes de type ambiphile. En effet certains chercheurs ont postulé que le métal d^n restait dans cette configuration et ne passait pas à d^{n-2} , ce qui va à l'encontre des règles classiques du décompte électronique et de l'estimation du degré d'oxydation. Ce débat sera résumé après une présentation des ligands ambiphiles et plus spécifiquement des métalloboranes.

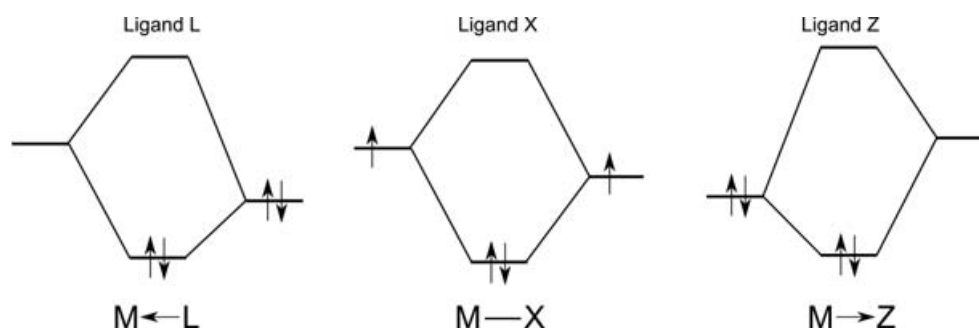


FIG. 3.2: Classification des ligands

3.3 Les métalloboranes

L'atome de bore comme ligand Z en interaction avec un métal est rare. Il est toujours accompagné d'un ligand "scorpionate", possédant une fonction de type X ou L. Ce sont les ligands ambiphiles qui connaissent un intérêt croissant en chimie organométallique. En effet l'existence d'un ligand bore accepteur est discuté depuis les années 60 [46, 45]. En 1979 un premier complexe ayant une interaction métal-ligand Z avec l'aluminium comme acide de Lewis est isolé par Burlitch [47] (fig 3.3, a). Dans ce complexe de fer, un triphényle-alane est coordonné au fer. L'aluminium est pyramidal ($\sum Al=336^\circ$) et la distance Fe-Al (2.5 Å) est proche de la somme des rayons covalents (2.53 Å). La même synthèse avec le triphénylborane[48] n'a pu être caractérisée par diffraction X et il n'y a pas de preuve d'une existence d'interaction Fe->B (fig 3.3, b).

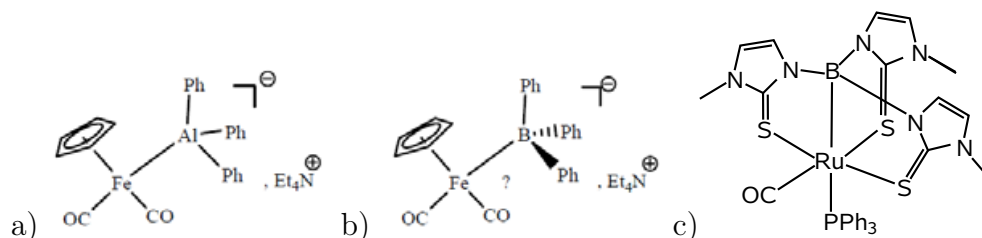


FIG. 3.3: Premier complexe métal*-acide de Lewis

L'utilisation d'un ligand pince possédant à la fois un bore accepteur et trois fonctions méthimazolyle a permis à l'équipe de Hill [49] en 1999 de synthétiser le premier complexe organométallique possédant une interaction métal->bore (fig 3.3, c). Le premier métalloboratrane est un complexe ruthénoboratrane à 18 électrons. Ce complexe caractérisé par diffraction des rayons X montrait un bore pyramidal ($\sum B=325.2^\circ$) et une distance Ru-B de 2.16 Å inférieure à la somme des rayons covalents (2.3 Å). Par la suite, la variation du métal ainsi que du ligand a permis la synthèse de divers complexes. Toutefois, l'utilisation d'un ligand géométriquement contraint et possédant une fonction de type donneur est nécessaire, ce sont les ligands ambiphiles.

3.3.1 Définition d'un ligand ambiphile

Un ligand ambiphile contient au moins un site donneur et un site accepteur qui sont séparés par un espaceur pouvant être de différente nature (fig 3.4). Ces ligands ambiphiles peuvent avoir différents modes de coordination vis-à-vis du centre métallique (fig 3.5). Dans le mode B, le ligand fait un pont entre le métal et un substrat du milieu réactionnel. Dans le mode C, l'acide de Lewis est en interaction avec un ligand X du métal. Enfin, concernant le mode A, les deux fonctions sont coordonnées sur le métal, c'est dans ce cas que l'atome de bore joue le rôle de ligand Z. Dans le cas du bore, pour que cette interaction existe il faut que l'espaceur soit suffisamment court et rigide pour

pouvoir approcher l'acide de Lewis du métal. Les ligands développés peuvent être bi-, tri- ou tétradentates. Le choix et l'utilisation d'une base de Lewis, de l'espaceur et du nombre de bras permettent de contrôler l'approche de l'acide de Lewis.

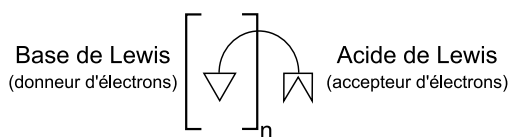


FIG. 3.4: Schéma d'un ligand ambiphile

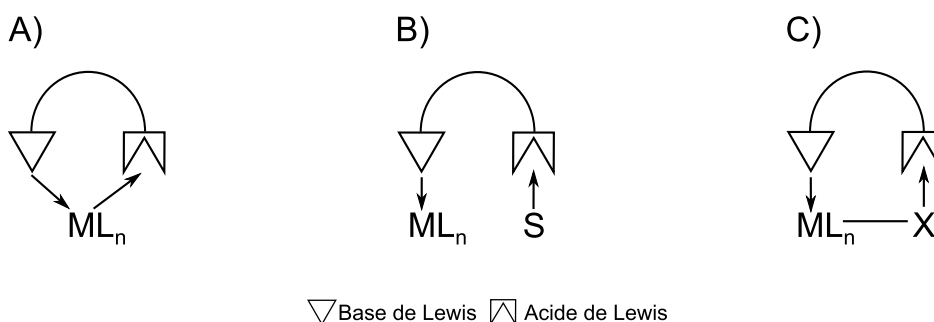


FIG. 3.5: Mode coordination

3.3.2 Métalloboranes, synthèse et évolution

Depuis le premier complexe de Hill[49], de nombreux dérivés de sa molécule ont permis d'obtenir des interactions entre divers métaux de transition et l'atome de bore (Fe, Ru, Os, Rh, Pt, Co, Ni, Pd, Ir, fig 3.6) [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. A l'origine de ces complexes, nous avons le ligand Tm référencé dans la littérature par Reglinski et Spicer[61]. C'est un ligand tétradentate comportant trois bras méthimazole pontés par un hydroborate (B-H). Ce n'est qu'après la coordination et l'activation de la liaison B-H que nous obtenons le métalloborane.

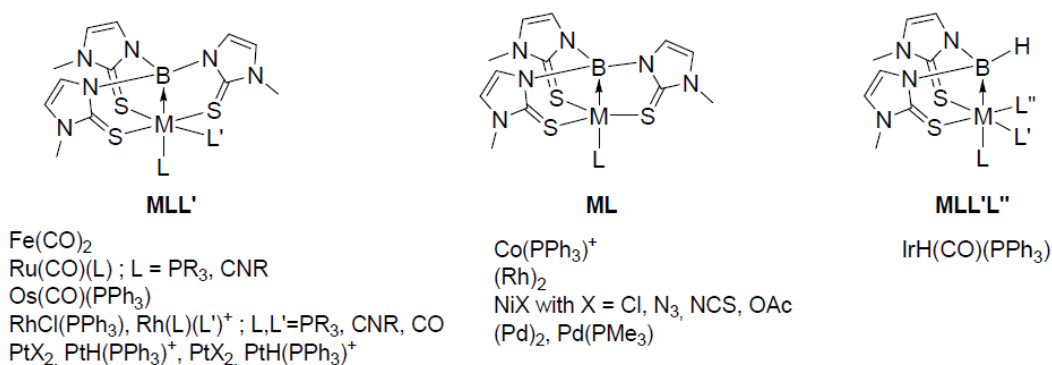


FIG. 3.6: Métalloborane caractérisé par RX

Récemment, S. Bontemps de l'équipe de D. Bourissou du LHFA de Toulouse a développé durant sa thèse un nouveau type de ligand ambiphile permettant une voie de synthèse des complexes métalloboratranes par simple coordination d'un ligand phosphine-borane simplifiant fortement l'obtention de complexe engageant une interaction métal-bore. Il a ainsi isolé les premières interactions métal-bore supportées par des bras phosphines[62, 63, 64]. De plus il a aussi été capable d'obtenir un complexe supportant une interaction métal-bore par un seul bras phosphine (fig 3.7).

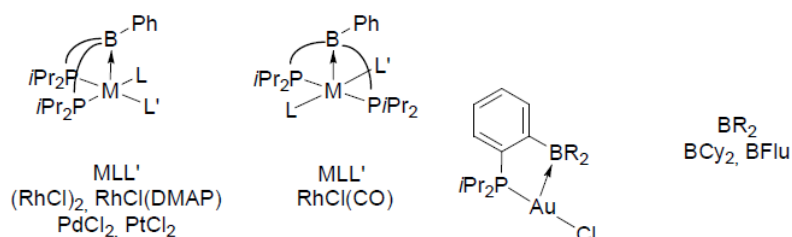


FIG. 3.7: Structure obtenue dans le cadre de la thèse de S. Bontemps

3.3.3 Description de l'interaction

La jeunesse du développement des métalloboranes depuis la dernière décennie a avivé la nécessité de comprendre la nature de l'interaction d'un ligand Z avec les métaux de transition. Il est certain que l'interaction métal-bore entraîne une donation d'une paire libre de l'or vers l'atome de bore, mais la seule connaissance de la nature des interactions orbitales est trop restrictive ce qui entraîne un débat sur le degré d'oxydation du centre métallique selon que l'interaction soit considérée comme purement dative ou covalente. Dans cette section nous rappellerons les règles de détermination du degré d'oxydation, et présenterons les divergences concernant la vision de l'interaction dans les métalloboranes.

Degré d'oxydation du métal et ligand Z : Le degré d'oxydation M^x du métal dans un complexe est relié à d^n qui est le nombre d'électrons n des orbitales non-liantes ou anti-liantes de type d centrées sur le métal. La façon la plus commune de compter d^n dans un complexe est la suivante :

$$n = ME - ON \quad (1)$$

avec ME, nombre du groupe "Ölender" (nombre d'électrons de valence au degré d'oxydation 0), et ON, nombre d'oxydation. Toutefois dans les cas litigieux à propos du nombre d'oxydation, Green propose par sa classification des liaisons covalentes[46] une autre définition dépendante du nombre d'électrons de valence NV :

$$n = ME - NV \quad (2)$$

Comme le rappelle Hill dans un courrier publié dans *Organometallics* de 2006 [38] de nombreux cas litigieux laissent apparaître un n différent selon la méthode d'estimation de n concernant les métalloboranes et les ligands Z en général. En effet, dans le cas (1), l'atome de bore ne modifiera pas le degré d'oxydation du métal, alors que dans le formalisme de Green (2), NV le nombre de valences est diminué de 2 par un ligand Z. Ainsi dans les complexes impliquant un ligand Z, deux résultats sont possibles selon la méthode d'estimation du degré d'oxydation du métal. Cette contradiction est illustrée pour trois complexes dans la figure 3.8. Pourtant le degré d'oxydation devrait être dépendant de la molécule et non de la méthode de détermination de ce nombre. Cette différence provient de la détermination du nombre d'électrons de valence du métal impliqués dans l'interaction métal-bore dans les complexes métalloboranes. En effet, un débat est né entre Hill et Parkin sur ce point. La question principale est : dans le cas du bore comme ligand Z, faut-il considérer un transfert total des électrons du métal vers l'atome de bore ?

Il est important de connaître le nombre d'oxydation du métal car il est relié à la configuration d^n . Connaître n indique si le métal possède suffisamment d'électrons pour de la réactivité comme lors d'une réaction d'addition oxydante qui requiert $n \geq 2$. Il joue aussi un rôle dans la connaissance des propriétés magnétiques et spectroscopiques d'une molécule.

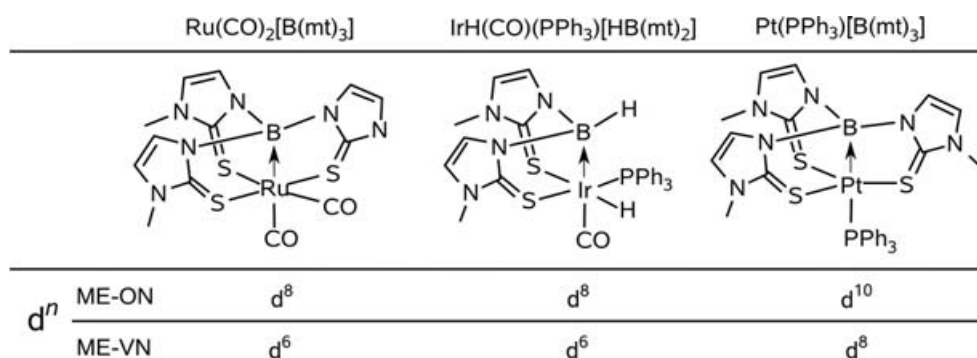


FIG. 3.8: Estimation du degré d'oxydation dans trois complexes métalloboranes

Deux visions de l'interaction sont proposées par Hill et Parkin (fig 3.9). Pour Hill, le métal garde ses électrons et le ligand est postulé BR_3 neutre (le boratrane), ce qui se traduit par un métal sans changement de degré d'oxydation d^n . Pour Parkin, le métal transfère deux électrons, le ligand est alors de la forme $[\text{BR}_3]^{2-}$ et le centre métallique devient alors d^{n-2} (dans le cas d'un complexe ML_xZ_1). L'illustration de cette divergence est représentée par les complexes isoélectroniques et structurels $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)\{\text{B}(\text{mt}^{\text{Me}})_3\}]$ et $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)\{\text{B}(\text{mt}^{\text{tBu}})_3\}]$ dont le métal est décrit comme $d^8 \text{Rh}^I$ par Hill alors que Parkin le décrit comme $d^6 \text{Rh}^{III}$.

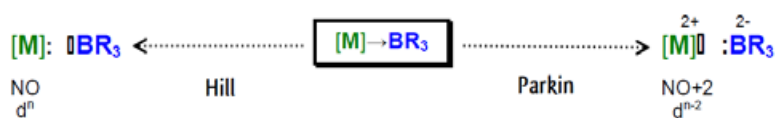


FIG. 3.9: Formes limites de la liaison métal - bore

Description de la liaison : Pour identifier le rôle joué par l'atome de bore dans les complexes, Parkin a effectué des calculs théoriques sur deux complexes hypothétiques $[\text{Ir}(\text{PH}_3)\text{Cl}\{\text{k}^x\text{-B}(\text{mim}^H)_3\}][40]$ avec ($x=4$) et sans ($x=3$) interaction du bore (fig 3.10). Le complexe k^4 a été optimisé sans contrainte géométrique, alors que la géométrie du complexe k^3 a été contrainte à un atome de bore trigonal-plan et une distance B-Ir de 3.00 Å.

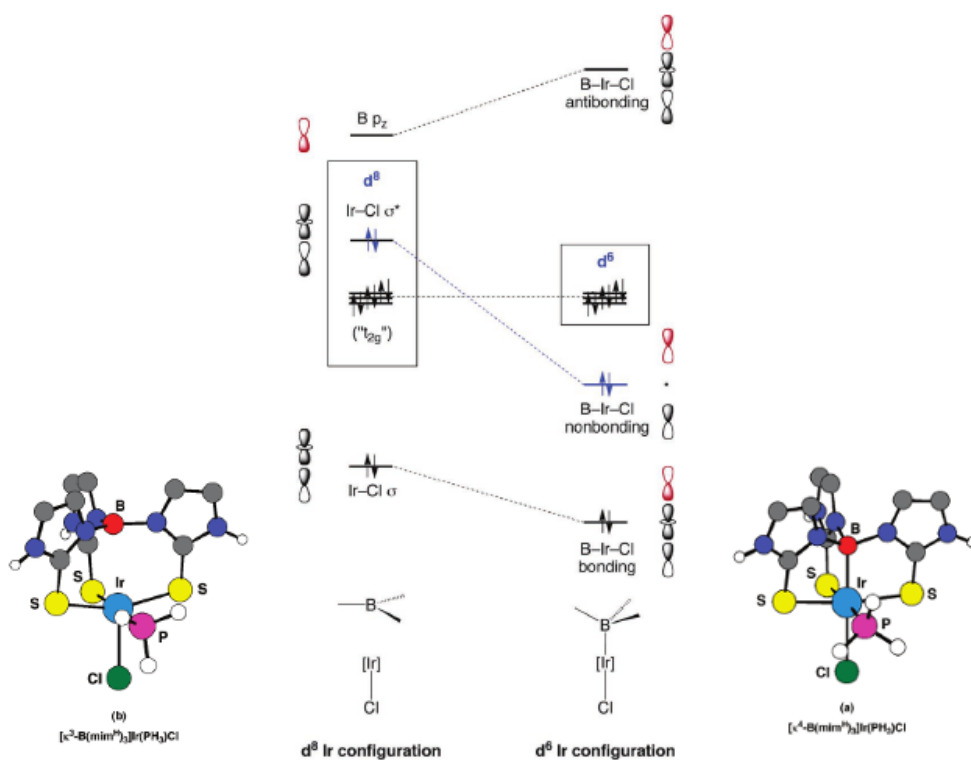


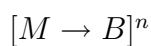
FIG. 3.10: Complexe modèle d'iridium calculé par Parkin[40]

Dans le complexe k^3 , il n'y a pas d'interaction entre le métal et l'atome de bore (fig 3.10). L'orbitale la plus haute occupée (HO) est l'anti-liante $\sigma^*(\text{Ir} - \text{Cl})$ impliquant la d_{z^2} centrée sur le métal. Lorsque la géométrie est relaxée et que l'atome de bore s'approche de l'iridium (complexe k^4 , fig 3.10, droite), l'orbitale vacante p_z du bore interagit avec le centre Ir-Cl. Une interaction $3c-4e^-$ classique s'effectue alors. Trois orbitales sont formées, une anti-liante, une non-liante et une liante B-Ir-Cl. Ainsi, le mélange de l'orbitale d_{z^2} doublement occupée de l'iridium avec la p_z vacante du bore conduit à la formation d'une orbitale liante. Donc pour Parkin, la mise en commun

des électrons lors de la coordination du bore s'accompagne forcément d'une diminution de d^n à d^{n-2} conformément à la convention de Green de détermination du degré d'oxydation (2). Enfin Parkin utilise un argument géométrique : le complexe k^4 est pseudo-octahédrique ce qui est caractéristique des complexes d^6 .

D'autre part, Bourissou a effectué une étude théorique du complexe $[\{k^3-(o-iPr_2P)C_6H_4\}_2BPh]RhCl(dmap)[65]$ et a montré un schéma orbitalaire identique $3c-4e^-$. Toutefois les auteurs mettent en avant une étude NLMO qui montre une contribution de 79.3% de l'orbitale d_{z^2} du Rh dans l'orbitale moléculaire liante Rh-B contre seulement 17.1% venant de l'orbitale vacante du bore. Ceci indique que la densité électronique reste principalement localisée sur le métal ce qui conduit les auteurs à conserver le degré d'oxydation d^8 du métal sans interaction malgré la géométrie pseudo-octahédrique qui caractérise les complexes d^6 .

Hill dans son courrier d'*Organometallics* de 2006 rappelle que dans tous les cas, il ne faut pas oublier que le degré d'oxydation n'apporte pas d'information sur la quantité de transfert de charge et que la charge réelle du métal se situe entre les deux cas limites présentés dans la figure 3.9. Il propose alors une notation inspirée de la chimie des nitrosyles inspirée par Enemark et Felthman[66] où le degré d'oxydation du métal n'est plus explicite, mais reflète l'ensemble métal-bore :



Cette notation permet d'éviter les malentendus entraînés par le comptage des électrons. Hill remarque que le transfert de charge du métal vers l'atome de bore et la détermination d'un degré d'oxydation devront être accompagnés d'une étude théorique précise pour être quantifiés.

Chapitre 4

Nature de l'interaction Or→Bore

Le complexe diphosphineboratrane-or-chlore (DPBAuCl, fig 4.1) est le premier complexe avec une interaction or-bore. Il fut synthétisé en 2006 par l'équipe de D. Bourissou. Ce complexe présente une distance or-bore de 2.31 Å qui est légèrement inférieure à la somme des rayons covalents ainsi qu'un déplacement chimique du bore de 24.6 ppm. Ces paramètres sont les premiers indices d'une interaction or-bore. L'atome de bore se comporte comme un ligand Z et notre complexe s'inscrit dans le débat présenté précédemment concernant le degré d'oxydation du métal. Le métal met-t-il en commun deux de ses électrons ? Dans la partie 4.1, nous ferons une présentation des complexes, de leurs synthèses et de leurs caractérisations géométriques expérimentales. Puis nous entrerons dans l'étude théorique dans le paragraphe 4.2, où nous présenterons les résultats théoriques obtenus concernant l'interaction or-bore par une combinaison d'outils théoriques classiques : orbitales moléculaire, NBO, et AIM.

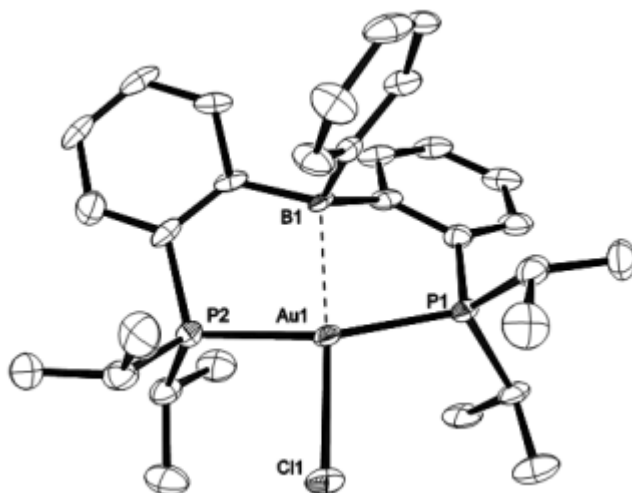


FIG. 4.1: Complexe $DP^{iPr}B^{Ph}AuCl$

4.1 Synthèse et géométrie de $DP^R B^{ph} AuCl$ ($R=iPr_2, Ph_2$)

4.1.1 Synthèse et caractérisation par RMN et RX

Synthèse des complexes $DP^R B^{ph} AuCl$: Le premier complexe diphosphine boratrane-or présenté a été synthétisé par Sébastien Bontemps au cours de sa thèse[67]. Un ligand diphosphanylborane remplace le ligand diméthylesulfide (DMS) de $[AuCl(SMe_2)]$ dans le dichlorométhane à température ambiante. Le produit obtenu avec un rendement de 90% est une poudre blanche stable à l'air. C'est le diphosphine-borane-Or-chlore, $DP^{iPr} B^{ph} AuCl$ (fig 4.2). Le ligand 1 est composé de deux phosphores reliés à un bore par le carbone ortho de deux phényles. Il se coordonne à l'or par les phosphores en trans l'un de l'autre, et le bore se retrouve en trans du chlore. L'environnement de l'or est proche du plan carré.

En suivant le même protocole, Marie Sircoglou a effectué la synthèse avec une légère modification du ligand. Le phosphore est substitué par des diphényles en lieu et place des diisopropyles du ligand de S Bontemps. le produit obtenu est le $DP^{Ph} B^{ph} AuCl$ (fig 4.2). Le rendement est dans ce cas de 84%.

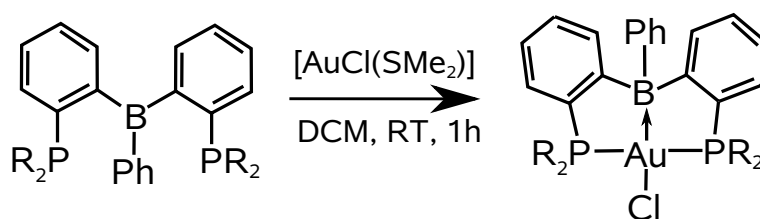


FIG. 4.2: Schéma de la coordination du ligand ($R=iPr / Ph$)

RMN : Une étude RMN a été effectuée sur les atomes 1H , ^{31}P , et ^{11}B . L'étude RMN des différents noyaux nous apporte des informations concernant la structure du complexe étudié. La RMN du proton montre la coordination du ligand par la modification du signal des méthyles du DMS, indiquant sa libération. La RMN du phosphore ^{31}P montre un pic unique pour chaque complexe à $\delta = 73.2$ ppm et $\delta = 54$ ppm pour 1a et 1b respectivement. Cela montre que l'environnement des phosphores présente une symétrie de coordination. La différence de déplacement chimique du phosphore entre les deux complexes est due aux phényles qui rendent les phosphores moins basiques, donc plus blindés. Toutefois la différence entre le ligand libre et coordonné est du même ordre dans les 2 complexes (environ 60 ppm).

Les déplacements chimiques obtenus en RMN du ^{11}B pour les deux complexes sont de $\delta = 24.6$ ppm et de $\delta = 28.5$ ppm pour 1a et 1b respectivement. En comparaison un borane tricoordiné BPh_3 présente un déplacement chimique de $\delta = 60$ ppm pour le ^{11}B [68], contre $\delta = 3.5$ ppm pour un borate $[BPh_3Cl]^-$. Ainsi le déplacement du bore dans nos complexes est plus proche du borate, laissant supposer une interaction or-

bore dans nos complexes avec un atome de bore dont le comportement est proche d'un borate. La différence entre les deux complexes laisse supposer une interaction plus forte pour le complexe en diisopropyle.

4.1.2 Structure RX

Les composés ont ensuite été caractérisés par diffraction des rayons X (RX). Les principaux paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau 4.1.

$\text{DP}^{iPr}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$ (a, fig 4.3) : Dans ce complexe les deux phosphores sont en trans de l'or, l'angle \widehat{PAuP} est de 160.2° . De même, l'alignement bore-or-chlore est de 168.7° . Ainsi la somme des angles $\Sigma(\widehat{PAuP} + \widehat{BAuCl})$ est de 328.9° . Or un complexe plan carré a la somme des angles entre les ligands opposés égal à 360° (180×2), et un complexe tétraédrique égal à 219° (109.5×2). Donc dans ce complexe, l'environnement de l'or est proche d'un complexe plan-carré au regard des angles \widehat{PAuP} et \widehat{BAuCl} . Dans la littérature, il est communément admis que les complexes d'or tétravalents d^8 sont tous plan-carrés alors que les complexes d'or tétravalents d^{10} sont tétraédriques[69, 70, 71]. Cette relation entre géométrie et configuration est largement reprise en chimie de coordination. Ceci est d'ailleurs un argument de Parkin pour justifier le degré d^{n-2} dans le palladoborane et dans notre cas pour attribuer une configuration d^8 à l'atome d'or du complexe $\text{DP}^{iPr}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$.

		P-Au	Au-B	Au-Cl	ΣB	ΣAu	\widehat{PAuP}	\widehat{BAuCl}
$\text{DP}^{iPr}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$	RX	2.31 / 2.33	2.31	2.52	341.2	362.2	160.2	168.7
	DFT	2.35 / 2.37	2.32	2.56	340.1	362.5	158.0	170.8
$\text{DP}^{Ph}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$	RX	2.31 / 2.33	2.34	2.52	343.8	364.2	157.2	162.0
	DFT	2.34 / 2.36	2.35	2.56	343.5	362.9	158.2	168.8

TAB. 4.1: Comparaison des données structurales expérimentales et théoriques (distance en Å, angle en $^\circ$)

De plus, la pyramidalisation du bore, qui correspond à la somme des angles \widehat{RBR} , est de $\Sigma B = 341.2^\circ$ indique une hybridation du bore. De plus la longueur de la liaison or - bore est de 2.31 \AA elle est équivalente à la somme des rayons atomiques de l'or et du bore $\sum r_{B+Au} = 2.33 \text{ \AA}$. La pyramidalisation du bore, ainsi que la longueur de la liaison or-bore sont deux indices d'une interaction significative. Le bore possédant une orbitale vacante, il agit comme un ligand Z, ainsi l'or partagerait $2e^-$ avec la lacune du bore. Cette interaction est un autre argument s'ajoutant à la coordination "plan-carré" de l'or en faveur de la vision de Parkin à l'attribution d'une configuration d^8 de l'or.

$\text{DP}^{Ph}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$ (b, fig 4.3) : En remplaçant les isopropyles des phosphores par des phényles, nous aurons un indice de l'influence des substituants des phosphores

sur l'interaction métal-bore. De la même façon que le complexe en diisopropyle, les principaux paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau 4.1. La géométrie de ce complexe est extrêmement proche de son analogue en diisopropyle. Les distances phosphore-or et chlore-or ne sont quasiment pas modifiées. La liaison or-bore est légèrement allongée d'environ 0.03 Å. De plus le bore est aussi légèrement moins pyramidalisé ($\Sigma B = 343.8^\circ$ contre 341.2°). Cela indique pour le complexe $DP^{Ph}B^{ph}AuCl$, une interaction entre le bore et l'or très légèrement inférieure à son homologue $DP^{iPr}B^{ph}AuCl$.

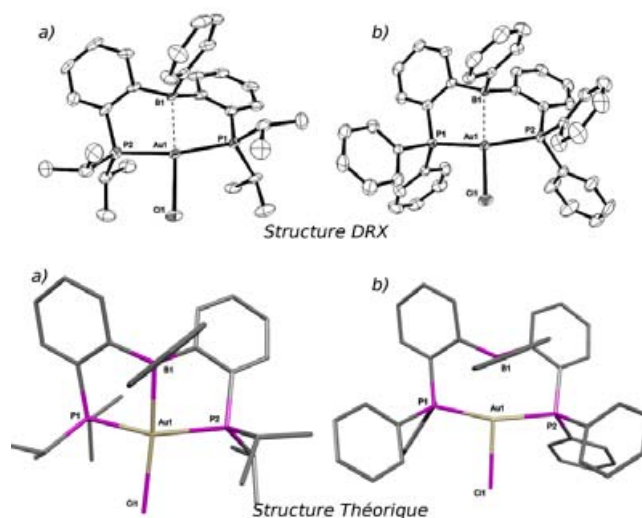


FIG. 4.3: Structure RX et théorique des complexes DP^RBAuCl (a) $R=iPr$, b) $R=Ph$)

4.1.3 Conclusion

A ce point de l'étude, l'interaction or→bore est évidente. Tout d'abord, la géométrie du complexe montre une pyramidalisation du bore, ainsi qu'une distance or-bore compatible avec une interaction. Le déplacement chimique du bore indique un bore tétracoordonné. L'environnement plan carré de l'or mais aussi avec une liaison or-bore impliquant la donation de 2 électrons de l'or, sont des indices d'un or oxydé Au^{III} ou d^8 . Toutefois l'interaction est sûrement faible, c'est pourquoi nous pensons possible que l'or soit d^{10} . C'est ici que l'étude théorique intervient. Par les outils théoriques à notre disposition, nous devons décrire précisément l'interaction mise en jeu.

4.2 Description de la liaison, apport de la théorie

4.2.1 Complexe théorique

L'optimisation géométrique a été effectuée pour les deux complexes $DP^{iPr}B^{ph}AuCl$ et $DP^{Ph}B^{ph}AuCl$. Nous avons choisi d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité

avec la fonctionnelle hybride B3PW91[[72, 73]]. Les atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que le bore sont traités par la base double- ζ 6-31G**[[74]]. Les atomes d'or, de phosphore et de chlore sont traités par des pseudopotentiels de Stuttgart–Dresden avec leurs bases adaptées ainsi qu'une fonction de polarisation[[75, 76, 77]]. Toute les optimisations ont été effectués sans contraintes, et la nature de l'extrema (minimum) est vérifiée par un calcul de fréquence. Les calculs ont été effectués par le programme Gaussian 03[[78]].

Les principaux paramètres géométriques sont bien reproduits avec une différence maximum de 0,05 Å pour les distances, et 3° en moyenne pour les angles. Ils sont regroupés dans le tableau 4.1. De plus les données RMN du bore sont bien reproduites, (27 ppm théoriquement, contre 25 ppm expérimentalement). Les données RMN théoriques du phosphore présentent une imprécision importante malgré différents tests (*avec pseudopotentiel et tous électrons sur le phosphore et / ou le métal, le chlore*). La méthode utilisée DFT (B3PW91) est donc adaptée à la description de ces complexes. Nous pouvons donc étudier la nature de l'interaction Or-Bore. Les conclusions de Parkin étant basées sur les orbitales moléculaires, nous allons les détailler dans un premier temps.

4.2.2 Orbitales moléculaires

A partir des structures optimisées, et avec la même méthode, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires (fig 4.4). Dans les deux complexes, l'orbitale moléculaire (OM) ayant un caractère liant or-bore est la plus haute occupée (HO), tandis que l'OM ayant un caractère anti-liant or-bore est la plus basse vacante (BV).

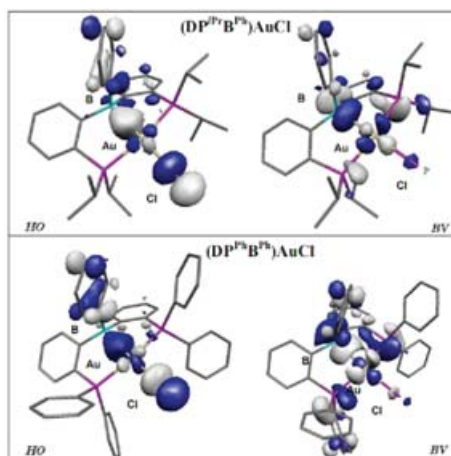


FIG. 4.4: HO et BV des complexes DPBAuCl (R=*i*Pr, Ph)

Nous pouvons immédiatement voir une interaction à trois centres bore-or-chlore et 4 électrons. Ces orbitales moléculaires mettent en jeu une orbitale p du bore, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ de l'or ainsi qu'une orbitale p du chlore. La HO est principalement liante pour

le bore et l'or, et anti-liante pour le chlore et l'or, cette orbitale possède aussi une contribution du phényle en position trans par rapport au bore. Le caractère principal de la BV est anti-liant bore-or, une participation anti-liante du phosphore est aussi présente, ainsi que du phényle trans du bore. Les pourcentages des contributions des principaux atomes et de leurs groupes d'orbitales sont regroupés dans le tableau 4.2. Ils sont obtenus par la méthode des "C²". La contribution d'un atome a dans une orbitale moléculaire i est calculée comme la somme des contributions de chacune de ses orbitales atomiques dans cette orbitale moléculaire (ϕ_{ai}) rapportée sur la somme de toute les contributions de la molécule dans cette orbitale moléculaire :

$$C^2 = \sum_a \phi_{ai} = \frac{c_{ai}^2}{\sum_k c_{ki}^2}$$

DP ^{iPr} B ^{ph} AuCl :													
	Au	s _{Au}	p _{Au}	d _{Au}	B	s _B	p _B	Cl	s _{Cl}	p _{Cl}	Phényle	P	PP
BV	21.86	5.29	5.82	10.75	9.70	0.16	9.53	3.93	0.38	3.54	9.59	22.99	14.28
HO	24.53	8.29	5.63	10.60	4.34	1.05	3.25	31.16	0.02	31.15	17.70	5.10	3.53
DP ^{Ph} B ^{ph} AuCl :													
	Au	s _{Au}	p _{Au}	d _{Au}	B	s _B	p _B	Cl	s _{Cl}	p _{Cl}	Phényle	P	PP
BV	20.35	5.79	4.32	10.24	9.78	0.66	9.12	2.66	0.19	2.46	8.52	20.26	13.41
HO	25.20	8.10	5.63	11.46	3.76	1.14	2.59	29.92	0.02	29.91	21.23	6.08	4.00

TAB. 4.2: Participation des atomes (%) dans les OM des complexes DPBAuCl

Ainsi, pour le complexe DP^{iPr}B^{ph}AuCl, la HO implique la mise en commun de 2 électrons du métal pour stabiliser l'interaction or-bore, cela induit la perte de 2 électrons dans le degré d'oxydation du métal, qui serait alors $d^{n-2} = d^8$. Toutefois, la faible contribution du bore dans l'orbitale liante montre qu'une interaction existe, mais que cette interaction est faible au regard de la contribution du bore qui est seulement de 4.34% contre 24.53% pour l'or et 31.16% pour le chlore. Ainsi les électrons mis en commun par l'or restent très localisés, l'or garderait sa configuration d^{10} .

La même description est valable pour le complexe DP^{Ph}B^{ph}AuCl. Dans la HO, la contribution de l'or est alors un peu plus importante (+0.67%) et les contributions du bore et du chlore diminuent de 0.48% et 1.50% respectivement. La substitution des phosphores par des phényles stabiliserait indirectement l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ diminuant légèrement l'interaction or-bore. Ceci est en accord avec la diminution de la pyramidalisation du bore, ainsi que l'allongement de la liaison or-bore observé à la section 4.1.2.

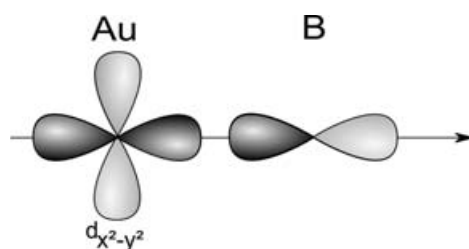


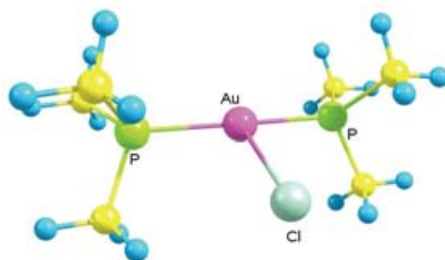
FIG. 4.5: Représentation schématique de l'interaction liante

L'étude des orbitales moléculaires met au jour la présence d'une interaction $Au \rightarrow B$ de type σ entre l'orbitale atomique $d_{x^2-y^2}$ de l'atome d'or et l'orbitale atomique p_z du bore (fig 4.5). Les orbitales moléculaires nous apportent des informations importantes sur le type d'interaction entre les atomes. Cependant, dans une molécule, les orbitales moléculaires sont décrites par des interactions à un, deux et trois orbitales atomiques, alors qu'en réalité le mélange des OA est beaucoup plus complexe et les interprétations sont parfois dépendantes de l'observateur comme le montre le débat entre Hill et Parkin. Ainsi, nous avons souhaité utiliser des outils permettant de quantifier la force de l'interaction. Nous avons alors effectué une étude des orbitales naturelles de liaison.

4.2.3 Orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'analyse NBO permet d'accéder aux charges naturelles des atomes dans le complexe, ainsi que les orbitales atomiques naturelles et les interactions donneurs-accepteurs au second ordre de perturbation. Cette méthode apporte des résultats intuitifs basés sur le schéma Lewis par la localisation de la densité électronique et permet de quantifier les interactions.

Les calculs ont été effectués sur les géométries optimisées et avec les mêmes paramètres. Les charges naturelles sont regroupées dans le tableau 4.3. Nous avons aussi effectué l'optimisation et l'étude NBO du ligand libre afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la variation de charge portée par le bore. Une étude NBO a aussi été effectuée sur le modèle optimisé $((CH_3)_3P)_2AuCl$ (fig 4.6) afin de modéliser le comportement de l'or sans l'interaction or-bore.

FIG. 4.6: Modèle $((CH_3)_3P)_2AuCl$

	δAu	δB	δP	δCl		δAu	δB	δP	δCl
DP ^{iso} B ^{ph} AuCl	0.64	0.37	1.11 / 1.02	-0.74	DP ^{ph} B ^{ph} AuCl	0.64	0.39	1.14 / 1.14	-0.74
ligands	X	0.88	0.93 / 0.95	X	ligands	X	0.87	0.98 / 0.99	X
Or modèle	0.30	X	1.04 / 1.04	-0.87					

(a) (b)

	δAu	δB	δP	δCl
Or modèle	0.30	X	1.04 / 1.04	-0.87

(c)

 TAB. 4.3: Charges naturelles δ des atomes principaux des complexes DPBAuCl et du modèle

Avec le complexe en diisopropyle, la différence de charge entre l'or et le bore est de 0.27. La coordination du ligand sur le centre métallique induit une diminution de la charge du bore de -0.51 "unité de charge", et une augmentation de la charge des phosphores de +0.07 en moyenne. Par rapport au modèle sans bore, l'augmentation de la charge de l'or est de +0.34, et est compensée en partie par la diminution de la charge du chlore de -0.13. La charge des phosphores ne change pas du modèle au complexe, mais le modèle choisi sans isopropyle sur les phosphores peut fausser la comparaison. Ainsi il est certain que le bore est influencé par le métal et vice-versa. Toutefois le transfert de charge est faible, moins de 1 unité de charge. Cela montre que nous ne sommes pas en présence d'une liaison covalente.

Pour le complexe en diphényle, la différence de charge entre l'or et le bore est de 0.24. Lors de la "complexation" du ligand, nous relevons une variation de charge du bore et du phosphore de +0.47 et -0.15 respectivement. Par rapport au modèle, l'ajout du bore induit une variation de charge de +0.33 pour l'or et de +0.14 pour le chlore. Ainsi la variation de charge du bore est plus faible qu'en diisopropyle, et elle est en accord avec l'hypothèse d'une interaction plus faible.

L'étude des orbitales naturelles de liaison (NBO) n'indique pas de liaison entre les atomes d'or et de bore. Il est attribué à l'atome d'or plusieurs doublets électroniques, et au bore est attribuée une orbitale vacante accessible. L'analyse de la théorie de perturbation au second ordre estime les interactions donneurs-accepteurs (liant-vacant) dans la base des orbitales naturelles de liaison. Au second ordre, une interaction non négligeable existe entre l'or et le bore ainsi qu'entre le bore et le chlore (tab 4.4). CR M correspond à une orbitale de coeur du métal, LP correspond à un doublet sur un atome, et enfin LP^*B correspond à la lacune du bore.

	CR M→LP*B	LP M→LP*B	LP Cl→LP* B
DP ^{iso} B ^{ph} AuCl	19.85 / 10.30	65.88	12.99
DP ^{ph} B ^{ph} AuCl	17.34 / 5.31	28.31	12.49

 TAB. 4.4: Interaction au second ordre (kcal.mol⁻¹)

Ainsi l'étude au second ordre confirme l'interaction or-bore, nous avons une interaction dative d'un doublet du métal vers la lacune du bore respectivement de $65.88 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $28.31 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en diisopropyle et diphényle. Encore une fois nous pouvons remarquer que l'interaction en diisopropyle est plus forte qu'en diphényle. Les orbitales atomiques naturelles mises en jeu dans l'interaction principale LP Au- \rightarrow LP*B sont représentées figure 4.7. Dans les deux complexes, l'orbitale mise en jeu pour le bore est de type sp avec un caractère s et p d'environ 94% et 6% respectivement. pour le complexe $\text{DP}^{iso}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$, l'orbitale naturelle de l'or est de type $d_{x^2-y^2}$ avec un caractère d de 97% et s de 3%, tandis que pour le complexe $\text{DP}^{Ph}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$, l'orbitale naturelle de l'or est aussi de type $d_{x^2-y^2}$ avec un caractère 100% d.

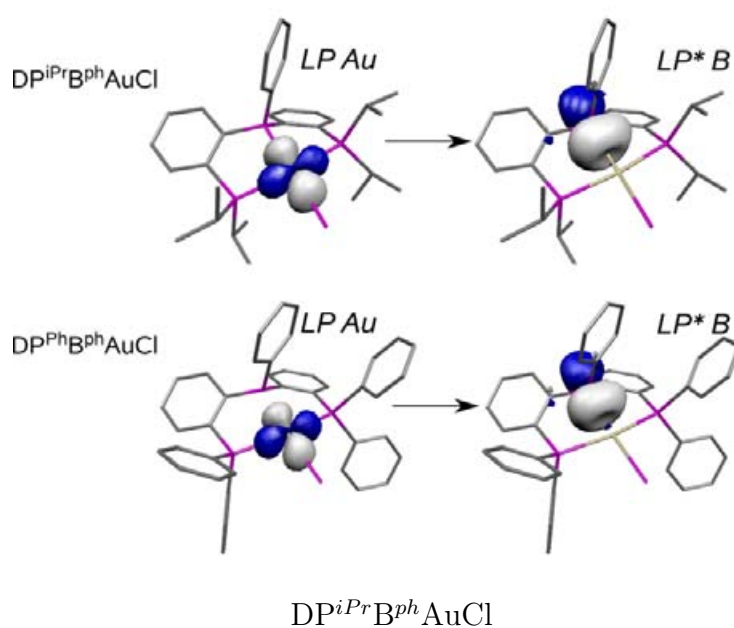


FIG. 4.7: Orbitale naturelle de liaison de l'interaction du doublet de l'or vers une orbitale vacante du bore

Enfin l'étude de population naturelle (NPA) propose une configuration électronique naturelle des atomes. Le décompte des électrons obtenu montre un or d^{10} (tab 4.8).

	configuration électronique du métal
$\text{DP}^{iso}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$	[core]6s(0.70)5d(9.63)6d(0.01)7p(0.01)
$\text{DP}^{Ph}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$	[core]6s(0.70)5d(9.64)6d(0.01)7p(0.01)

FIG. 4.8: Configuration électronique issu de l'analyse de la population naturelle

L'étude NBO confirme les précédentes analyses. La configuration électronique d^{10} de l'or est confirmée, l'or ne met pas en commun ses électrons. L'interaction Au \rightarrow B est de type σ , et fait participer l'orbitale atomique de l'or $d_{x^2-y^2}$ vers l'orbitale atomique vacante p_z du bore vacante. La force de l'interaction est élevée (donation de

65 kcal/mol) mais ne correspond pas à une liaison forte. Les études des contributions des OM et de la configuration électronique NBO nous indique que l'or conserve les électrons. Cela peut-être contesté par la création d'une OM liante Au-B, ainsi que par la donation de densité électronique observée lors de l'analyse au second ordre. Ainsi, il nous a paru nécessaire d'effectuer une étude supplémentaire. Nous avons choisi l'étude AIM qui permet l'exploration de la liaison chimique à partir de la topologie de la densité.

4.2.4 L'outil "atoms in molecules" AIM

La théorie AIM est souvent opposée à la théorie NBO, chacune ayant ses détracteurs. Les méthodes employées dans les deux théories sont très différentes (cf chapitre méthode) et chacune d'elles apporte des points de vue différents sur un même problème. La NBO est accusée d'être dépendante de la base, mais certains soulèvent le problème de l'AIM à traiter avec les calculs comportant des pseudopotentiels. Ainsi de multiples études théoriques utilisent l'association des deux méthodes pour réussir à cerner les propriétés de diverses molécules. Nous allons donc introduire le calcul AIM sur nos molécules.

L'AIM étudie directement la densité électronique ρ . Cette méthode se base sur la topologie de la densité de charge ρ , elle identifie des points critiques de liaison (bcp : bond critical point) définis comme un minimum de densité entre deux atomes et un maximum dans les directions orthonormales (bcp (3,-1)). En fonction du laplacien de la densité ($\nabla^2(\rho(r)) = -\frac{1}{4}\Delta^2(\rho(r))$), des valeurs propres de la matrice de son hessien (λ_n), il est possible de déterminer l'existence d'une interaction entre deux atomes, et d'estimer la nature de cette liaison : covalente, ionique, VdW....

Un point critique de liaison a été localisé pour les deux complexes optimisés entre le bore et l'or confirmant une interaction. Le tableau 4.5 montre les principaux paramètres sur la topologie au point critique de liaison entre l'or et le bore pour les deux complexes.

Bcp M-B	dMB	d _{Au}	d _B	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ	λ_1	λ_2	λ_3	$\frac{ \lambda_1 }{\lambda_3}$
DP ^{iso} B ^{ph} AuCl	2.32	1.64	0.94	6.766e-2	7.429e-3	3.504e-2	-5.995e-2	-5.792e-2	8.816e-2	0.680
DP ^{ph} B ^{ph} AuCl	2.35	1.64	0.97	6.288e-2	7.704e-3	3.926e-2	-5.414e-2	-5.027e-2	8.870e-2	0.610

d_R : distance du bcp à R, $\rho(r)$: densité au bcp(a.u.), $\nabla^2\rho(r)$: laplacien de $\rho(r)$ au bcp(a.u.), λ_n , valeur propre du hessien de $\nabla^2\rho(r)$, $\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$: ellipticité au bcp

TAB. 4.5: Paramètre AIM

La valeur de la densité est de 6.77 e^{-2} pour le complexe en isopropyle. ρ est 3/4 fois moins fort qu'une liaison covalente C-C, 2 fois plus faible que la liaison B-C_{Ph}. L'ellipticité ϵ est faible, et nous avons bien λ_1 proche de λ_2 indiquant une forte symétrie cylindrique de la densité au point critique, preuve d'une interaction de type sigma. Cela est en accord avec les études des orbitales moléculaires. Dans les deux complexes, le

laplacien $\nabla^2\rho(r)$ est positif et nous avons le rapport $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$ inférieur à 1. C'est un indice montrant que la densité électronique est concentrée de part et d'autre du point critique de liaison dans chaque bassin atomique, ce qui est typique d'une liaison très ionique, des liaisons hydrogènes et des interactions de VdW, des liaisons donneur-accepteur (close-shell). Ainsi l'or ne partage que très peu ses électrons avec le bore. Cette rétention d'électrons est en accord avec une configuration d^{10} de l'or.

Les données des deux complexes sont très proches, toutefois nous pouvons remarquer pour le complexe en diphényles, que $\rho(r)$ est très légèrement inférieur, et $\nabla^2\rho(r)$ et λ_3 sont légèrement supérieurs. Ceci indique une liaison très similaire dans les deux complexes avec toutefois une interaction or-bore plus faible pour le complexe en diphényle, en accord avec les études des OM et des NBO.

4.3 Spectroscopie Mössbauer

L'apport de la théorie nous a permis de décrire l'or comme d^{10} . La géométrie plan carré du complexe ainsi que plusieurs indices (RMN, pyramidalisation, distance or-bore) sont autant d'indices d'une interaction or-bore mais aussi d'un or d^8 . C'est pourquoi les expérimentateurs ont cherché une évidence expérimentale pour évaluer le degré d'oxydation de l'or. Le choix s'est dirigé vers la spectroscopie Mössbauer[79]. De nombreuses applications utilisent l'effet Mössbauer, différents domaines peuvent-être la physique, la chimie, la biologie, la métallurgie. La spectroscopie Mössbauer de l'or ^{197}Au est utilisée pour déterminer la structure et les modes de liaisons dans de nombreux composés d'or inorganique[80, 81, 82]. Elle est connue pour sa fiabilité, donc un échantillon des deux complexes à été analysé avec cette technique par le Docteur M. Takahashi à l'université de Miyama au Japon.(Dr. M. Takahashi Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510 (Japan)).

4.3.1 Principe (fig 4.9)

La spectroscopie Mössbauer est l'étude de la résonance γ nucléaire. Elle découle de l'effet Mössbauer, découvert en 1958 par R. Mössbauer (prix nobel de physique en 1961). L'effet Mössbauer est la mise en évidence d'une absorption résonnante sans recul de rayon γ (gamma) au niveau du noyau dans le solide. Un noyau A dans un état excité E_{ex}^A émet un rayon γ lors de la désexcitation vers l'état fondamental E_0 . L'énergie du rayon γ est la différence entre les deux états $E_0^A - E_{ex}^A$. Cette particule γ_0 peut-être absorbée par un noyau B du même type (même nombre de protons et de neutrons) dans son état fondamental E_0^B . Dans ce cas une transition vers l'état excité E_{ex}^B prend place (absorption résonnante). La spectroscopie Mössbauer consiste en l'étude de l'émission

γ_A correspondant à la désexcitation de E_{ex}^B vers E_0^B . Ainsi pour étudier la spectroscopie Mössbauer de l'atome d'or ^{197}Au , la source des rayons γ_0 sera le platine ^{197}Pt .

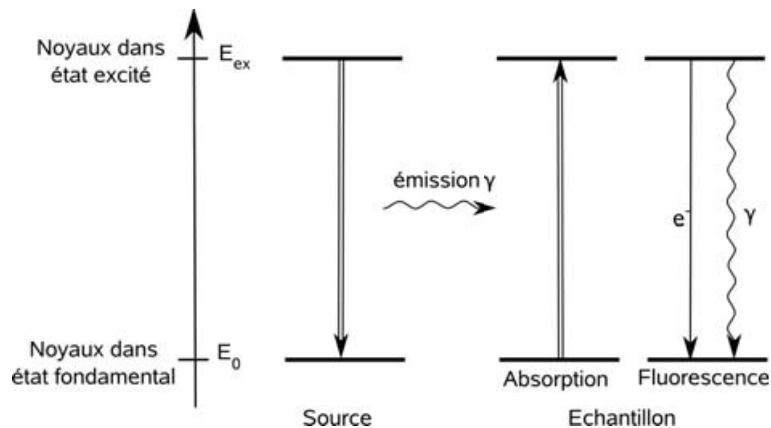


FIG. 4.9: Principe de la spectroscopie Mössbauer

4.3.2 Résultat

L'isotope ^{197}Pt possède une durée de demie-vie de 18 heures. Seules quelques équipes sont capables de générer l'isotope du platine pour l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer de l'or. Nous avons collaboré avec M. Takahashi de l'université de Toho au Japon. Plusieurs grammes de $\text{DP}^{iso}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$ et de $\text{DP}^{ph}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$ ont été analysés. Le spectre obtenu est représenté dans la figure 4.10.

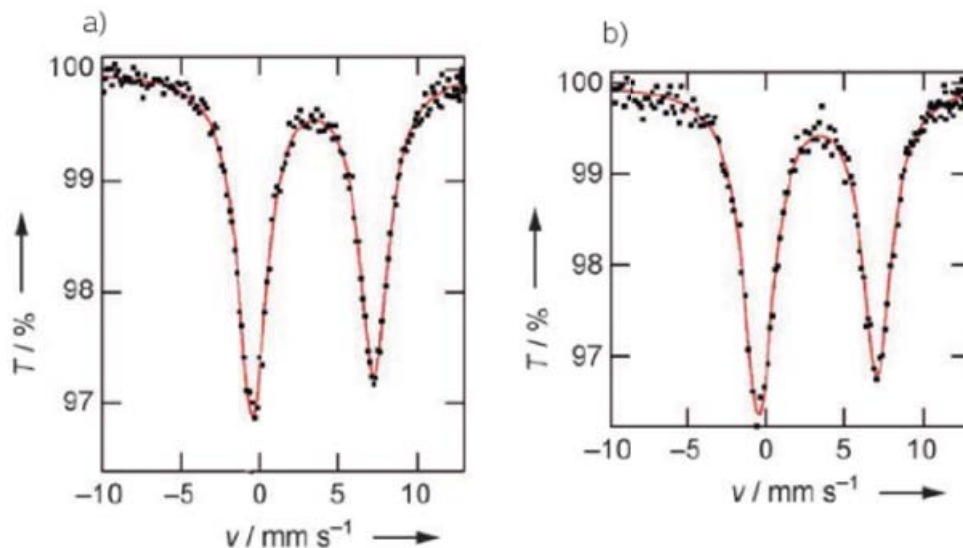


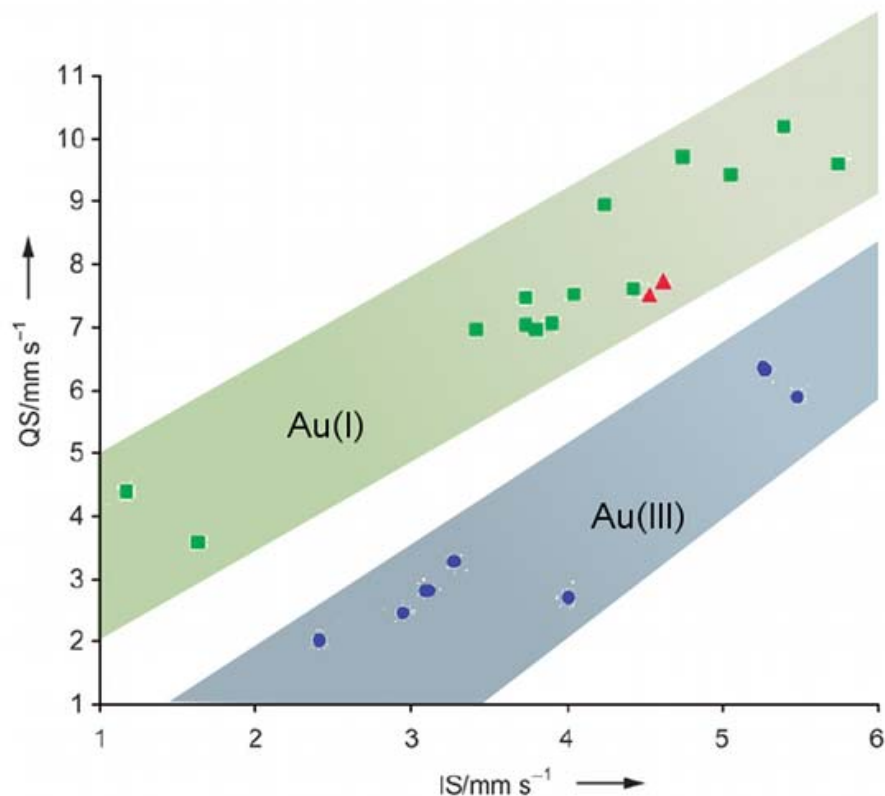
FIG. 4.10: Spectre Mössbauer du composé $\text{DP}^{iso}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$ (a) et du composé $\text{DP}^{ph}\text{B}^{ph}\text{AuCl}$ (b)

De ces spectres sont extraits deux paramètres : le déplacement isomérique IS (centre du doublet) et la séparation quadripolaire QS (la séparation des deux pics). Nous

obtenons :

	IS/ (^{197}Pt) (mm.s $^{-1}$)	QS (mm.s $^{-1}$)
DP iso B ph AuCl	3.40	7.73
DP ph B ph AuCl	3.31	7.53

Dans le cas de DP iso B ph AuCl, les valeurs sont un peu plus élevées en raison du caractère donneur plus prononcé des phosphines grâce au substituant isopropyle. Ces données ne rendent pas compte du degré d'oxydation directement. Il est nécessaire de comparer les valeurs obtenues avec celles obtenues pour d'autres complexes d'or dont le degré d'oxydation est connu. Pour la comparaison, nous avons donc extrait de la littérature des résultats de spectroscopie Mössbauer pour des complexes d'or Au(I) et Au(III) comportant un ligand L phosphine. Les résultats sont exprimés comme la corrélation QS / IS (fig 4.11). Les valeurs de IS sont augmentés de 1.22 pour prendre comme référence l'or et non plus le platine. Les domaines de l'or Au(I) et Au(III) apparaissent nettement. Nos deux complexes sont clairement dans la zone caractéristique d'un or Au(I).



les carrés vert sont les complexes d'or d^{10} , les ronds bleus sont les complexes d'or d^8 . Les deux triangles rouges sont nos complexes : (DPB)AuCl

FIG. 4.11: Corrélation QS/IS(Au) à partir des données Mössbauer pour différents complexes d'or

4.4 Conclusion sur la nature de l'interaction or→bore

Les orbitales moléculaires montrent un déséquilibre de la contribution de l'or et du bore dans la liaison. La NBO apporte des informations sur la stabilisation de la liaison et "quantifie" le transfert électronique. L'AIM permet de compléter les études précédentes en analysant la topologie de la densité pour extraire sa répartition dans la liaison. Le bilan de l'étude conjointe OM, NBO, et AIM nous indique la présence d'une interaction. Les OM et la NBO permettent plus facilement de déterminer quel type d'interaction est en jeu, sigma, π , cela est complété par l'AIM qui permet d'avancer sur le type de liaison, covalente, ionique etc...

Nous avons présenté dans ce chapitre, la réalisation de différentes études théoriques permettant une meilleure compréhension du système. Les résultats convergent tous vers une configuration de l'or d^{10} , tout en confirmant l'interaction Or→Bore. Cette conclusion a pu être vérifiée expérimentalement par la spectroscopie Mössbauer. De plus l'interaction or-bore est de type sigma, avec la participation du caractère $d_{x^2-y^2}$ de l'or et p du bore. L'interaction n'est pas de type liaison covalente, car la densité électronique le long de la liaison est inégalement répartie avec un poids de l'or important.

A ce stade, cette nouvelle famille de ligands ambiphiles diphosphine-bore montre une habilité à former des métalloboratranes présentant une interaction importante entre le métal et l'acide de Lewis. Pour pouvoir connaître et exploiter les propriétés de ces ligands, il nous a semblé important d'essayer de moduler l'interaction. Pour cela nous avons envisagé 4 possibilités : le changement du métal, l'influence du chlore comme co-ligand, la variation de l'acide de Lewis, et la modification du ligand. La suite de cette première partie de thèse sera concentrée sur la volonté de faire varier l'interaction.

Chapitre 5

Variation du métal d^{10} , complexe de symétrie C_3

5.1 Introduction

Suite aux résultats sur les diphosphines boranes dans les complexes d'or, nous souhaitons pouvoir moduler cette interaction métal-acide de Lewis. Ainsi une étude avec d'autres métaux du groupe XI et des métaux du groupe X a été initiée. Dans un premier temps, les expérimentateurs en voulant synthétiser la diphosphine bore-platine, ont formé un nouveau ligand qui a mené à un complexe triphosphineborane platine. Ces ligands ont ensuite permis de synthétiser les complexes triphosphine-borane (TPB) avec les 3 premiers métaux des séries X et XI. Ces complexes sont composés de trois bras "phosphanyles" reliés par un bore. Ce ligand tétradentate de type L_3Z forme une "cage" autour du métal (fig 5.1). Le complexe adopte une géométrie hélicoïdale de symétrie C_3 résultant de la propension des bras des ligands à former une conformation enveloppe. Cette structure "cage" rigidifie la géométrie du complexe, nous pouvons alors parler de complexes à géométrie contrainte. Ainsi quelque-soit le métal, l'orientation du métal est similaire, nous pourrions alors dans une certaine mesure faire abstraction des facteurs géométriques et nous concentrer sur les facteurs électroniques pour l'étude de l'interaction métal-bore.

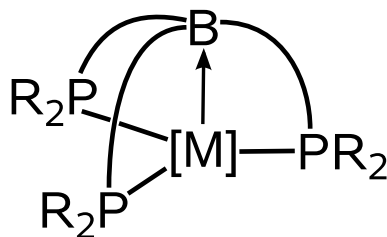


FIG. 5.1: Forme générale des complexes triphosphine-borane, $[M]=M, MX_1$

Pour mieux comprendre l'interaction du bore en tant que ligand Z et du métal et

notamment l'influence du centre métallique, l'étude présentée dans ce chapitre porte sur la série des métaux du groupe X (nickel, palladium, platine), ainsi que du groupe XI associé à un chlore (cuivre, argent, or), afin d'avoir une vue d'ensemble des interactions métal-bore dans des complexes isoélectroniques. Nous vérifierons qu'ils possèdent tous un caractère d^{10} , en analogie avec le chapitre précédent dans lequel nous avons vu que le ligand Z ne modifie pas le degré d'oxydation dans les complexes DPBAuCl.

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord le contexte de l'étude, de la synthèse des complexes à leurs caractérisations expérimentales. Puis dans la deuxième section, nous étudierons l'influence du métal sur l'interaction métal-bore par une combinaison d'outils théoriques. Nous dégagerons les tendances dans les deux séries, et les comparerons entre elles pour extraire la façon dont le métal peut moduler l'interaction. Avant cela, abordons le thème de la basicité de Lewis des métaux de transition.

Basicité de Lewis des métaux de transition : Le concept acide-base de Lewis est d'usage courant en chimie organique, alors que le concept de basicité de Lewis pour les métaux de transition est moins développé. Une étude menée par Irwing-Williams[83] est l'une des premières tentatives de classement de l'acidité. Il a montré que l'affinité des ions métalliques au même degré d'oxydation augmente dans la série. La connaissance du caractère acido-basique est un outil important car il peut permettre de prédire la réactivité ou encore l'affinité d'un ligand avec le métal. L'exemple de métaux agissant à la fois comme acide et base de Lewis sont courants. Par exemple avec des ligands de type CO, la présence d'une donation σ du ligand et la rétrodonation π du métal vers le ligand induit un comportement à la fois acide et base de Lewis du métal et du ligand. Toutefois le cas d'un métal se comportant comme une "pure" base de Lewis vis-à-vis d'un ligand est plus rare. Dans la littérature, les cas recensés sont soit l'interaction avec un proton H^+ , soit les interactions avec les boranes et leurs analogues.

Nous avons mentionné de nombreux exemples de complexe CGC avec un métal donneur vers un bore. Toutefois, la famille des complexes métalloboratranes n'est pas suffisamment complète et homogène pour dégager une tendance sur la basicité de Lewis attendue pour un métal. C'est une des raisons de l'étude que nous présentons dans ce chapitre. Nous allons étudier une série isoélectronique de métaux d^{10} des séries X et XI. Pouvons-nous tenter de prédire la basicité attendue, qui reflétera la force de l'interaction avec le bore ?

Nous pouvons tenter de raisonner par analogie avec les composés organiques. La basicité est liée à plusieurs propriétés du métal. Dans nos complexes, tous les composés possèdent le même ligand triphosphineborane, donc nous pouvons écarter l'effet de ligand. La basicité augmente quand on descend dans un groupe. Donc nous nous attendons à ce que l'or et le platine soient plus basique que le palladium et l'argent, et que le nickel et le cuivre.

Pour aller plus loin, regardons la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson[84]. Brièvement, cette théorie classe les acides et les bases en deux catégories, les durs (hard) et les mous (soft). Dans ce concept, un acide dur réagit préférentiellement (pour former un adduit) avec une base dure, et vice-versa pour les acides-bases mous. Il est admis que BH_3 est un acide de Lewis mou, alors que BCl_3 est un acide dur et $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ est médian entre les deux situations. Ainsi le bore dans notre ligand triphosphine-borane aura tendance à se trouver plus proche de la situation de BCl_3 , donc il aura plus de facilité à former une interaction avec une base de Lewis dure. Pour évaluer la dureté des métaux, il faut combiner plusieurs critères. Le rayon atomique, l'électronégativité, la polarisabilité et l'énergie de première ionisation sont autant de paramètres qui permettent cette évaluation (fig 5.2).

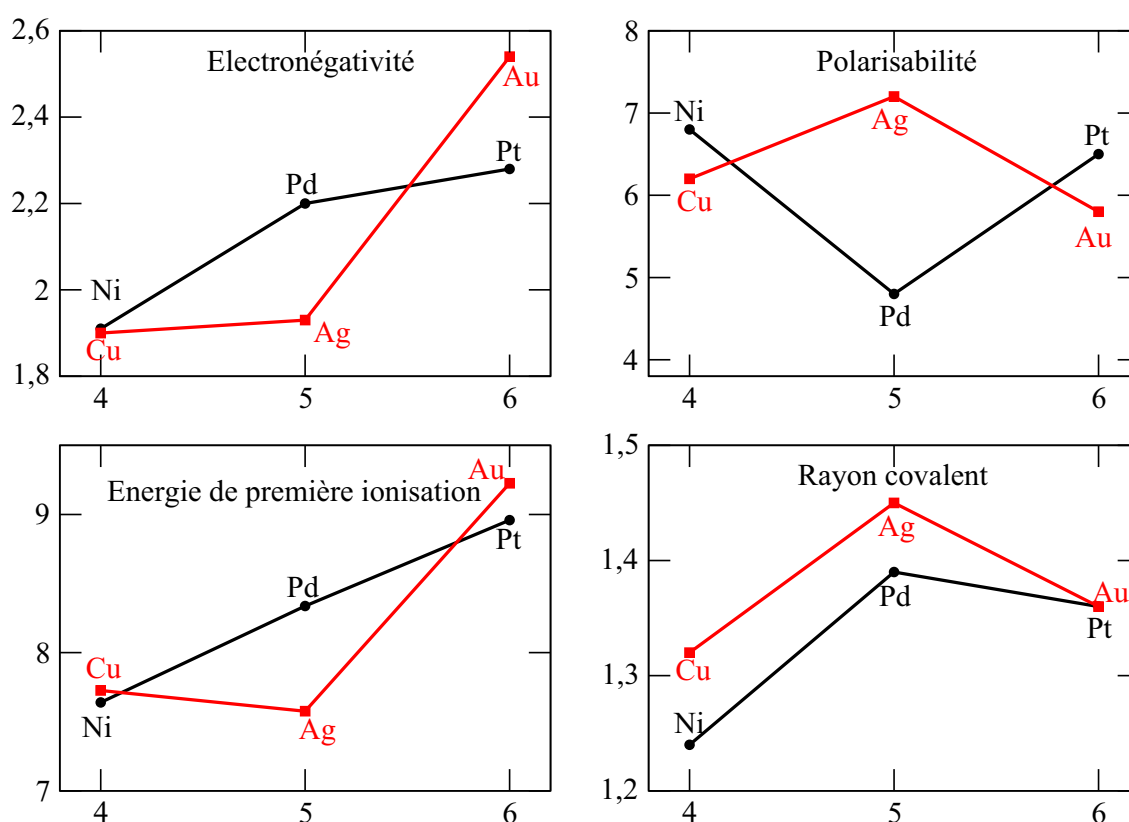


FIG. 5.2: Paramètres pour l'évaluation de la dureté des métaux du groupe X et XI [85]

La dureté d'une base dans le modèle de Lewis est la capacité de l'atome ou de la molécule à partager un doublet électronique de sa couche de valence. Ainsi une base dure est en général un atome ou une molécule petite et fortement chargée, dont le centre est très électronégatif et peu polarisable. Ainsi au niveau de la polarisabilité, tous les métaux considérés sont équivalents avec le palladium le moins polarisable. Au niveau des rayons covalents, nous pouvons voir que les atomes d'or et de platine sont plus petits que l'argent et le palladium respectivement alors qu'ils appartiennent

à la période supérieure. Cela est dû aux effets relativistes importants pour l'or et le platine. Les atomes les plus petits sont le cuivre et le nickel. L'électronégativité de Pauling et l'énergie de première ionisation montrent la même tendance. Dans l'ordre croissant, les métaux sont le nickel, le cuivre et l'argent équivalents, puis le palladium, le platine, et enfin l'or qui est le plus électronégatif et qui possède la plus forte énergie de première ionisation. L'énergie de première ionisation correspond à la force nécessaire en eV pour arracher un électron de valence. L'électronégativité permet d'entrevoir la nature d'une liaison à partir de la différence entre deux éléments. L'électronégativité du bore est de 2.04. Donc le bore aura tendance à former des liaisons plutôt covalente avec l'or et le platine et plutôt ionique avec le cuivre et le nickel. Toutefois, la difficulté de combiner les différents paramètres intrinsèque de ces métaux, rend difficile la prédiction de leurs duretés comme base de Lewis et ainsi de présager de la force de l'interaction métal→bore dans les différents métalloboratranes. Par conséquent, l'étude théorique de ces complexes est importante pour étudier la variation de cette interaction.

5.2 synthèse, RMN, géométrie des complexes

Les complexes triphosphine-bore (TPB[M]) ont été synthétisés pour les 3 premiers métaux des groupes X et XI. Chronologiquement, les complexes triphosphanyl-borane ont d'abord été synthétisés en or et platine, les résultats laissant apparaître une interaction métal-bore intéressante, la variation des métaux des deux groupes X et XI dans le complexe a ensuite été étudiée. Les réactions sont représentées dans la figure 5.3 (Pour plus de détails voir la thèse de Marie Sircoglou [[?]]). Les complexes sont tous obtenus avec de bons rendements (>72%). Un complexe d'or cationique (TPBAu⁺) a aussi pu être obtenu par cationisation directe du complexe TPBAuCl par le trichlorure de gallium (GaCl₃).

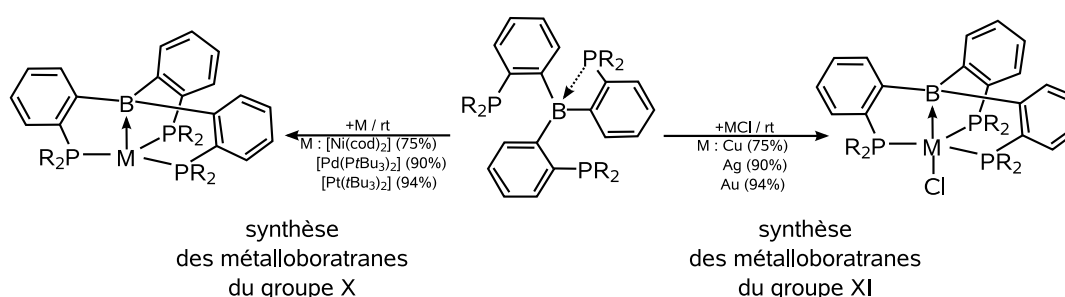


FIG. 5.3: Synthèse des complexes triphosph pour la série des métaux X et XI

Nous allons donc décrire le complexe de platine, et le comparer dans la série du groupe X, puis nous ferons de même avec le complexe d'or et la série du groupe XI. La structure RX est présentée par l'exemple de la TPBAuCl (fig 5.4). Les principaux paramètres retenus pour la comparaison des séries sont la distance métal-bore, la distance

métal-phosphore, la pyramidalisation du bore et l'hélicité. Pour pouvoir comparer les distances métal-bore en faisant abstraction de la différence de rayon entre les différents métaux, nous introduisons $r_{M-B} = \frac{\text{distance métal-bore}}{r_B+r_M}$ comme le rapport de la distance métal-bore sur la somme des rayons covalents des deux atomes. Ils sont regroupés dans le tableau 5.1 pour les métaux du groupe X, et dans le tableau 5.2 pour les métaux du groupe XI. La discussion portera sur les géométries obtenues en RX.

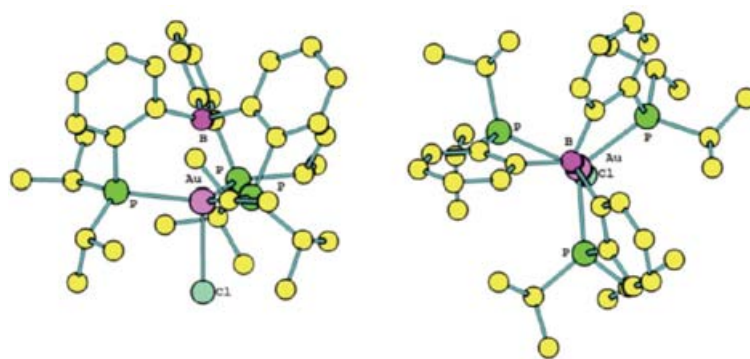


FIG. 5.4: Complexe TPBAuCl, vue de face et profil

	TPBNi		TPBPd		TPBPt	
	RX	DFT	RX	DFT	RX	DFT
M-B	2.17	2.16	2.25	2.25	2.22	2.25
M-P	2.20	2.27	2.35	2.41	2.30	2.38
ΣB	339.1	341.2	341.8	340.5	336.7	338.4
θ_{PMBC}	26.2	29.7	28.3	28.8	24.3	27.0

θ_{PMBC} : angle dièdre entre le phosphore, le métal, le bore et le carbone ipso du bore.

TAB. 5.1: Principaux paramètres géométriques des complexes du groupe X, comparaison théorie / expérience (distance en Å et angle en °)

TPBPt : La liaison Pt-B est de 2.22 Å et le rapport r_{M-B} est de 1.01. La pyramidalisation du bore est de $\Sigma B=336.7^\circ$ (tab 5.1), donc le bore est plus pyramidalisé que dans le complexe DPBAuCl supposant l'existence d'une interaction platine→Bore. Le complexe adopte une structure pentacoordinée de type L_3ZAuCl (L=P, Z=B). Le centre métallique est de type pyramide-trigonal avec une déviation faible de seulement 0.17° du plan formé par la base trigonal des phosphores. Le complexe TPBPt adopte une configuration enveloppe de symétrie C_3 , dans lequel les bras phosphanyles adoptent une conformation enveloppe autour de la liaison or-bore tous dans le même sens. Ainsi un paramètre d'hélicité peut être proposé, c'est θ_{PMBC} , l'angle dièdre phosphore-métal-bore-Carbone (Ipso du bore). Le complexe TPBPt présente un paramètre d'hélicité de $\theta_{PMBC}=24.3^\circ$.

Groupe X : Des graphiques illustrant l'évolution des principaux paramètres dans les séries sont présentés figure 5.5. Au niveau de la distance métal bore, le complexe de nickel a la plus courte, suivi du platine puis du palladium, mais au vu du rapport r_{M-B} l'ordre suit la série. Pour autant est-ce un indice suffisant pour classer les métaux dans l'ordre de la série ? Car, en effet, la pyramidalisation, premier indice de l'interaction montre le platine comme le plus pyramidalisé, suivi du nickel, puis du palladium. L'hélicité suit cette ordre $Pt < Ni < Pd$. A première vue la force de l'interaction métal-bore ne suivrait pas le numéro atomique dans le groupe X.

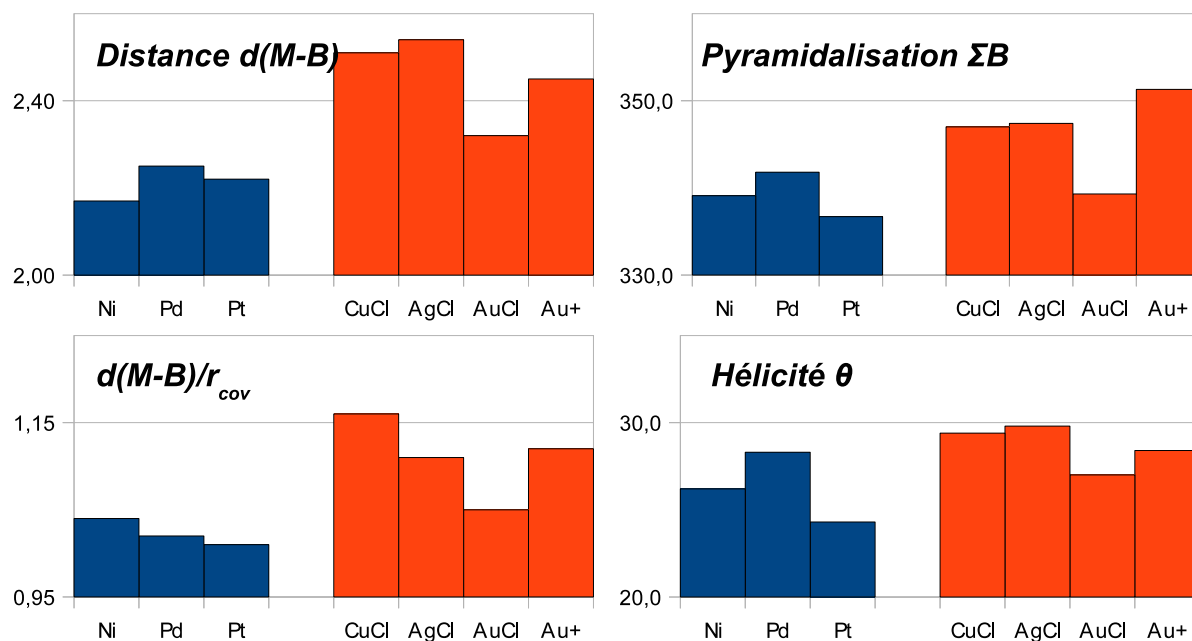


FIG. 5.5: Comparaison des paramètres géométriques des complexes des groupes X et XI

TPBAuCl : Tout d'abord, pour le complexe TPBAuCl (tab 5.2), la liaison or-bore (2.32 Å) et la pyramidalisation du bore ($\Sigma B=339.3^\circ$) sont similaires au complexe $DP^{iPr}B^{Ph}AuCl$ (2.31 Å; $\Sigma B=341.2^\circ$), alors que la liaison or-chlore est légèrement plus longue (+0.09 Å) et la liaison or-phosphore aussi (+0.1 Å). Le rapport r_{M-B} ne dépasse que peu l'unité. (1.05 Å). Toutefois, la pyramidalisation du bore suggère la présence de l'interaction or-bore. Le complexe adopte donc une structure pentacoordinée de type L_3ZXAu (L=P, Z=B, X=Cl). L'or dévie du plan trigonal formé par les phosphores de seulement 0.30 Å, l'angle bore-or-chlore est de 179.7° , quasi-linéaire. Ainsi l'or a un environnement bipyramide-trigonal. Le complexe adopte le même type d'hélicité que le complexe de platine, avec $\theta_{PMB} = 27.0^\circ$.

Groupe XI : Dans le groupe XI, nous avons la même perturbation des paramètres que précédemment, toutefois les complexes de cuivre et d'argent sont très proches avec

une pyramidalisation faible ($\Sigma B > 347^\circ$) et un rapport r_{M-B} bien supérieur à 1. Le complexe d'or neutre se détache de ses homologues avec une pyramidalisation forte, proche de celle du platine. Cela est sûrement dû aux effets relativistes de l'atome d'or qui implique une orbitale d très diffuse par rapport au autre élément du groupe. Enfin, la cationisation de l'or s'accompagne d'une très forte baisse de la pyramidalisation (-12.2° de pyramidalisation) et d'une augmentation de la liaison or-bore de +0.1Å ce qui est en accord avec une plus faible interaction, due à l'appauvrissement électronique de l'or .

	TPBCuCl		TPBAgCl		TPBAuCl		TPBAu ⁺	
	RX	DFT	RX	DFT	RX	DFT	RX	DFT
M-B	2.51	2.57	2.54	2.54	2.32	2.32	2.45	2.49
M-P	2.36	2.40	2.50	2.54	2.42	2.48	2.39	2.47
M-Cl	2.37	2.36	2.58	2.56	2.61	2.60	x	x
ΣB	347.0	347.5	347.4	346.1	339.3	338.6	351.3	350.8
θ_{PMBC}	29.4	30.7	29.8	31.0	27.0	28.6	28.4	29.0

TAB. 5.2: Principaux paramètres géométriques des complexes du groupe XI, comparaison Théorie, expérience (distance en Å et angle en °)

RMN Dans le groupe X, le spectre RMN du phosphore ^{31}P montre un unique déplacement chimique de 35 ppm, 41 ppm et 79.9 ppm pour le nickel, le palladium et le platine respectivement. Le même comportement est observé dans le groupe XI avec un signal ^{31}P unique pour le cuivre à 18.8 ppm et pour l'or à 47.6 ppm. L'argent quant à lui à un doublet centré à 26.6 ppm correspondant au couplage avec l'argent qui comporte 2 isotopes. La présence de ces déplacements chimiques montre que les 3 phosphores de chaque complexe ont un environnement identique, confirmant la symétrie C_3 .

La RMN du bore ^{11}B a été menée sur les complexes. Pour le groupe X, le déplacement chimique du bore ^{11}B est pour chaque métal $\delta_{B_{Ni}}=15.9$ ppm, $\delta_{B_{Pd}}=27.3$ ppm et $\delta_{B_{Pt}}=18.2$ ppm . Ces déplacements chimiques sont sans conteste une évidence de la présence d'une interaction métal→bore. En comparaison un bore tricoordiné libre BPh_3 a un déplacement chimique de l'ordre de 60 ppm. Ces déplacements chimiques sont les plus bas observés dans une interaction métal-ligand. Dans le groupe XI, les déplacements chimiques du bore pour les complexes de cuivre et d'argent sont de $\delta_{B_{Cu}}=53.8$ ppm et de $\delta_{B_{Ag}}=59.1$ ppm, et proche de BPh_3 . Alors que le déplacement chimique du bore pour le complexe d'or est de 27.7 ppm, du même ordre que dans le groupe X. Enfin la RMN du bore du complexe d'or cationique montre un pic à 56.6 ppm, du même ordre que le cuivre ou l'argent. La figure 5.6 ne montre pas un comportement linéaire dans les séries. Cependant comparés aux paramètres géométriques (fig 5.5), la même tendance se dégage, c'est à dire que le groupe X semble posséder une interaction plus forte que le groupe XI). Le palladium est le plus haut dans le groupe X. Dans le groupe

XI, le cuivre et l'argent sont très proches, et le comportement de l'or se rapproche du groupe X.

Enfin la RMN du proton et du carbone 13 des isopropyles des phosphores indique un environnement exo/endo. Ce qui correspond à deux formes énantiomériques, équivalent à l'inversion de l'hélicité. Ce point sera développé dans la partie 5.4.

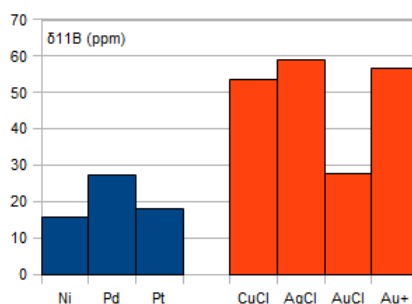


FIG. 5.6: Déplacement chimique RMN du ¹¹B (ppm) dans les complexes TPB du groupe X et XI

Conclusion : Les complexes de métaux du groupe X montrent des signes d'interactions plus fortes envers l'atome de bore que les métaux cuivre et argent. Le platine semble être le métal ayant le plus d'interaction avec le bore, et le complexe d'or semble montrer le même comportement que le groupe X. Avec les mêmes outils que pour les DPB, nous attendons de l'étude théorique une confirmation de ce classement, ainsi que l'explication des effets mis en causes.

5.3 Influence du métal, étude théorique

Tous les paramètres structuraux sont bien reproduits théoriquement excepté la pyramidalisation qui ne suit pas la même tendance que les données expérimentales, le nickel et le palladium sont inversés. Toutefois les différences entre les deux pyramidalisations expérimentalement et théoriquement étant petites, cela ne remet pas en cause la méthode. La comparaison des principaux paramètres géométriques entre théorie et expérience est présentée dans les tableaux 5.1 pour les métaux du groupe X et dans le tableau 5.2 pour les métaux du groupe XI. Les résultats sont en bon accord avec l'expérience, avec une variation maximum pour la liaison or-phosphore de 0.08 Å pour le complexe de platine et un écart inférieur à 2° sur la pyramidalisation du bore. Les paramètres RMN du bore sont bien reproduits. Pour comparer les complexes triphosphines-boranes avec les complexes diphosphines et mettre en avant l'influence du métal sur l'interaction M→B, nous avons effectué une étude électronique sur les complexes.

5.3.1 OM

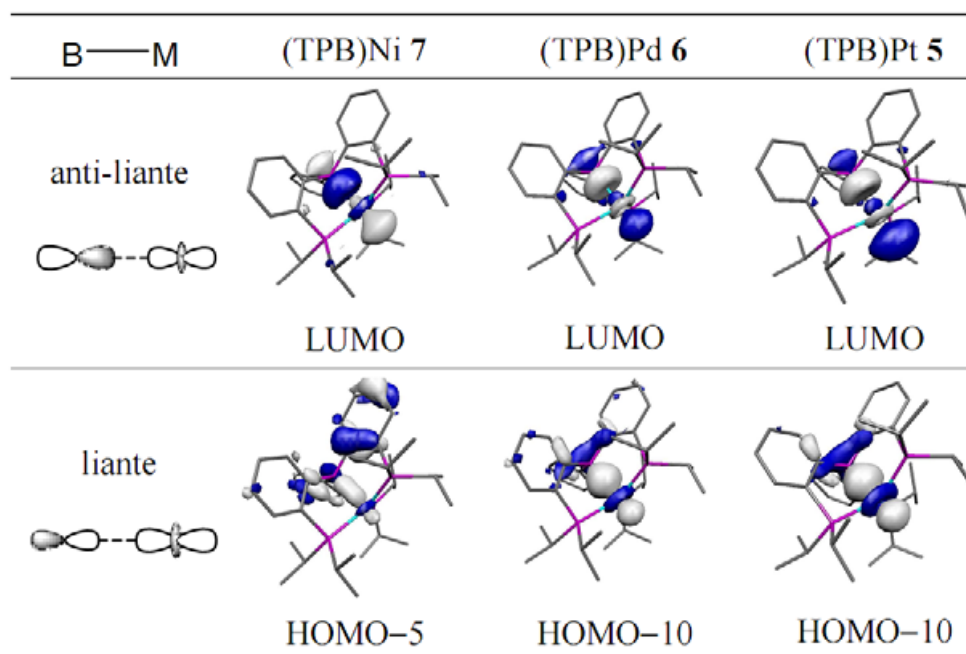


FIG. 5.7: Orbitales moléculaires des TPBM du groupe X (isocontour 0.05)

Les orbitales dans le groupe X : L'interaction métal-bore est identifiable du point de vue des orbitales moléculaires. Une orbitale liante a pu être isolée pour tous les complexes ainsi que l'antiliante correspondante (fig 5.7). Dans les orbitales liantes or-bore, l'orbitale atomique impliquant l'or a un caractère d_{z^2} et celle impliquant le bore exhibe un caractère p_z , alors que dans les complexes DPBAuCl celle de l'or avait un caractère $d_{x^2-y^2}$. Les orbitales anti-liantes sont les plus basses vacantes pour tous les complexes. Ainsi nous avons une interaction à 2 centres - 2 électrons montrant l'existence d'une donation de l'or vers le bore. Il est à noter la présence d'une contribution des carbones ipso du bore dans les orbitales.

Toutefois, la contribution du bore dans les orbitales liantes est faible. Dans le tableau 5.3 sont présentées les valeurs en pourcentage de la contribution des atomes de bore, d'or et de phosphore dans les orbitales liantes et anti-liantes pour chaque métal, obtenues par la méthode des "C²". La contribution du bore est au maximum de 8.32% pour le complexe de platine et diminue jusqu'à 3.25% dans le complexe de nickel. Le ratio contribution de l'or sur contribution du bore est de 4.4 pour le nickel, 7.7 pour le palladium, 7.4 pour le platine. La contribution des phosphores est négligeable. Par analogie avec les complexes diphosphine-bore or chlore, la faible contribution du bore dans l'orbitale liante or-bore serait un signal d'un métal d^{10} . La contribution du bore dans le complexe de nickel est équivalente à celle du bore dans les complexes DPBAuCl. Cette contribution est légèrement supérieure en palladium et platine. En regardant le % de contribution du bore par rapport au % de contribution du métal, l'ordre de l'in-

teraction métal-bore attendus pour les métaux du groupe X est dans l'ordre croissante nickel < palladium < platine.

<i>Ni</i>	Ni	B	P	<i>Pd</i>	Pd	B	P	<i>Pt</i>	Pt	B	P
AL M-B	29.96	12.38	7.44	AL M-B	26.32	15.87	8.56	AL M-B	31.57	13.17	7.83
L M-B	14.28	3.25	2.98	L M-B	55.28	7.17	1.80	L M-B	61.77	8.32	1.70

TAB. 5.3: Participation des atomes (%) dans les OM pour les métaux du groupe X (AL = anti-liante, L=liante)

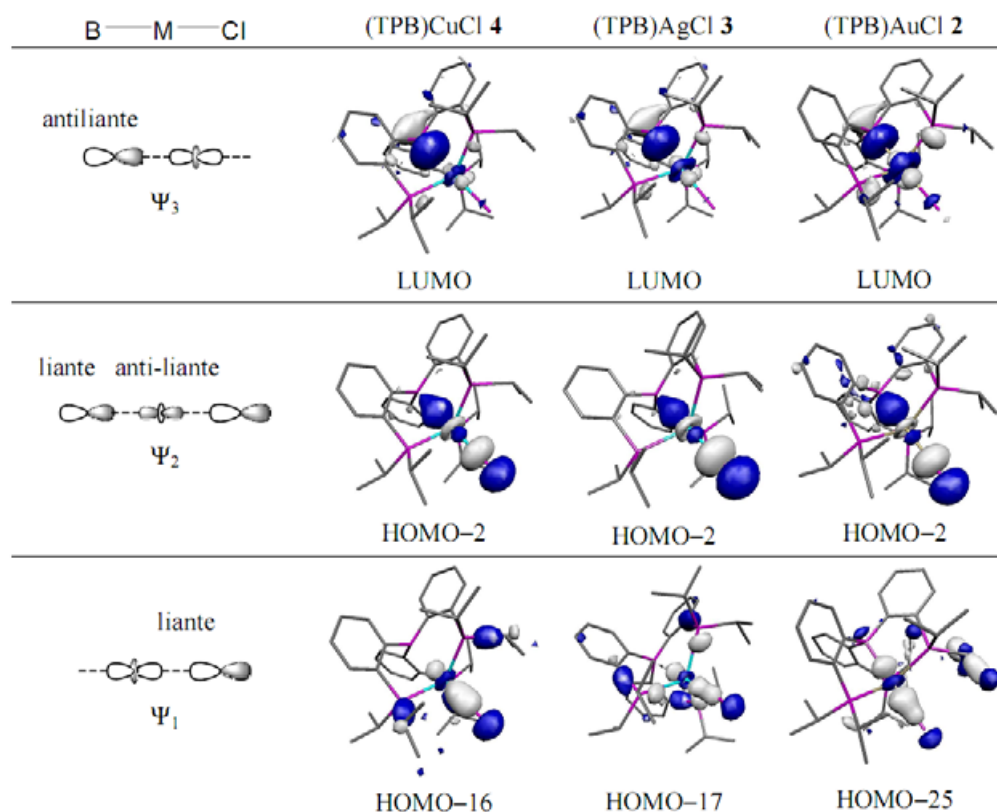


FIG. 5.8: Orbitales moléculaires des TPBMCl du groupe XI (isocontour 0.05)

Les orbitales du groupe XI : Pour les complexes du groupe XI, une orbitale liante métal-bore a été localisée. Elle possède en plus un caractère anti-liant métal-chlore. Les orbitales anti-liantes métal-bore correspondantes sont pour tous les complexes la plus basse vacante (LUMO). En outre, l'orbitale liante métal-chlore a été localisée. Ainsi nous avons une interaction à 3 centres (le bore, le métal, le chlore) et 4 électrons (2 électrons du métal, et 2 électrons du chlore). Les orbitales sont représentées dans la figure 5.8 avec un isocontour de 0.05. Une contribution des carbones ipso du bore est présente dans les orbitales dans une plus petite proportion que dans le groupe X.

Les orbitales mettent en jeu les orbitales atomiques de type p_z du bore et du chlore, et l'orbitale atomique d_{z^2} de l'or comme pour leurs analogues du groupe X. Les contributions des atomes dans les orbitales sont regroupées dans le tableau 5.4. Pour l'orbitale

liante du complexe de cuivre, la contribution du bore est faible, 2.07%, l'orbitale est principalement le reflet de l'interaction anti-liante cuivre-chlore avec une participation de 33.8% et 36.9% du cuivre et du chlore respectivement. Pour tout les métaux, le caractère majoritairement d_M nous indique la aussi une configuration d^{10} des différents complexes. Même pour le complexe d'or qui exhibe la plus forte participation du bore dans l'orbitale liante M-B, cette participation est inférieure à 5%. Ainsi comme pour les métaux du groupe X, le métal garderait un caractère d^{10} . Les pourcentages de participation moindres par rapport au groupe X dessinent des interactions plus faibles que pour le groupe XI. Dans le groupe lui-même, l'ordre croissant de l'interaction métal-bore qui se dégage est cuivre < argent < or.

<i>CuCl</i>	M	B	P	Cl
AL M-B	12.74	20.58	16.06	3.14
L M-B	33.77	2.07	6.16	36.88
L M-Cl 143/142	45.51/25.23	0.25/0.52	13.11/15.46	15.43/18.78

(a)

<i>AgCl</i>	M	B	P	Cl
AL M-B	19.00	19.10	17.65	2.63
L M-B	20.15	2.59	7.50	49.42
L M-Cl 141/130	20.51/53.72	1.70/0.96	20.34/4.29	8.98/5.02

(b)

<i>AuCl</i>	M	B	P	Cl
AL M-B	28.00	10.24	25.52	3.99
L M-B	18.88	4.15	4.27	42.10
L M-Cl	25.90	2.77	2.81	8.41

(c)

TAB. 5.4: Participation des atomes (%) dans les OM pour les métaux du groupe XI (méthode "C²")

Cas de la TPBAu⁺ (fig 5.9) : L'abstraction du chlorure sur l'or a plusieurs effets. Alors que pour le complexe neutre l'orbitale liante était la HO-2 (comme tout les complexes du groupe XI), en cationique elle plonge en HO-16 (dans le groupe X, les orbitales liantes sont toutes situées dans des orbitales profondes). Les orbitales possèdent les mêmes caractéristiques que les complexes du groupe X. Ceci montre que le chlore a une influence importante sur le schéma orbitalaire des complexes en augmentant fortement le niveau de l'orbitale liante. Cela se retrouve dans les pourcentages de participation de l'or dans l'orbitale. Enfin, la contribution des orbitales du bore dans l'orbitale liante est très faible (2.44 %).

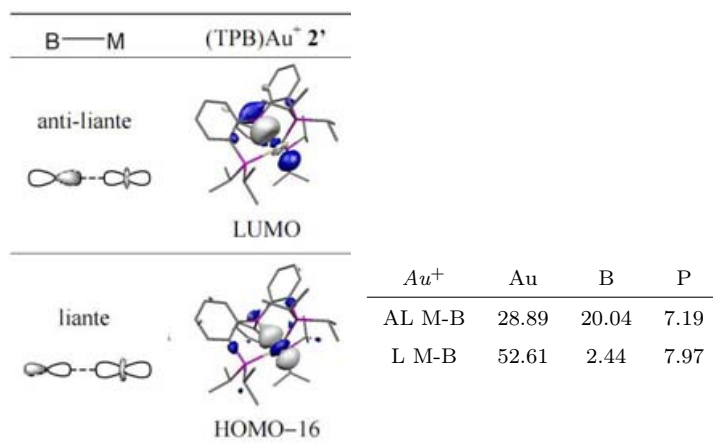


FIG. 5.9: Orbitales moléculaires et participation des atomes (%) dans ces OM, pour le complexe d'or cationique (méthode "C2")

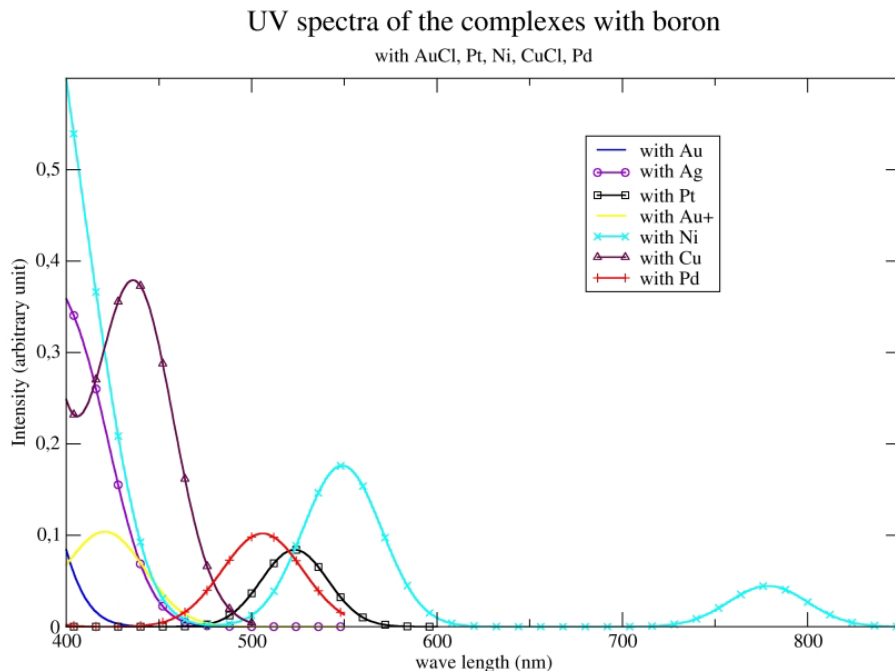
Ainsi l'étude des OM a mis en évidence l'interaction du métal et du bore dans tout les complexes. Cette interaction est le résultat du recouvrement de l'orbitale atomique d_{z^2} du métal avec l'orbitale atomique p_z du bore. Dans le groupe XI, le chlore joue un rôle important dans l'interaction. En effet, il permet une interaction à 3 centres, 4 électrons qui permet à l'orbitale atomique d_{z^2} du métal d'être accessible pour le bore. En nous basant sur les contributions des orbitales atomiques du bore, l'interaction métal - bore regroupe les métaux en 3 groupes : $[Au^+, Cu, Ag]$ avec une contribution inférieure à 3% ; $[Au, Ni]$ avec une contribution entre 3 et 6%, et enfin $[Pd, Pt]$ avec une contribution de l'orbitale p_z du bore supérieure à 6%. Cette tendance peut être contestée car l'étude menée sur les orbitales moléculaires ne reflète pas le recouvrement des orbitales moléculaires. Toutefois cette étude permet de mettre en avant l'effet géométrique du ligand. La structure cage du ligand place le bore dans un alignement favorable pour une interaction avec l'orbitale d_{z^2} du métal.

5.3.2 Couleur des complexes

Les spectres UV-visibles découlent directement des orbitales moléculaires. En effet, l'excitation lumineuse induit une excitation des électrons qui peuvent alors être transférés vers des orbitales virtuelles, ainsi nos complexes passeront d'un état fondamental à un ou plusieurs états excités. l'absorption de photon correspondante est mesurable expérimentalement par l'observation du spectre d'absorption et nous fournissent des informations sur les niveaux orbitales. Les complexes obtenus expérimentalement possèdent des couleurs différentes, incolore pour l'argent et l'or, gradient de rouge pour le nickel, palladium et platine, et orange-jaune pour le complexe de cuivre (tab 5.10). C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude théorique des spectres d'absorption des complexes triphosphineboratranes. Nous avons mené des calculs selon la théorie de la

fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT[86, 87]. Cette théorie dérive d'un théorème du type Hohenberg-Kohn pour l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Elle permet le calcul de spectres de photo-absorption ou, plus généralement, l'étude de l'interaction de la matière avec des champs électromagnétiques. En appliquant la TDDFT, après avoir déterminé la fonction d'onde de l'état fondamental d'une molécule, il est possible d'explorer et comprendre la complexité de son spectre d'absorption, en ayant en même temps des informations sur la nature des états excités.

Les valeurs λ_{max} observées expérimentalement sont très bien reproduites (tableau dans fig 5.10). Les spectres simulés absorbent tous dans la zone visible (jaune (CuCl), orange (Pd), rouge (Pt) et bleu (Ni)), sauf pour les complexes d'or et d'argent qui absorbent dans le proche UV. Les spectres dans la gamme visible (400-800 nm) sont représentés dans la figure 5.10.



λ_{max}	TPBNi	TPBPd	TPBPt	TPBCuCl	TPBAgCl	TPBAuCl	TPBAu ⁺
expérimental	572	511	541	404	incolore	incolore	X
théorique	549 / 549	501 / 511	519 / 528	436 / 437	402 / 405	359 / 362	417 / 424
sans Bore	779	393	404	315	300	314	304

FIG. 5.10: Spectre visible simulé (TD-DFT) et comparaison des λ_{max} UV-visibles expérimentales et théoriques des complexes triphosphineboratrane

L'étude TD-DFT révèle que ces bandes sont reliées à une double transition. C'est pourquoi dans le tableau, deux valeurs sont indiquées dans les données théoriques. Ces deux bandes correspondent à une transition des électrons de l'orbitale la plus haute occupée vers la plus basse vacante pour la longueur d'onde la plus grande, et à une transition de la HO-1 vers la plus basse vacante pour la seconde longueur d'onde. La HO et la HO-1 sont des orbitales centrées sur le métal avec une participation des

phosphores (dans le groupe XI, il y a aussi une participation du chlore). L'orbitale la plus basse vacante est, pour tous les complexes, l'orbitale anti-liante métal-bore. Donc le spectre UV-visible traduit la capacité du bore à baisser l'énergie de l'orbitale la plus basse vacante. L'ordre des λ_{max} dans le groupe X est : de l'UV vers l'infrarouge, le palladium, le nickel et le platine. (Cette tendance suit les paramètres géométriques de la pyramidalisation et de l'hélicité.) .

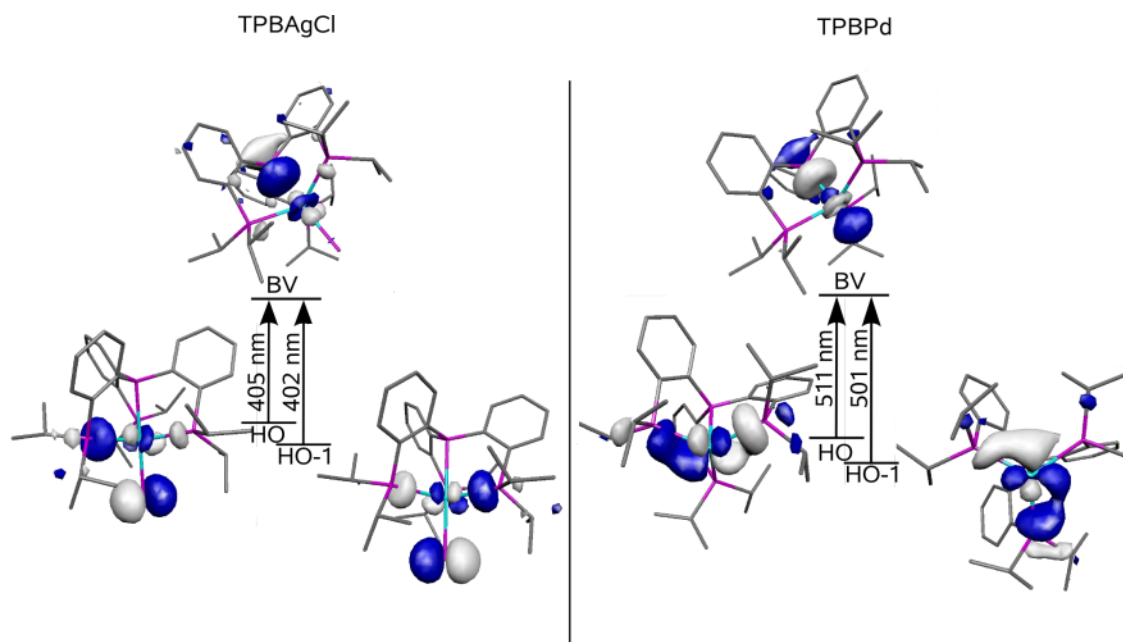


FIG. 5.11: Illustration des transitions observées dans le domaine UV-visible pour l'argent et le palladium

Influence du bore : comparaison des complexes avec et sans bore Pour mieux appréhender les effets du bore sur les spectres et toujours dans l'optique de comprendre l'interaction or-bore, nous avons effectué les optimisations des complexes triphosphines sans le bore : $[M](\text{PiPr}_2\text{Ph})_3$ ($[M]=\text{M}$ ou MCl). Tout de suite nous avons pu remarquer la disparition des bandes d'absorptions précédentes. Une illustration des spectres des complexes avec et sans bore pour l'or et le platine est présentée figure 5.12. Les deux premiers états excités concernent encore la HO et la HO-1, mais vers plusieurs orbitales vacantes possibles, toutefois principalement vers la BV. Les HO et HO-1 sont toujours les mêmes orbitales mais l'orbitale la plus basse vacante est maintenant centrée sur le métal et de caractère p_z . L'orbitale d_{z^2} est doublement occupée, elle est dégénérée avec les autres orbitales d. Ainsi l'ajout du bore conduit à un effet bathochrome important en rendant accessible l'orbitale la plus basse vacante, ce qui diminue la différence HO-BV dans les complexes. Le "shift" de la bande d'absorption entre les complexes avec et sans l'atome de bore est variable (de 48nm pour l'atome

d'or, à 260nm pour l'atome de nickel), et n'est pas linéaire.

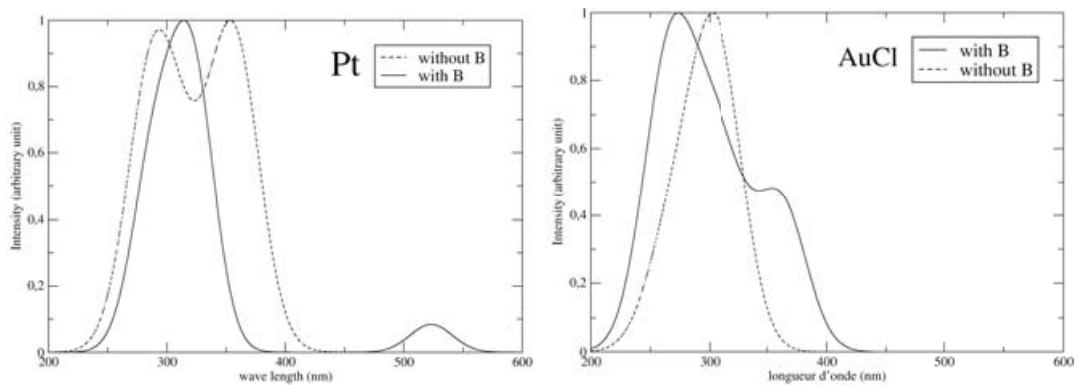


FIG. 5.12: Spectre visible simulé (TD-DFT) et comparaison des λ_{max} UV-visibles expérimentales et théoriques des complexes triphosphineboratrane

Au vu des observations du spectres UV-visible, il est clair que l'atome de bore a une influence sur les orbitales de l'or. Mais sur les seules critères orbitales, il est difficile d'établir un classement des interactions métal→bore. Ainsi nous allons utiliser la NBO pour tenter de constituer une hiérarchie des interactions entre les différents métaux du groupe X et XI, et l'atome de bore.

5.3.3 NBO

Pour faciliter la comparaison de comportement de l'interaction et pour plus de lisibilité, nous séparerons dans un premier temps, l'étude du groupe X et XI, puis nous les confronterons.

Groupe X	Complexe avec Bore			Complexe sans Bore	
	M	B	P	M	P
Ni	0.218	0.520	0.979	-0.0549	0.961
Pd	0.136	0.583	0.982	-0.099	0.964
Pt	0.144	0.537	1.012	-0.154	0.990

TAB. 5.5: Charges naturelles des atomes principaux des complexes du groupe X

Variation dans la série du groupe X : Au niveau des charges naturelles (tab 5.5), les charges des phosphores augmentent légèrement dans les complexes avec le numéro atomique. Pour faciliter la compréhension de l'influence du bore dans le complexe, nous introduisons Δq_M définie comme la différence de charge du métal entre le complexe et le complexe non boré, ainsi que Δq_B définie comme la différence de charge du bore entre le complexe et le ligand libre ($\delta B_{ligand} = 0.92$), et Δq_P pour les phosphores entre le complexe avec et sans bore. Ces paramètres nous permettent d'estimer la quantité de transfert de charge du métal vers le bore et permettent de limiter l'influence de la

charge du métal libre au regard de la série des complexes. La variation de charge du phosphore Δq_P est faible (<0.02), donc le bore n'a pas d'influence sur l'interaction métal-phosphore. Δq_B est négatif et Δq_M est positif (fig 5.13). Ceci est un indice évident d'une donation d'électrons du métal vers le bore. La plus basse variation, et donc interaction, est attendue pour le palladium ($\Delta q_M : +0.24; \Delta q_B : -0.34$), suivi du nickel ($\Delta q_M : +0.27; \Delta q_B : -0.40$) et du platine ($\Delta q_M : +0.30; \Delta q_B : -0.39$).

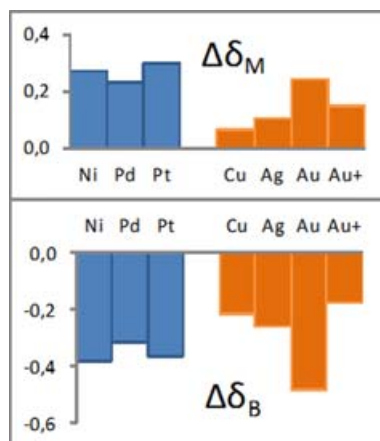


FIG. 5.13: Variation des charges atomiques NBO

Nous avons ensuite regardé l'interaction au second ordre (tab 5.6). Cette analyse est fastidieuse à mener car l'algorithme trouve des interactions au second ordre entre pratiquement toutes les orbitales naturelles. Nous avons donc relevé les interactions les plus significatives entre le métal et le bore. Les valeurs sont importantes, elles sont supérieures à 60 kcal/mol pour le nickel et le palladium, et supérieures à 150 kcal/mol pour le platine. L'orbitale naturelle donneuse du métal est de caractère principal d_{z^2} , et l'acceptrice du bore est de type p_z . Ceci est conforme à l'analyse des orbitales moléculaires. Le palladium et le nickel sont proches ainsi nous pouvons seulement déduire de l'interaction au second ordre que l'interaction la plus forte est attendue pour le platine.

Groupe X	Ni	Pd	Pt
$CRM \rightarrow LP * B$	17.95	22.11	26.72
	5.72	11.40	15.06
$LPM \rightarrow LP * B$	61.19	64.59	145.06
$LPM \rightarrow RY * B$	X	X	13.91

TAB. 5.6: Interaction au second ordre pour les métaux du Groupe X

5.3 Influence du métal, étude théorique

		Population naturelle	Configuration électronique naturelle	somme s et d
Ni	[MB]	27.78 // 0.27	[core]4S(0.39)3d(9.36)4p(0.01)4d(0.01)5p(0.01)	9.76
	[M]	28.06	[core]4S(0.40)3d(9.62)4p(0.01)4d(0.01)5p(0.01)	10.03
Pd	[MB]	45.86 // 0.23	[core]5S(0.38)4d(9.48)5d(0.01)6d(0.01)7p(0.01)	9.87
	[M]	46.10	[core]5S(0.41)4d(9.66)5p(0.01)5d(0.02)7p(0.01)	10.09
Pt	[MB]	77.86 // 0.29	[core]6S(0.53)5d(9.32)6p(0.01)6d(0.01)	9.86
	[M]	78.15	[core]5d(9.53)6p(0.01)7S(0.59)6d(0.02)	10.14

TAB. 5.7: Configuration électronique des métaux du Groupe X dans les complexes avec ([MB]) et sans le bore ([M])

Enfin, regardons la configuration électronique naturelle du métal dans les complexes avec et sans bore (tab 5.7). La configuration électronique du métal est très proche dans les 3 complexes. Dans les complexes avec et sans bore, la configuration électronique du centre métallique est très faiblement déviante d'un métal d^{10} . Toutefois, la présence du bore entraîne une légère dépletion d'électrons (électrons de valence entre le complexe avec et sans bore) de l'ordre de -0.27 pour le nickel, -0.22 pour le palladium et -0.28 pour le platine. Ce que nous apprend cette différence, c'est que les centres métalliques, bien qu'interagissant plus ou moins fortement, conservent leurs électrons et restent approximativement dans leurs degré d'oxydation d'origine. Le classement des métaux par force d'interaction croissante serait alors palladium, nickel, platine. Cette ordre est en accord avec les paramètres géométriques de la pyramidalisation du bore et de l'hélicité du complexe.

Variation dans la série du groupe XI : La charge du bore (tab 5.8, a) diminue dans l'ordre de la série du groupe XI, et le même ordre est suivi avec l'augmentation de Δq_M et la diminution de Δq_B (fig 5.13). Il en est de même avec les interactions au second ordre du métal vers le bore (tab 5.9, a). Contrairement au groupe X, l'interaction est progressive dans le groupe en regard de la charge naturelle et de l'interaction au second ordre. Cette évolution suit l'électronegativité du métal (tab 5.2) mais ne suit pas les paramètres de la pyramidalisation et de l'hélicité. Le cuivre et l'argent sont inversés (fig 5.5).

Il semble que l'influence réciproque des charges du métal et du bore soit compensée en partie par le chlore. En effet nous pouvons constater que la charge du chlore est modérément influencée par la présence ou non de l'acide de Lewis. Ceci est illustré dans le cas du complexe d'or cationique pour lequel la charge de l'or chute en comparaison avec le complexe neutre.

Groupe XI	Complexe avec Bore				Complexe sans Bore		
	M	B	P	Cl	M	P	Cl
δ							
CuCl	0.742	0.685	0.952	-0.762	0.677	0.913	-0.808
AgCl	0.770	0.642	0.951	-0.785	0.663	0.917	-0.832
AuCl	0.762	0.418	1.008	-0.733	0.520	0.953	-0.821
Au ⁺	0.594	0.722	0.965	X	0.446	0.953	X

TAB. 5.8: Charges naturelles des atomes principaux des complexes du groupe XI

Enfin, la NBO alloue une configuration électronique d^{10} pour les métaux (tab 5.9, b) . Le classement des métaux selon la variation de population naturelle est cuivre (0.06), argent (0.10), or cationique (0.15), et or neutre (0.24). Nous pouvons voir que la variation de la population pour le cuivre est quasi nulle (0.06). En accord avec les précédents paramètres NBO, l'interaction $Cu \rightarrow B$ est très faible. La variation de population pour le complexe d'or neutre est du même ordre que dans le groupe X (0.24). Les situations de l'argent et de l'or cationique sont médianes entre Cu et Au .

a) Donation au second ordre :

Groupe XI	CuCl	AgCl	AuCl	Au ⁺
$CRM \rightarrow LP * B$	4.35	8.34	19.82	11.88
		5.07	10.52	7.58
$LPM \rightarrow LP * B$	7.88	14.32	46.88	26.51
$LPCI \rightarrow LP * M$	6.93	5.14	3.92	X
	47.65	43.71	59.28	
$LPCI \rightarrow RY * M$	X	X	11.04	X
			16.42	
$LPCI \rightarrow LP * B$	X	X	13.20	X

b) Population naturelle et configuration électronique naturelle :

		Population naturelle	Configuration électronique naturelle	
CuCl	[MB]	28.26	[core]4S(0.41)3d(9.81)4p(0.01)4d(0.01)5p(0.02)	10.22
	[M]	28.32	[core]4S(0.38)3d(9.90)4p(0.01)5p(0.02)5d(0.01)	10.28
AgCl	[MB]	46.23	[core]5S(0.41)4d(9.79)5d(0.01)6p(0.01)7p(0.01)	10.20
	[M]	46.34	[core]5S(0.39)4d(9.91)5d(0.01)6p(0.02)7p(0.01)	10.30
AuCl	[MB]	78.24	[core]6S(0.57)5d(9.63)6p(0.01)6d(0.01)	10.20
	[M]	78.48	[core]6S(0.60)5d(9.83)6p(0.01)6d(0.02)	10.43
Au ⁺	[MB]	78.41	[core]6S(0.66)5d(9.72)6d(0.01)7p(0.01)	10.38
	[M]	78.55	[core]6S(0.70)5d(9.82)6p(0.01)6d(0.01)7p(0.01)	10.52

TAB. 5.9: Données NBO du Groupe XI

Finalement, dans le groupe XI, la variation ne suit pas les paramètres géométriques. La pyramidalisation du bore nous indiquait que le cuivre semblait interagir plus fortement avec le bore que l'argent, pourtant la NBO nous indique le contraire, elle nous indique même que l'interaction cuivre - bore est quasi inexistante. Le complexe d'or se détache nettement des deux autres métaux avec une interaction du même ordre que dans le groupe X, comportement déjà observé au niveau géométrique.

La gamme des interactions est très variable du cuivre au platine. Hormis quantifier la différence d'interaction $M \rightarrow B$, la NBO n'apporte pas d'information supplémentaire aux OM sur la nature de cette interaction. Pour mieux cerner la nature de la liaison, nous avons mené une étude AIM.

5.3.4 AIM

Groupe X : L'ellipticité ϵ est faible pour les 3 complexes, signifiant que le profil de la densité dans le plan orthonormé de la liaison est cylindrique. Nous avons donc bien une interaction de type sigma. La densité $\rho(r)$ est plus grande pour TPBPt. Elle est équivalente pour TPBNi et TPBPd. Toutefois $\rho(r)$ au point critique de liaison n'est pas un paramètre pertinent seul car il ne reflète pas la forme de la densité. Le rapport $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$ inférieure à 1 et le laplacien $-\frac{1}{4}\Delta^2(\rho(r))$ positif sont conformes à une interaction de type "close-shell" (donneur -accepteur, ionique). Les valeurs sont très proche pour le nickel et le palladium, par contre le complexe de platine montre un laplacien et un rapport $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$ supérieur aux autres métaux avec un $\rho(r)$ plus fort au point critique. Cela indique non seulement une interaction plus forte, mais aussi un caractère plus ionique.

BCP M-B	d_M	d_B	$\rho(r)$	$-\frac{1}{4}\Delta^2(\rho(r))$	ϵ	$\frac{ \lambda_1 }{\lambda_3}$
Ni	1.23	0.94	6.741e-2	1.012e-2	4.139e-4	0.735
Pd	1.41	0.84	6.708e-2	9.187e-3	1.414e-3	0.722
Pt	1.47	0.78	7.651e-2	1.655e-2	2.165e-4	0.946

TAB. 5.10: AIM, point critique de liaison métal - bore pour les métaux du groupe X

Groupe XI : $\rho(r)$ croit dans la série. Des laplaciens négatifs sont calculés pour les complexes Cu, Ag, et Au^+ . Il est communément admis qu'un laplacien négatif est signe d'une liaison covalente. Pourtant l'interaction de ces métaux avec le bore est désigné comme la plus faible des séries X et XI par la méthode NBO. Deux conclusions peuvent être avancées. La première est que ces valeurs sont une anomalie provoqué par la précision de la méthode, en effet le laplacien évolue en continu, et avec ces métaux, il est très faible.

La seconde possibilité est la présence d'une liaison covalente Cu-B Ag-B et Au^+-B . Cette conclusion peut être confirmée par $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$ montrant une répartition de la charge dans la direction de la liaison.

Ainsi, deux types d'interaction interviennent entre l'atome métallique et l'atome de bore. Pour l'or et les métaux du groupe X, l'interaction $M \rightarrow B$ est plutôt ionique. Pour le cuivre, l'argent et l'or cationique, nous aurions la présence d'une liaison covalente M-B.

<i>BCP M-B</i>	d_M	d_B	$\rho(r)$	$-\frac{1}{4}\Delta^2(\rho(r))$	ϵ	$\frac{ \lambda_1 }{\lambda_3}$
CuCl	1.46	1.11	2.990e-2	-1.174e-3	1.238e-3	0.442
AgCl	1.52	1.02	3.630e-2	-4.094e-3	4.146e-3	0.372
AuCl	1.48	0.85	6.625e-2	7.573e-3	8.142e-4	0.678
Au ⁺	1.56	0.93	3.940e-2	-8.027e-3	6.6498e-3	0.286
<i>point critique entre le métal et le bore</i>						
<i>BCP M-Cl</i>	d_M	d_{Cl}	$\rho(r)$	$-\frac{1}{4}\Delta^2(\rho(r))$	ϵ	$\frac{ \lambda_1 }{\lambda_3}$
CuCl	1.06	1.30	5.469e-2	5.082e-2	7.5971e-5	0.163
AgCl	1.24	1.32	5.057e-2	-3.707e-2	1.366e-4	0.180
AuCl	1.30	1.31	5.344e-2	-3.555e-2	1.236e-3	0.185
<i>point critique entre le métal et le chlore</i>						

TAB. 5.11: AIM, point critique de liaison métal - bore et métal - chlore pour les métaux du groupe XI

5.3.5 Conclusion

L'étude théorique de l'interaction $M \rightarrow B$ dans la série des métaux des groupes X et XI a été effectuée par la combinaison de trois méthodes, l'étude des OM, l'étude NBO, et l'étude AIM. La première permet un aperçu général de l'interaction facilement exploitable. La NBO permet de quantifier plus précisément cette interaction, ainsi que les interactions secondaires. Enfin, l'AIM permet d'apporter du sens à la nature de la liaison.

Le croisement des résultats montre que nous pouvons moduler l'interaction $M \rightarrow B$ dans les complexes. Au sein du groupe X, l'interaction est la plus forte pour l'atome de platine, puis pour le nickel et le palladium. L'inversion du palladium et du nickel peut être attribuée à un effet stérique car le nickel plus petit que le palladium s'insère mieux dans la structure cage. Au sein du groupe XI, l'interaction s'accroît avec le nombre atomique. L'interaction avec Au est du même ordre que celle du groupe X, alors que les interactions dans les complexes Ag et Cu sont bien plus faibles. La différence d'interaction entre l'atome d'or et les deux autres métaux est attribuée au très fort effet relativiste de l'or. Enfin, l'étude orbitale montre le rôle important de l'atome de chlore en trans dans la liaison $M \rightarrow B$ pour les métaux du groupe XI. La mise en relation des paramètres géométriques et électroniques ont montré que la distance M-B (rapporté sur la somme des rayons covalents) est un bon paramètre pour évaluer la force de l'interaction relative, alors que la pyramidalisation de l'atome de bore qui devrait refléter l'hybridation (et donc de sa densité électronique) n'a pas de comportement linéaire avec la force de l'interaction et n'est donc pas un facteur pertinent pour l'évaluation de celle-ci.

5.4 Inversion de l'hélicité C_3

Nos complexes possèdent une configuration spatiale bien définie provoqué par l'hélicité C_3 , engendrée par la configuration enveloppe du ligand tétradentate. Pourtant l'étude RMN ^{13}C et 1H des carbones et hydrogènes des isopropyles dans la série des complexes a permis de faire apparaître deux énantiomères en solution. Le mécanisme d'échange entre les deux énantiomères doit être compris avant d'envisager une réactivité des complexes. En effet, si nous nous projetons sur l'utilisation de ces complexes pour la synthèse ou à la catalyse asymétrique, il faut pouvoir contrôler la synthèse de ces complexes car la réactivité dépendra du mélange racémique obtenue. Ainsi nous avons souhaité comprendre le mécanisme accompagnant l'inversion de l'hélicité.

Une étude RMN à température variable a été menée par l'équipe expérimentale, elle a permis de mettre en lumière un échange dynamique de l'inversion de l'hélicité du complexe induite par les phényles et les expérimentateurs ont pu déterminer l'énergie libre d'activation nécessaire pour l'inversion de l'hélicité des complexes TPBM (tab 5.12).

ΔG^\ddagger (kcal/mol)	TPBNi	TPBPd	TPBPt	TPBCuCl	TPBAgCl	TPBAuCl	TPBAu ⁺
1H	17,3	15,7	X	16,0	17,0	14,7	14,9
^{13}C	X	15,5	14,8	16,2	17,2	14,8	X

TAB. 5.12: Energie d'activation ΔG^\ddagger déterminée expérimentalement par RMN 1H et ^{13}C

Des travaux de Hill[88] et Bailey[89] abordent l'inversion de l'hélicité sur un composé C_3 , le hydrotris(méthazoly)borate (fig 5.14). Hill défend un mécanisme non-dissociatif passant par un état de transition de géométrie C_{3v} (a) alors que Bailey soutient la possibilité d'une voie indirecte entraînant la dissociation d'un bras (b).

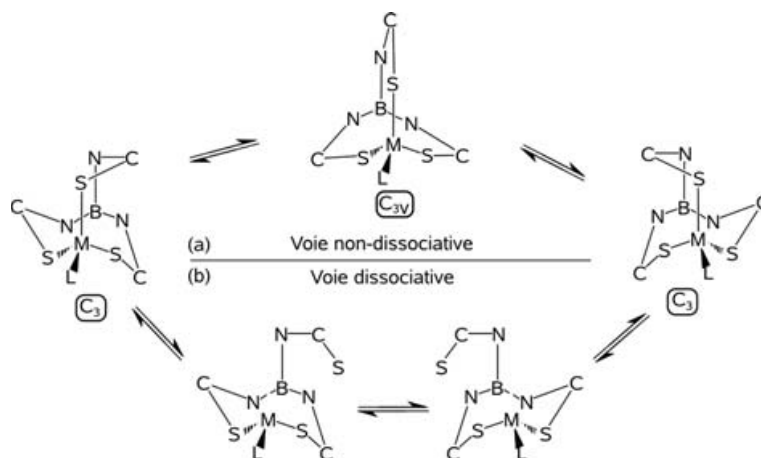


FIG. 5.14: Mécanisme d'inversion de l'hélicité de l'hydrotris(méthazoly)borate proposé par Hill (a) et par Bailey (b)

En s'inspirant de ces travaux, nous avons alors concentré nos recherches sur le mécanisme d'inversion de l'hélicité sur les complexes en nickel et en or car ils représentent les deux extrêmes dans les énergies d'activations ($\Delta G_{Ni}^\ddagger = 17,3$ kcal/mol ; $\Delta G_{Au}^\ddagger = 14,7$ kcal/mol, tab 5.12). Le premier état de transition isolé est une forme transitoire ayant une hélicité nulle de symétrie C_{3v}, puis nous avons postulé un deuxième état de transition possible consistant en une forme décoordonné d'un bras phosphine.

- Voie directe : symétrie C_{3v} (fig 5.15a) : L'état de transition C_{3v} a été isolé pour les complexes TPBM en or et en nickel. Les descentes sur la surface d'énergie potentielle mènent bien à deux complexes C₃ avec une hélicité opposée. Les deux complexes sont isoenergétiques en nickel et en or ($\Delta G < 2$ kcal/mol). Les énergies d'activations sont pour l'or $\Delta_r^\ddagger G = 14.90$ kcal/mol et pour le nickel $\Delta_r^\ddagger G = 25.90$ kcal/mol.
- Voie indirecte (fig 5.15b) : Une simple décoordination du bras par l'éloignement du phosphore conduit à la reformation du complexe tricoordonné. Pour maintenir la décoordination, nous avons complètement retourné un bras phosphine de sorte que le phosphore est en trans du métal par rapport au bore. Le produit décoordonné est déstabilisé par rapport au complexe C₃ de + 15.89 kcal.mol⁻¹ pour le complexe en or, et +7.77 kcal.mol⁻¹ pour le complexe en nickel. Un état de transition conduisant aux deux formes symétriques décoordonnées du complexe a été isolé. Un des bras du ligand est donc complètement décoordonné, et les deux autres bras phosphine sont alors coordonnés symétriquement par rapport au plan formé par le métal, le bore et le phényle. La forme se rapproche des complexes diphényles décrits dans le chapitre précédent. Les énergies d'activations par rapport au complexe C₃ sont pour l'or $\Delta_r^\ddagger G = 12.77$ kcal.mol⁻¹ et pour le nickel $\Delta_r^\ddagger G = 23.39$ kcal.mol⁻¹. Ce TS est donc plus favorable cinétiquement que le TS passant par la géométrie C_{3v}. Les minimas connectant cet état de transition montrent une orientation commune des phényles des trois bras dans un sens et dans l'autre avec un bras décoordonné. Cependant Il manque l'étape de recoordination qui est favorable thermodynamiquement (fig 5.16).

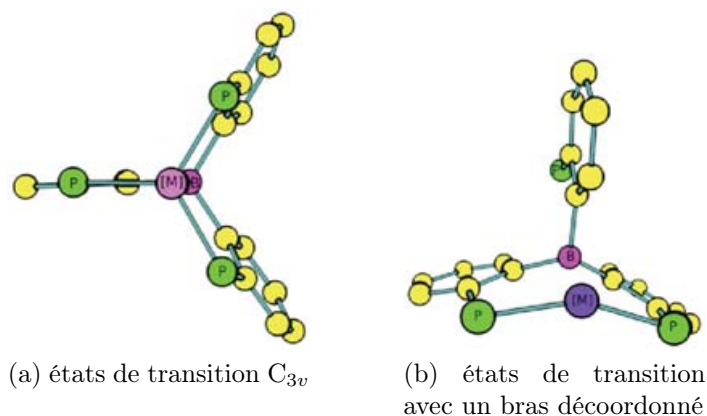


FIG. 5.15: Forme générale des états de transitions pour l'inversion de l'hélicité $[M]=Ni,AuCl$ (les hydrogènes et les substituants des phosphores ne sont pas représentés)

Les profils de l'inversion de l'hélicité sont présentés dans la figure 5.16. Les énergies d'activation induites par les deux voies sont comparables aux résultats expérimentaux, mais ne peuvent pas être discriminées. Pour la voie indirecte, le chemin de recoordination du bras phosphine n'a pas été complété totalement. Dans le cas de l'état de transition C_{3v} , l'interaction entre l'or et le bore augmente comme le montre l'étude au second ordre de la NBO ($LP\ Au \rightarrow LP^*B = 74.64$). L'interaction met en jeu les mêmes orbitales naturelles que pour les minima, de la d_{z^2} du métal vers la p_z du bore. La charge naturelle de l'or devient négative ($\delta = -0.289$) et celle du bore est un peu plus positive ($\delta = 0.554$). La distance Au-B est plus longue; elle est de 2.38 \AA contre 2.32 \AA pour les minima.

Pour l'état de transition avec un bras décoordonné, les charges naturelles sont proches de celle du minimum ($\delta_{Au} = 0.60$ $\delta_B = 0.46$; $\delta_{Ni} = 0.09$ $\delta_B = 0.55$). Les interactions au second ordre sont légèrement plus faibles que pour les minima ($LP\ Au \rightarrow LP^*B = 27.73\text{ kcal.mol}^{-1}$, et $LP\ Ni \rightarrow LP^*B = 50.06\text{ kcal.mol}^{-1}$). De plus, l'interaction entre l'or et le bore fait intervenir une troisième orbitale, la d_{xy} de l'or en plus de la d_{z^2} de l'or et d'une p du bore. Ce sont les mêmes types d'interactions que nous trouvons pour les diphosphines boranes.

Ainsi, les deux voies d'inversion de l'hélicité sont accessibles cinétiquement. Les énergies sont obtenues en phase gaz et sont proches des valeurs fournies par l'expérience. L'influence du solvant est minimisée car il n'y a pas de perturbation notable du moment dipolaire le long du profil réactionnel. La décooordination d'un bras phosphine est plus favorable de seulement quelques kcal/mol qui peut être imputé à l'encombrement stérique généré par les isopropyles dans le cas de l'état de transition C_{3v} . Lors de la voie par décooordination d'un bras, nous avons une perturbation du diagramme orbitalaire, une orbitale de type d_{xy} va être impliquée dans la liaison Au-B. Donc les

deux voies décrites dans cette partie sont accessibles thermodynamiquement et cinétiquement à condition que la voie de recoordination du bras diphosphine soit favorable cinétiquement.

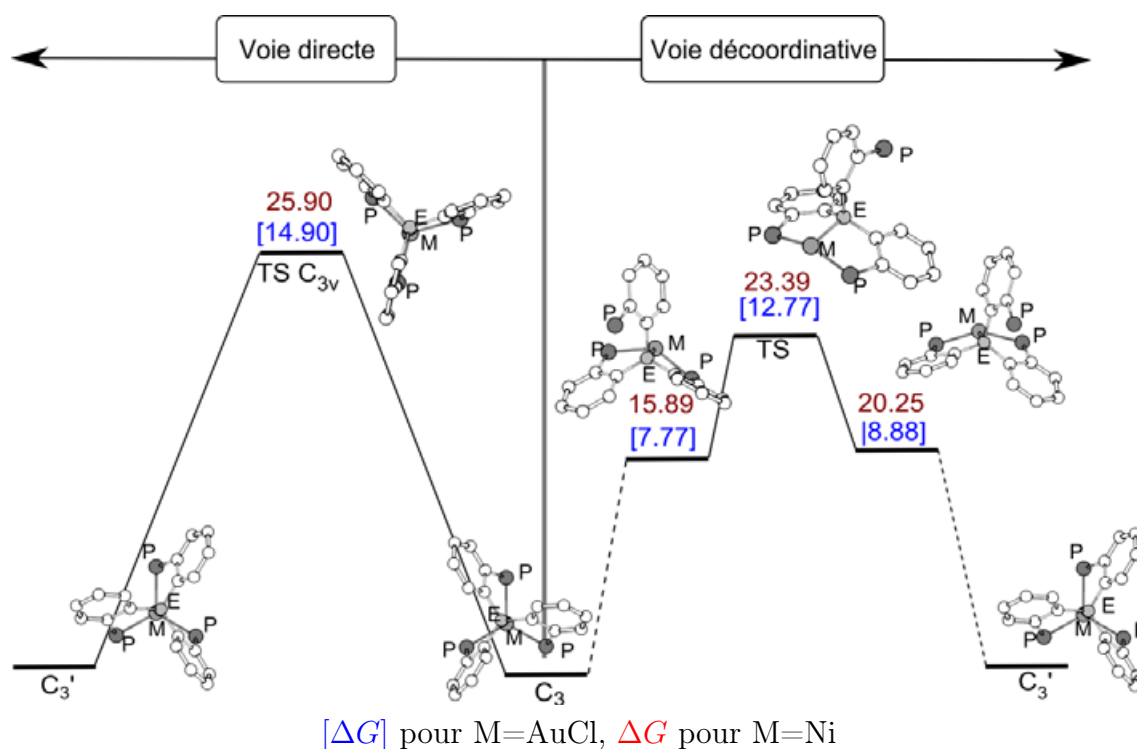


FIG. 5.16: Profil d'énergie de l'inversion de l'hélicité par voie directe (C_{3v}) et indirecte (décoordinative) (kcal/mol)

5.5 Conclusion

Deux séries isoélectroniques de métaux du groupe X et XI ont été explorées pour le complexe TPBM. Les métaux adoptent tous la même géométrie C₃. L'hélicité et l'inversion de celle-ci varient peu avec le changement de métal. Deux voies d'inversions de l'hélicité sont proposées, une passant par un état de transition C_{3v} et une voie passant par une décooordination d'un bras phosphine suivi de l'inversion de l'hélicité et de la recoordination du bras. Les barrières d'activation sont proches et accessibles thermodynamiquement, mais à partir des données expérimentale, il n'est pas possible de distinguer la voie réelle.

Nous avons mis en évidence l'importance du bore dans les propriétés spectroscopiques en UV-visible des complexes. Le bore induit un effet bathochrome. L'influence du bore est plus marquée pour les métaux du groupe X. Enfin, la nature de l'interaction métal-bore met en jeu les orbitales d_{z²} des métaux, p_z de l'atome de bore. Les métaux du groupe X développent une interaction 2 centres-2 électrons, alors que ceux du groupe XI présentent une interaction 3 centres-4 électrons par l'interaction

de l'orbitale p_z du chlore avec les orbitales liantes et anti-liantes métal-bore. Dans les complexes du groupe XI, le chlore permet de renforcer la liaison or-bore en relevant le niveau énergétique de l'orbitale d_{z^2} du métal. Enfin l'étude AIM s'est révélé difficile à interpréter dans le cas de l'interaction $M \rightarrow B$ faible.

Par l'analyse électronique de ces complexes, nous avons pu établir que l'interaction métal \rightarrow bore est la plus forte pour les métaux platine et or, suivie de près par les deux autres métaux du groupe X, puis l'argent, et enfin le cuivre qui possède l'interaction la plus faible. Ainsi nous pouvons donner un classement de la basicité de Lewis des métaux du groupe X et XI par rapport au ligand triphosphine-borane. Par ordre croissant d'interaction et donc par ordre croissant du caractère basique, le classement est : $Cu < Ag < Ni = Pd < Pt = Au$. Ce classement est équivalent à celui postulé dans l'introduction. Le faible écart entre Pt et Au peut-être attribué aux effets relativistes de l'or qui lui confère un caractère "dur" important. Nous pouvons faire un parallèle entre ce classement et la distance M-B rapporté sur la somme des rayons covalents. Ceci est en accord entre l'influence de la taille du métal sur sa basicité. Enfin le paramètre de pyramidalisation du bore est un indice de l'interaction $M \rightarrow B$, mais ne permet pas d'estimer la force de cette interaction.

Enfin, nous avons pu établir que l'interaction $M \rightarrow B$ rencontrée dans les complexes modifient très peu la configuration électronique d^{10} des métaux. Toutefois, l'étude théorique TDDFT a montré que le bore induit un effet bathochrome dans les complexes par la diminution de la BV du systèmes. Les déplacement de bande concerne la plus petite transition (λ le plus grand) qui est l'excitation $HO \rightarrow BV$.

Chapitre 6

Complexe diphosphine borane en cuivre

Nous avons précédemment présenté le complexe TPBCuCl qui possède l'interaction la plus faible attendue dans la série des métaux du groupe X et XI avec le ligand TPB. Or l'interaction est contrainte par le ligand de type cage positionnant le bore dans une configuration géométrique optimale pour une interaction. La rareté de l'interaction Cu→B a conduit les expérimentateurs à entreprendre la coordination des ligands DP^xB^{Ph} ($x = iPr, Ph$) sur le cuivre ainsi que le ligand monophosphine-borane. Les résultats expérimentaux obtenus par l'équipe de D. Bourissou du LHFA sont présentés dans la publication incluse dans ce chapitre. Ces résultats sont joint à une étude théorique que j'ai effectué dans le cadre de ma thèse.

Nous avons pu constater que l'utilisation des ligands DP et MP entraîne une plus grande flexibilité du bore. La coordination du ligand sur le cuivre entraîne une participation du substituant aryle du bore. Le complexe possédant un bras monophosphine (1) est un dimère, et le ligand adopte une coordination $\eta^3 - BCC$ sur le cuivre. Les complexes diphosphineboranes (7 & 8) adoptent une coordination $\eta^2 - BC$. De plus, la résolution RX du complexe (8) a mis en évidence la coexistence de 4 molécules indépendantes très proches en géométrie. Dans le cas du complexe (8), l'exploration de la surface potentielle a permis de localiser plusieurs minimas isoénergétiques ($\Delta G^0 \leq 3kcal.mol^{-1}$). L'interaction cuivre-bore ainsi que la participation du carbone ipso du bore ont pu être mis en évidence par l'analyse des orbitales moléculaires ainsi que par la NBO. Les orbitales moléculaires de (7) et (8) montrent la présence d'une interaction à 3 centres CuBC_{ipso}. La NBO montre une interaction directe Cu→B mais nous avons la présence d'une rétrodonation des orbitales naturelles $\sigma(B-C_{ipso})$ et $\pi(C_{ipso}C_{ortho})$ vers le cuivre. La présence de 4 molécules indépendantes, ainsi que la participation du phényle dans la coordination montre la forte flexibilité du ligand coordonné.

Copper(I) Complexes derived from Mono- and Diphosphino-Boranes: Cu→B Interactions Supported by Arene Coordination

M. Sircoglou,[†] S. Bontemps,[†] M. Mercy,[‡] K. Miqueu,[§] S. Ladeira,^{||} N. Saffon,^{||} L. Maron,^{*‡} G. Bouhadir,^{*†} and D. Bourissou^{*†}

[†] Université de Toulouse, UPS, LHFA, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France, and CNRS, LHFA UMR 5069, F-31062 Toulouse, France, [‡] Université de Toulouse, INSA, UPS, LPCNO, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France, and CNRS, LPCNO UMR 5215, F-31077 Toulouse, France, [§] Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux UMR–CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Technopôle Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, F-64053 Pau, France, and ^{||} Université de Toulouse, UPS, Structure Fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire, FR2599, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

Received October 5, 2009

The monophosphino-boranes $o\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{BR}_2$ (**1**: R = Ph and **3**: R = Cy) and diphosphino-boranes $[\text{o-}i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{BPH}$ (**5**: R = Ph and **6**: R = *i*Pr) readily react with CuCl to afford the corresponding complexes $\{[\text{o-}i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{BPh}_2]\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_2$ **2**, $\{[\text{o-}i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{BCy}_2]\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_2$ **4**, $\{[\text{o-}i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{BPh}\}\text{CuCl}$ **7**, and $\{[\text{o-}i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{BPh}\}\text{CuCl}$ **8**. The presence of Cu→B interactions supported by arene coordination within complexes **2**, **7**, and **8** has been unambiguously evidenced by NMR spectroscopy and X-ray diffraction studies. The unique $\eta^2\text{-BC}$ coordination mode adopted by complexes **7** and **8** has been thoroughly analyzed by density-functional theory (DFT) calculations.

Introduction

Over the past few years, the ability of Lewis acids to act as σ -acceptor, Z-type¹ ligands has attracted growing interest.^{2–4} In particular, the coordination of ambiphilic ligands combining phosphine and borane moieties has allowed significant advances in M→B interactions.^{5–9} Indeed, we have shown that such M→B interactions (M = Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) are readily accessible by coordination of tri-, di-, and even monophosphino-boranes (complexes of type A–C).⁷ In the mean time, Emslie et al. demonstrated that a rigid phosphino-thioether-borane ligand (PSB) is also prone

to engage in M→B interactions (M = Rh, Pd, Pt) via the unprecedented $\eta^3\text{-BC}_{\text{ipso}}\text{C}_{\text{ortho}}$ coordination of a BPh

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: dbouriss@chimie.ups-tlse.fr.

(1) (a) King, R. B. *Adv. Chem. Ser.* **1967**, *62*, 203–220. (b) Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.

(2) For a recent review on boron complexes, see: Braunschweig, H.; Kollann, C.; Rais, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.

(3) For alane and gallane complexes, see: (a) Burlitch, J. M.; Leonowicz, M. E.; Petersen, R. B.; Hughes, R. E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1097–1105. (b) Golden, J. T.; Peterson, T. H.; Holland, P. L.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224. (c) Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784. (d) Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595–8697. (e) Sircoglou, M.; Mercy, M.; Saffon, N.; Coppel, Y.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3454–3457.

(4) For dative M→Be interactions, see: Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239–4241.

(5) For recent reviews, see: (a) Fontaine, F.-G.; Boudreau, J.; Thibault, M.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5439–5454. (c) Kuzu, I.; Krummenacher, I.; Meyer, J.; Armbruster, F.; Breher, F. *Dalton Trans.* **2008**, 5836–5865.

(6) Transition metal→borane interactions were first structurally authenticated within metal boratranes derived from hydrido tris(imazolyl)borate ligands: (a) Hill, A. F.; Owen, G. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761. (b) Foreman, M. R. St.-J.; Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916. (c) Crossley, I. R.; Hill, A. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658. (d) Mihalcik, D. J.; White, J. L.; Tanski, J. M.; Zakharov, L. N.; Yap, G. P. A.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; Rabinovitch, D. *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634. (e) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C. *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064. (f) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Humphrey, E. R.; Willis, A. C. *Organometallics* **2005**, *24*, 4083–4086. (g) Crossley, I. R.; Foreman, M. R. St.-J.; Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2005**, 221–223. (h) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 289–299. (i) Landry, V. K.; Melnick, J. G.; Buccella, D.; Pang, K.; Ulichny, J. C.; Parkin, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2588–2597. (j) Senda, S.; Ohki, Y.; Hirayama, T.; Toda, D.; Chen, J.-L.; Matsumoto, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9914–9925. (k) Pang, K.; Quan, S. M.; Parkin, G. *Chem. Commun.* **2006**, 5015–5017. (l) Figueroa, J. S.; Melnick, J. G.; Parkin, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7056–7058. (m) Blegg, R. J.; Charmant, J. P. H.; Connelly, N. G.; Haddow, M. F.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **2006**, 2350–2352. (n) Hill, A. F. *Organometallics* **2006**, *25*, 4741–4743. (o) Parkin, G. *Organometallics* **2006**, *25*, 4744–4747. (p) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 3891–3895. (q) Crossley, I. R.; Hill, A. F. *Dalton Trans.* **2008**, 201–203. (r) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C. *Organometallics* **2008**, *27*, 312–315. (s) Crossley, I. R.; Foreman, M. R. St.-J.; Hill, A. F.; Owen, G. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Willis, A. C. *Organometallics* **2008**, *27*, 381–386. (t) Pang, K.; Tanski, J. M.; Parkin, G. *Chem. Commun.* **2008**, 1008–1010. (u) Tsoureas, N.; Haddow, M. F.; Hamilton, A.; Owen, G. R. *Chem. Commun.* **2009**, 2538–2540. (v) Tsoureas, N.; Bevis, T.; Butts, C. P.; Hamilton, A.; Owen, G. R. *Organometallics* **2009**, *28*, 5222–5232.

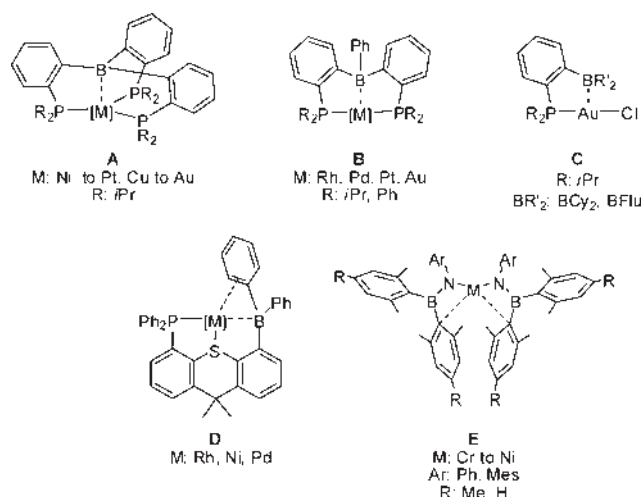
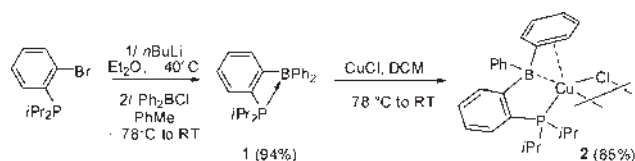


Figure 1. Structure of complexes A–E featuring η^1 -B, η^3 -BC_{ortho}, and η^1 -C_{ipso} coordinated arylborane fragments.

fragment (complexes of type D).⁸ The coordination of arylboranes to transition metals was at that time limited to weak η^1 -C_{ipso} coordination, as observed by Power et al. in the homoleptic complexes **E** featuring two borylamide ligands (Figure 1).^{10,11}

To shed more light on the different coordination behaviors of the B(aryl) fragment in complexes A–C (η^1 -B), **D** (η^3 -BCC), and **E** (η^1 -C), we recently became interested in copper complexes derived from mono- and diphosphino-boranes. To date, Cu→B interaction has only been authenticated when enforced in a metallaboratrane cage structure (complex of type A).^{7f,12,13} Here, the related complexes of type **B** and **C** are shown to display Cu→B interactions that are supported by arene coordination. The original η^2 -BC coordination mode evidenced in complexes of type **B** has been thoroughly investigated, both experimentally and theoretically.

Scheme 1. Synthesis and Coordination to Copper(I) of the Monophosphino-Borane **1**



Results and Discussion

Starting from (*o*-bromophenyl)diisopropylphosphine, the monophosphino-borane (MPB) **1** was obtained in 94% yield by bromine–lithium exchange followed by electrophilic trapping with chlorodiphenylborane (Scheme 1). The ³¹P{¹H} and ¹¹B{¹H} NMR chemical shifts for **1** (24.8 and 5 ppm, respectively) are similar to those observed in the solid state for the related triphosphino-borane [*o*-*i*Pr₂P(C₆H₄)₃B (TPB) ($\delta^{31}\text{P}$: 28.5 ppm and $\delta^{11}\text{B}$: 13.0 ppm),¹⁴ suggesting the presence of an intramolecular P→B interaction. Density-functional theory (DFT) calculations performed on the real molecule at the [B3PW91/SDD+pol(P),6-31G**(B,C,H)] level of theory confirmed this hypothesis.¹⁵ Indeed, the experimental ³¹P and ¹¹B NMR chemical shifts are in good agreement with those computed using the Gauge Including Atomic Orbitals (GIAO) method for the *closed* form of **1** (31.0 and 10.7 ppm, respectively), but differ significantly from those of the related *open* form (without P→B) that was found 1.5 kcal/mol higher in energy ($\delta^{31}\text{P}$: 16.5 ppm and $\delta^{11}\text{B}$: 61.8 ppm). The copper complex **2** was prepared by adding the monophosphino-borane **1** to a suspension of CuCl in dichloromethane (DCM) at –78 °C. Upon warming to room temperature (RT), the reaction mixture rapidly became homogeneous and turned pale yellow. After precipitation with diethyl ether, complex **2** was isolated in 85% yield. The ¹¹B{¹H} NMR resonance observed at 58 ppm is close to that exhibited by the (TPB)CuCl complex of type **A** (54 ppm), suggesting the presence of a weak Cu→B interaction in **2**.^{7f}

To get more insight into the precise structure of **2**, single crystals suitable for X-ray diffraction (XRD) analysis were prepared from a saturated dichloromethane solution at RT (mp 138–140 °C). Complex **2** adopts a centrosymmetric chloro-bridged dimeric structure in the solid state (Figure 2). The copper center is surrounded by the phosphorus atom, two chlorine atoms, and a BPh moiety organized in a tetrahedral environment. The CuB distance in **2** [2.555(2) Å] is appreciably shorter than the sum of van der Waals radii (3.80 Å),¹⁶ and very similar to that of the (TPB)CuCl complex of type **A** [2.508(2) Å].^{7f} The C_{ipso} and one of the C_{ortho} atoms of a phenyl substituent at boron are also close to the copper center. The corresponding CCu distances [2.339(2) and 2.596(2) Å, respectively] are in the same range as those reported for η^2 -CC arylborate copper complexes (CCu distances of 2.32–2.68 Å were found in the polymeric [Ph_nB(CH₂SR)_{4-n}Cu] complex).¹⁷ This data indicates η^3 -BCC coordination of the BPh moiety in **2**. This contrasts with the η^1 -B coordination induced by the metallaboratrane

(7) (a) Bontemps, S.; Gornitzka, H.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611–1614. (b) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057. (c) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Saffon, N.; Takahashi, M.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586. (d) Bontemps, S.; Sircoglou, M.; Bouhadir, G.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 731–740. (e) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484. (f) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.

(8) (a) Oakley, S. R.; Parker, K. D.; Emslie, D. J. H.; Vargas-Baca, I.; Robertson, C. M.; Harrington, L. E.; Britten, J. F. *Organometallics* **2006**, *25*, 5835–5838. (b) Emslie, D. J. H.; Harrington, L. E.; Jenkins, H. A.; Robertson, C. M.; Britten, J. F. *Organometallics* **2008**, *27*, 5317–5325.

(9) Wolczanski reported borane adducts with [Ta(OSi*t*Bu₃)₃] and discussed the contribution of Ta→B interactions on the basis of spectroscopic data: Bonanno, J. B.; Henry, T. P.; Wolczanski, P. T.; Pierpont, A. W.; Cundari, T. R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1222–1232.

(10) Chen, H.; Bartlett, R. A.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Shoner, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1048–1055.

(11) In complexes **E**, relatively short MB distances (2.50–2.85 Å) are imposed geometrically, but the orientation of the vacant 2p orbital at boron precludes direct M→B interaction.

(12) For a tetranuclear copper(I) complex featuring two bridging *N*-heterocyclic boryl ligands, see: Kajiwara, T.; Terabayashi, T.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610.

(13) The contribution of a weak Cu→B interaction has been pointed out in a copper(I) complex featuring an α -boroalkyl ligand: Laitar, D. S.; Tsui, E. Y.; Sadighi, J. P. *Organometallics* **2006**, *25*, 2405–2408.

(14) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5149–5151.

(15) See Supporting Information for details.

(16) Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871–885.

(17) (a) Ohrenberg, C.; Riordan, C. G.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 301–311. (b) Ohrenberg, C.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L.; Riordan, C. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4276–4283.

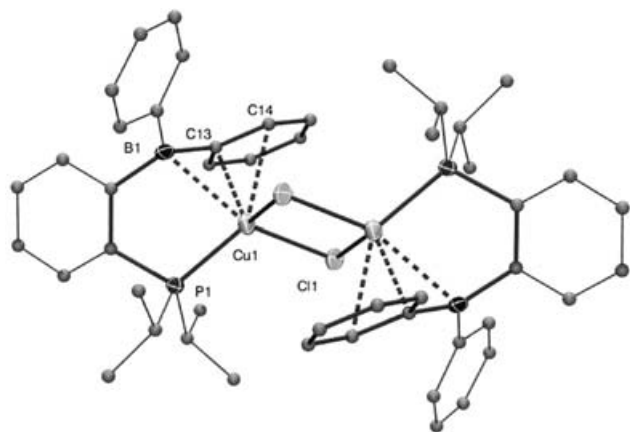
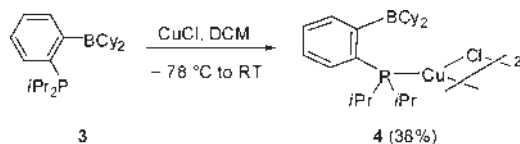


Figure 2. Molecular structure of **2** with hydrogen atoms and solvent molecules omitted. Selected bond distances (Å) and angles (deg): P1–Cu1 2.215(1), Cu1–Cl1 2.339(1), Cu1–Cl1A 2.353(1), Cu1–B1 2.555(2), Cu1–C13 2.339(2), Cu1–C14 2.596(2), P1–Cu1–Cl1 113.90(2), P1–Cu1–Cl1A 123.33(2), Cl1–Cu1–Cl1A 94.14(2).

Scheme 2. Synthesis of the Copper(I) Monophosphino-Borane Complex **4**



structure in the (TPB)CuCl complex of type **A**,^{7f} but parallels what had been observed by Emslie et al. upon coordination of the rigid PSB ligand to rhodium, nickel, and palladium.⁸ Notably, the geometry of the BPh fragment is almost unchanged upon coordination to copper: (i) the corresponding BC_{ipso} and $C_{ipso}C_{ortho}$ bond lengths are identical to those of the other phenyl substituent at boron, (ii) the C_{ipso} and C_{ortho} atoms are in perfectly planar environments, and (iii) the boron atom is only slightly pyramidalized [$\sum(C-B-C) = 358.4^\circ$].¹⁸ In addition, only three (respectively four) signals are observed for the BPh₂ fragment in the ¹H (respectively ¹³C) NMR spectra of **2**. This indicates that the two phenyl substituents at boron rapidly exchange at the NMR time scale,¹⁹ something that may occur either by decoordination/recoordination or by slippage of copper.

The phenyl substituents at boron were then replaced by cyclohexyl groups so as to ascertain the influence of the $C_{ipso}C_{ortho}$ -coordination on the Cu→B interaction. The targeted complex **4** was prepared by reacting the previously reported monophosphino-borane *o*-iPr₂P(C₆H₄)BCy₂ **3**^{7b} with CuCl (Scheme 2). The ¹¹B{¹H} NMR resonance signal

(18) M→B interactions with only slight boron pyramidalization have been observed in the [*o*-iPr₂P(C₆H₄)BFlu]·AuCl complex^{7b} and in the heterobimetallic rhodium-iron complex derived from the PSB ligand.^{8a} Perfectly planar environments have even been found in unsymmetrically bridged boryl complexes: (a) Curtis, D.; Lesley, M. J. G.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Starbuck, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694. (b) Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Harlow, R. L.; Calabrese, J. C.; Lam, K. C.; Lin, Z. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665–2677.

(19) The very poor solubility of complex **2** prevents the study of this fluxional behavior at low temperature.

(20) For example, ¹¹B NMR chemical shifts of 77.6 ppm and 80.9 ppm have been reported for PhBMe₂ and PhBBN, respectively: (a) Wrackmeyer, B.; Nöth, H. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1075–1088. (b) Kramer, G. W.; Brown, H. C. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 1–15.

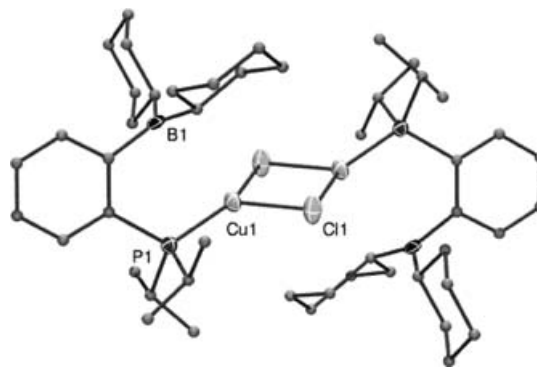


Figure 3. Molecular structure of **4** with hydrogen atoms and solvent molecules omitted. Selected bond distances (Å) and angles (deg): P1–Cu1 2.173(2), Cu1–Cl1 2.379(2), Cu1–Cl1A 2.237(2), P1–Cu1–Cl1 116.39(4), P1–Cu1–Cl1A 145.06(5), Cl1–Cu1–Cl1A 96.87(4).

observed at 82.5 ppm is diagnostic for tricoordinate dialkyl-arylboranes,²⁰ suggesting the absence of significant Cu→B interaction in **4**. This was unambiguously confirmed by X-ray crystallography, single crystals being obtained from a saturated dichloromethane solution at -40°C (mp $124\text{--}126^\circ\text{C}$). Accordingly, complex **4** also adopts a centrosymmetric chloro-bridged dimeric structure in the solid state (Figure 3), but the copper center is essentially tricoordinate and its geometry tends to trigonal planar (the sum of P1Cu1Cl1, P1Cu1Cl1A, and Cl1Cu1Cl1A bond angles equals 358.3° in **4** vs 331.4° in **2**). The empty 2p(B) orbital points in the direction of the metal (the CuP and $C_{ipso}B$ vectors are almost parallel, with a torsion angle of only 8.0°), but the BCu distance (3.05 Å) significantly exceeds that of complex **2**, indicating negligible, if any, Cu→B interaction in **4**.^{21,22} This argues in favor of cooperative coordination of the boron atom and π -system of the phenyl ring toward copper in complex **2**.

Upon coordination to CuCl, the monophosphino-borane **1** and triphosphino-borane TPB lead to η^3 -BCC and η^1 -B complexes, respectively. To gain more insight into the precise influence of geometric constraints and stereoelectronic effects in these contrasting coordination behaviors, we then investigated the coordination of related diphosphino-borane (DPB) ligands. Because of the presence of two donating phosphine buttresses at boron, the copper center was expected to be less coordinatively and electronically unsaturated than in the monophosphino-borane complex **2**. Note that the AuCl complexes of type **B** derived from the DPB ligands **5** and **6** (featuring phenyl and isopropyl substituents at phosphorus, respectively) have been recently shown to adopt η^1 -B coordination, leading to unprecedented square-planar geometry for tetracoordinate Au(I) complexes.^{7c} The participation of the phenyl ring at boron to the coordination is more likely with copper, that tends to form complexes of higher coordination numbers than gold.²³ By allowing **5** and

(21) For comparison, a weak Au→B interaction was found in the related gold complex (3) AuCl.^{7b} This corroborates the strengthening of M→B interactions when going down group 11, as previously evidenced in TPB complexes of type **A**.^{7f}

(22) The (μ -Cl)₂ bridge prevents M–Cl→B interaction, as observed previously in mononuclear Pd and Rh complexes derived from the phosphino-borane **3**. See ref 7b and (a) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Apperley, D. C.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Chem. Asian. J.* **2009**, *4*, 428–435.

(23) Carvajal, M. A.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465–1477.

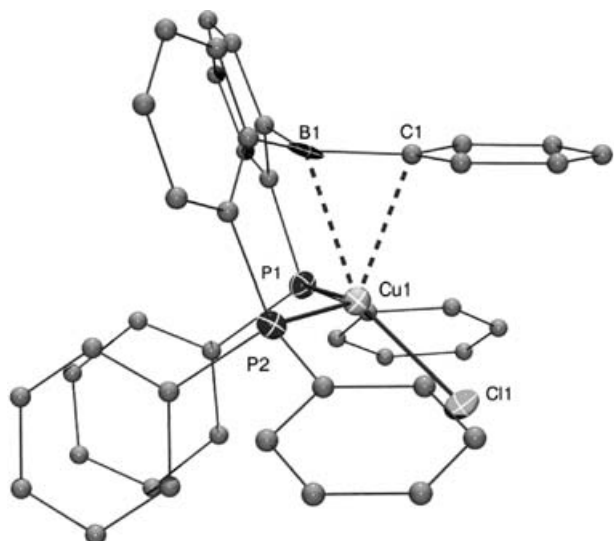
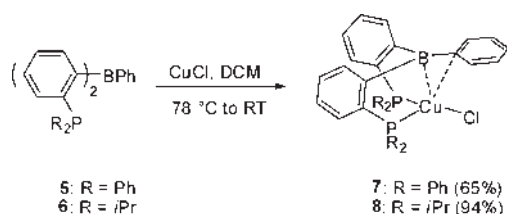


Figure 4. Molecular structure of **7** with hydrogen atoms and solvent molecules omitted.

Scheme 3. Synthesis of the Copper(I) Diphosphino-Borane Complexes **7** and **8**



6 to react with CuCl in DCM, the desired complexes **7** and **8** were obtained as yellow solids in 43 and 94% yield, respectively (Scheme 3). The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **7** and **8** exhibit singlets at 3.4 and 21.5 ppm, respectively, indicating symmetric coordination of the two phosphorus atoms to the copper center. The $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR chemical shifts for complexes **7** (56 ppm) and **8** (55 ppm) are very similar to those of **2** (58 ppm) and (TPB)CuCl (54 ppm),^{7f} supporting the presence of weak Cu→B interactions. Notably, the ^{13}C NMR resonance signals associated with the C_{ipso} atom of the BPh fragment ($\delta = 132.7$ ppm for **7** and 140.3 ppm for **8**) appear at significantly lower frequencies than those of the free ligands (~ 148 ppm)^{7a,c} and related $\eta^1\text{-B}$ gold complexes of type **B** (~ 151 ppm).^{7c} The ^{13}C NMR signals of aryl rings are typically shifted to lower frequency upon coordination, shifts of 5 to 10 ppm being classically observed with copper.²⁴ The spectroscopic data thus suggest the participation of both B and C_{ipso} atoms upon coordination of the DPB ligands **5** and **6** to CuCl.

Single crystals of **7** (mp 259 °C) and **8** (mp 200–201 °C) were grown from saturated DCM solutions at RT, and XRD analyses were carried out. Both complexes adopt monomeric structures in the solid state, with the copper center being ligated by the two phosphorus atoms, the chlorine atom, and

the BPh fragment. The metrical data for complex **7** will be discussed first (Figure 4). The CuB distance [2.396(5) Å] is shorter than in the MPB complex **2** [2.555(2) Å] and even than in the TPB complex of type A [2.508(2) Å],^{7f} suggesting a rather strong interaction.²⁵ The $\text{Cu}C_{\text{ipso}}$ distance [2.364(4) Å] is very similar to that of **2** [2.339(2) Å]. This is the only short contact observed between the copper center and the phenyl ring at boron, the other carbon atoms standing at > 2.9 Å. Thus, the BPh fragment in complex **7** adopts a $\eta^2\text{-BC}$ coordination mode rather than $\eta^3\text{-BCC}$, as observed in complex **2**. We assume that the higher donating character of the second phosphino buttress in complex **7** compared with the chloride-bridge in complex **2** plays an important role in this feature. The participation of the BPh fragment in the coordination also induces in complex **7** a noticeable pyramidalization of the copper environment (sum of P1Cu1P2, P1Cu1Cl1 and P2Cu1Cl1 bond angles = 331.4°), but no elongation of the BC_{ipso} bond [1.566(3) Å compared to 1.585(3) and 1.571(3) Å for the BC_{ipso} bonds of the *o*-phenylene linkers]. Note also that two phenyl rings at the phosphorus atoms are almost parallel (the mean planes of the two rings are tilted by only 9°) and close enough (the distance between the two centroids is 3.63 Å) to suggest some $\pi\text{-}\pi$ interaction. The solid-state structure of **8** is composed of four crystallographically independent molecules. One of them, referred to as **8a**, resembles **7** (Figure 5). The CuB and $\text{Cu}C_{\text{ipso}}$ distances in **8a** (2.379(5) and 2.414(4) Å, respectively) are very similar to those of **7**, indicating here also symmetric $\eta^2\text{-BC}$ coordination of the BPh fragment. The three other molecules present in the unit cell are almost identical (largest deviation in B-Cu, BC_{ipso} , $\text{Cu}C_{\text{ipso}}$ bond lengths of less than 0.1 Å)¹⁵ and will be described here as an average form, referred to as **8b**. The CuB distance in **8b** (2.49 Å) exceeds that of **8a** by about 5%, while the $\text{Cu}C_{\text{ipso}}$ distance (2.66 Å) is elongated by 10%. Accordingly, the $\eta^2\text{-BC}$ coordination is slightly weaker and dissymmetrized in **8b** compared to **8a**, suggesting some flexibility in the coordination of the BPh fragment to the metal center.

At this stage, it is interesting to note that, with copper(I), η^2 -coordination of arenes is well-known,²⁶ but only a very few η^1 -complexes have been reported to date.^{27,28} In addition, $\eta^2\text{-BC}$ coordination has only been authenticated in an iron complex featuring the methyleneborane Flu = BTmp (Flu: 9-fluorenylidene, Tmp: 2',2',6',6'-tetramethylpiperidino),²⁹ and in a mixed cluster of palladium and rhenium capped by

(25) The sum of covalent radii equals 2.16 Å according to (a) Cordero, B.; Gómez, V.; Pletro-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.

(26) Hubig, S. M.; Lindeman, S. V.; Kochi, J. K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 831–873.

(27) For η^1 -arene complexes of copper(I) supported by polydentate nitrogen-containing ligands, see refs 22 and (a) Mascal, M.; Hansen, J.; Blake, A. J.; Li, W.-S. *Chem. Commun.* **1998**, 355–356. (b) Osako, T.; Ueno, Y.; Tachi, Y.; Itoh, S. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8087–8097.

(28) For a weak, unsupported η^1 -benzene complex of copper(I), see (a) Fox, B. J.; Sun, Q. Y.; DiPasquale, A. G.; Fox, A. R.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9010–9020.

(29) η^2 -coordination of a $\pi\text{-BC}$ bond has been reported in the [(Flu = BPh)Fe(CO)₄] complex: Channareddy, S.; Linti, G.; Noth, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1331–1332. The corresponding [(Flu = BPh)Fe(CO)₃] complex features an η^4 -coordinated borabutadiene moiety: Channareddy, S.; Linti, G.; Noth, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 199–201. A strongly delocalized bonding interaction involving B, C_{ipso} (Cp), and Fe has also been authenticated in ferrocenylboranes: Scheibitz, M.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Krapp, A.; Lein, M.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Chem.—Eur. J.* **2005**, 11, 584–603.

(24) (a) Osako, T.; Tachi, Y.; Taki, M.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6604–6609. (b) Osako, T.; Tachi, Y.; Doe, M.; Shiro, M.; Ohkubo, S.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *Chem.—Eur. J.* **2004**, 10, 237–246. (c) Osako, T.; Terada, S.; Toshi, T.; Nagatomo, S.; Furutachi, H.; Fujinami, S.; Kitagawa, T.; Suzuki, M.; Itoh, S. *Dalton Trans.* **2005**, 3514–3521.

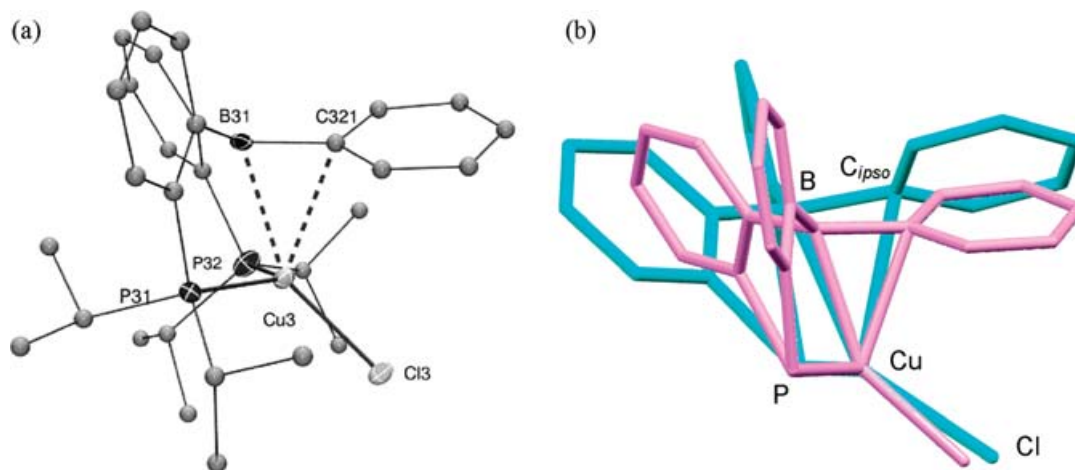


Figure 5. (a) Molecular structure of **8** with hydrogen atoms and solvent molecules omitted (only one of the four independent molecules of the unit cell, namely, **8a**, is shown for clarity). (b) Superposed side views of **8a** (pink) and **8b** (blue), the mean form of the three other molecules present in the unit cell (isopropyl substituents at phosphorus omitted for clarity).



Figure 6. Molecular orbital plots associated with the three-center CuBC_{ipso} interaction within **7***. For **8a***, see Supporting Information, Figure S1.¹⁵

two phenylboroles Ph–B(C₆H₄)₂.³⁰ Thus, the complexes **7** and **8** derived from diphosphino-boranes provide the first examples of η^2 -BC coordination involving a triarylborane, and bridge thereby the gap between the η^1 -B and η^3 -BCC coordination modes described previously.^{7,8}

To further probe the η^2 -BC coordination mode adopted by **7** and **8a**, DFT calculations were carried out on the real complexes. Calculations were performed at the B3PW91/SDD(Cu,P,Cl),6-31G** (other atoms) level of theory, that has already proved appropriate for transition metal complexes derived from amphiphilic ligands.^{3e,7,31} The optimized geometries for **7***/**8a*** fit closely with those determined experimentally for **7/8a** (Table 1), and nicely reproduce the symmetric η^2 -BC coordination (with computed CuB/CuC_{ipso} distances of 2.43/2.46 Å for **7***, and 2.41/2.50 Å for **8a***).

Analysis of the molecular orbitals of **7*** and **8a*** indicated the presence of three-center CuBC_{ipso} interactions. For both structures, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) corresponds to the antibonding combination of a d orbital at Cu and a π (BC_{ipso}) orbital, whose bonding counterpart is associated with a low-lying filled orbital, HOMO-20 for **7***

complex		PCu	CuB	CuC _{ipso}	CuCl	ΔG_{298}
7	X-ray	2.241(2) 2.244(2)	2.396(5)	2.364(4)	2.230(2)	
7*	DFT	2.296 2.293	2.434	2.459	2.261	
8a	X-ray	2.266(2) 2.274(2)	2.379(5)	2.414(4)	2.254(2)	
8a*	DFT	2.312 2.304	2.411	2.504	2.275	0
8b^b	X-ray	2.250 2.264	2.489	2.655	2.267	
8b*	DFT	2.284 2.286	2.386	2.741	2.287	+3.0
8c*	DFT	2.292 2.290	2.574	2.890	2.279	−2.1
8d*	DFT	2.270 2.271	2.689	3.203	2.283	−3.0

^a Bond lengths in Å, bond angles in deg, ΔG_{298} in kcal/mol. ^b Average value of the three very similar independent molecules present in the unit cell.

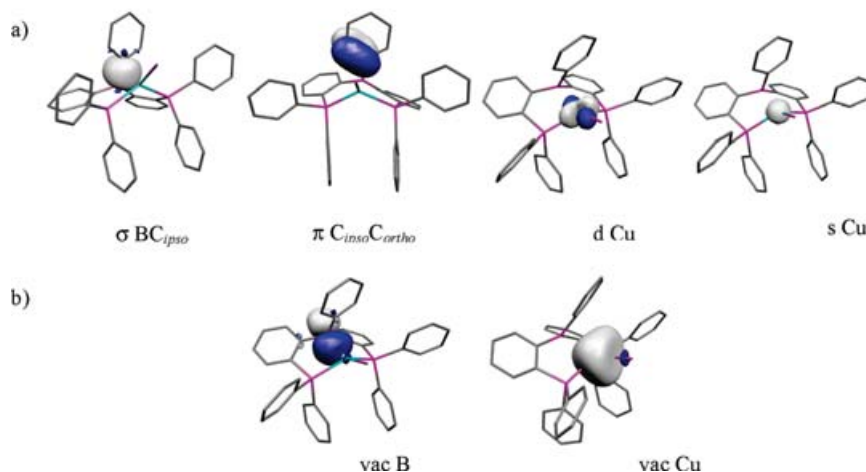
and HOMO-12 for **8a*** (Figure 6). To shed more light on the bonding situation, Natural Bond Orbital (NBO) analyses were carried out. At the second-order perturbation level, several donor–acceptor interactions involving B, C_{ipso}, and Cu were found (Table 2). In particular, Cu→B donation arises from both s and d orbitals. The corresponding delocalization energy (12–13 kcal/mol) falls in the same range

(30) Braunstein, P.; Herberich, G. E.; Neuschuetz, M.; Schmidt, M. U.; Englert, U.; Lecante, P.; Mosset, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 2177–2182.

(31) (a) Sircoglou, M.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 1675–1678. (b) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Apperley, D. C.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 428–435.

Table 2. Donor–Acceptor Interactions toward B and Cu Found by Second-Order Perturbative NBO Analysis of **7***;^a Molekel Plots^b for the Corresponding (a) Donor NBO and (b) Acceptor NBO^c

s Cu → vac B	5.3
d Cu → vac B	7.3
π C _{ipso} C _{ortho} → vac B	27.7
σ BC _{ipso} → vac Cu	5.7
π C _{ipso} C _{ortho} → vac Cu	5.1



^a Delocalization energies in kcal/mol. ^b Cutoff: 0.05. ^c For **8a***, see Supporting Information, Table S3.¹⁵

Table 3. Atomic Charges, As Derived from Natural Population Analyses (NPA), Computed for Complex **7***, the Free Ligand **5***, and the Related Boron-Free Complex [(Ph₃P)₂CuCl]^a

	<i>q</i> Cu	<i>q</i> B	<i>q</i> P ^b	<i>q</i> C _{ipso} ^c	<i>q</i> Cl
complex 7*	0.77	0.64	1.00	−0.45 (−0.26)	−0.76
ligand 5*		0.87	0.99	−0.42 (−0.26)	
(Ph ₃ P) ₂ CuCl	0.63		0.95		−0.78

^a For **8a***, **6*** and [(*i*Pr₂PhP)₂CuCl], see Supporting Information, Table S4.¹⁵ ^b Mean value. ^c The value in parentheses is associated with the BPh fragment.

than that computed for the η^1 -B complex of type A (7.9 kcal/mol).^{7f} But here, the boron is also stabilized by the adjacent π system via a π (C_{ipso}C_{ortho})→2p(B) interaction, with a delocalization energy of 26–28 kcal/mol. In addition, a σ (BC_{ipso}) and a π (C_{ipso}C_{ortho}) orbitals were found to engage into donation toward Cu. The corresponding delocalization energy amounts to 9–11 kcal/mol.

The atomic charges, as derived from natural population analyses (Table 3), confirm the transfer of density from copper to boron. It was estimated by (i) the difference Δq_B between the charge at boron in the complexes and that in the related free ligands and (ii) the difference Δq_{Cu} between the charge at the copper in the complexes and that in the related boron-free copper complexes (R₂PPh)₂CuCl. The donor–acceptor Cu→B interaction resulted in negative values of Δq_B (−0.22 for **7*** and −0.25 for **8a***) and positive values of Δq_{Cu} (+0.14 for **7*** and +0.15 for **8a***). These values are similar in magnitude to those computed for the η^1 -B complex of type A ($\Delta q_B = -0.24$ and $\Delta q_{Cu} = +0.07$).^{7f}

Lastly, the presence of structures **8a** and **8b** in the crystallographic cell of complex **8** prompted us to scrutinize the

potential energy surface to evaluate how flexible is the participation of the BPh fragment. In addition to **8a***, three energy minima differing essentially in the positioning of the BPh moiety were located. Structure **8b***, related to **8b**, displayed dissymmetric η^2 -BC coordination. On going from **8a*** to **8b***, the CuB distance slightly shortens (from 2.411 to 2.386 Å), while the CuC_{ipso} distance increases by about 10% (from 2.504 to 2.741 Å). The two other minima, **8c*** and **8d***, correspond to further backward displacements of the BPh fragment. The corresponding CuB distances are elongated by 7% in **8c*** and 11.5% in **8d***, while the CuC_{ipso} distances reach 2.890 Å in **8c*** and 3.202 Å in **8d*** (corresponding to elongations of 15.5% and 28%, relative to **8a***). Structures **8c*** and **8d*** are thus better described as weak η^1 -B coordination rather than η^2 -BC coordination. This is consistent with the presence of the four independent molecules within the unit cell of **8** and further supports some flexible character for the coordination of the BPh fragment to copper.

Conclusion

In summary, a series of copper(I) complexes derived from mono- and diphosphino-boranes have been prepared and fully characterized. Compared with the previously reported TPB complex of type A, the presence of only two or even one phosphino buttresses imparts higher flexibility and favors thereby the participation of the aryl substituent at boron to the coordination. Accordingly, complex **2** derived from the monophosphino-borane ligand **1** adopts η^3 -BCC coordination, drawing some parallel with that reported earlier by Emslie upon coordination of the PSB ligand to Rh, Ni, and Pd. In addition, the related complexes **7** and **8** derived from the diphosphino-borane ligands **5** and **6** adopt a unique

η^2 -BC coordination mode that has been thoroughly investigated computationally. These results substantiate further the versatile coordination properties of arylborane fragments, and illustrate the ability of arene rings to support M–B interactions.

Experimental Section

Materials and Methods. All reactions and manipulations were carried out under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Dry, oxygen-free solvents were employed. Diethyl ether and toluene were dried over sodium, CH_2Cl_2 and pentane were dried over CaH_2 and distilled prior to use. ^1H , ^{13}C , ^{11}B , and ^{31}P NMR spectra were recorded on Bruker Avance 300, 400, and 500 spectrometers. Chemical shifts are expressed with a positive sign, in parts per million, calibrated to residual ^1H (7.24 ppm) and ^{13}C (77.16 ppm) solvent signals, external $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0 ppm) and 85% H_3PO_4 (0 ppm), respectively. The N values corresponding to $1/2 [J(\text{AX}) + J(\text{A}'\text{X})]$ are provided for the second-order AA'X systems observed in ^{13}C NMR.³² For the atom numbering used in the NMR assignment, see the Supporting Information. Mass spectra were recorded on a Waters LCT spectrometer. Diphenylchloroborane,³³ *o*- $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}$,³⁴ **3**,^{7b} **5**,^{7c} and **6**^{7a} were synthesized as previously described.

***o*- $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{BPh}_2$ Ligand 1.** To a solution of *o*- $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}$ (188 mg, 6.88 mmol) in ether (1 mL) was added a solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexanes, 0.43 mL, 6.88 mmol) at -40°C . Following the apparition of a white precipitate, the suspension was further stirred for 20 min at the same temperature. The supernatant was then removed by filtration. The residue was dissolved in toluene (1.5 mL), and a solution of diphenylchloroborane (125 mg, 6.25 mmol) in toluene (1 mL) was added slowly at -78°C . After warming to RT, the lithium chloride salts were removed by filtration. Ligand **1** (209 mg, 94%) was obtained as a white solid by evaporation of the solvent. X-ray quality crystals were grown from a saturated CH_2Cl_2 /pentane solution at -30°C . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 24.8$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 5.0$; ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.41$ (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$), 7.38 (m, 2H, H_{arom}), 7.30 (m, 2H, H_{arom}), 7.23 (m, 4H, $\text{H}_{3,5}$), 7.14 (m, 2H, H_4), 2.67 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1.31 (d, 6H, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.10 (d, 6H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$); HRMS (ESI⁺) calcd for $[\text{MH}^+, \text{CH}_3\text{CN}] \text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BNP}$: 400.2365, found: 400.2351.

$\{[o\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{BPh}_2]\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2$ Complex 2. To a suspension of CuCl (57 mg, 0.58 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) was added a solution of **1** (209 mg, 0.58 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) at -78°C . After subsequent stirring for 15 min at -78°C , the suspension was warmed to RT, and thus turned limpid pale yellow. Addition of 10 mL of ether allowed the apparition of a precipitate. After elimination of the supernatant by filtration, the resulting solid was dried under vacuum to afford **2** as a pale yellow powder (225 mg, 85%). X-ray quality crystals were grown from a saturated dichloromethane solution at RT; mp $138\text{--}140^\circ\text{C}$. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.2 MHz): $\delta = 53$. Solution NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 28.3$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 58$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.88$ (d br, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, $\text{H}_{2,6}$), 7.60 (m, 3H, $\text{H}_{9,4}$), 7.55 (m, 1H, H_8), 7.53 (m, 1H, H_{11}), 7.49 (m, 5H, $\text{H}_{3,5,10}$), 2.25 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1.04 (m, 12 H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$); ^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 156.2$ (m br, C_7), 138.4 (s, $\text{C}_{2,6}$), 137.2 (s br, C_1), 133.1 (s, C_4), 131.7 (d, $^1J(\text{C,P}) =$

42.1 Hz, C_{12}), 131.1 (s, C_8), 131.0 (d, $^2J(\text{C,P}) = 19.1$ Hz, C_{11}), 130.2 (d, $^4J(\text{C,P}) = 2.2$ Hz, C_9), 128.7 (s, $\text{C}_{3,5}$), 127.8 (d, $^3J(\text{C,P}) = 6.0$ Hz, C_{10}), 25.1 (s, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 24.9 (s, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 19.5 (d, $^2J(\text{C,P}) = 2.9$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 18.9 (d, $^2J(\text{C,P}) = 5.3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

$\{[o\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{BCy}_2]\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2$ Complex 4. To a suspension of CuCl (67 mg, 0.68 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added a solution of (*o*-diisopropylphosphinophenyl)dicyclohexyl borane **3** (250 mg, 0.68 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) at -50°C . The suspension was warmed to RT, and the solvent was removed under vacuum. The residue was washed with 3×4 mL of pentane. X-ray quality colorless crystals were grown from a saturated dichloromethane solution at -40°C (121 mg, 38%); mp $124\text{--}126^\circ\text{C}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta = 26.8$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta = 82.5$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta = 7.43$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.30 (t, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 6.98 (d, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, H_{Ar}), 2.38 (sept-d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^2J(\text{H,P}) = 9.5$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 2.18 (d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 12.3$ Hz, H_{Cy}), 1.97 (pseudo-t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 12.1$ Hz, H_{Cy}), 1.85 (d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 13.0$ Hz, H_{Cy}), 1.80 (d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 12.8$ Hz, H_{Cy}), 1.68 (d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 12.6$ Hz, H_{Cy}), 1.63 (d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 12.8$ Hz, H_{Cy}), 1.37 (m, 2H, H_{Cy}), 1.31 (dd, 6H, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{H,P}) = 17.1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.23 (m, 6H, H_{Cy}), 1.14 (dd, 6H, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{H,P}) = 15.8$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.00 (m, 2H, H_{Cy}); ^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 293 K): $\delta = 157.5$ (d, $^2J(\text{C,P}) = 29.9$ Hz, C_1), 131.1 (d, $J(\text{C,P}) = 1.4$ Hz, C_{Ar}), 129.3 (d, $J(\text{C,P}) = 2.2$ Hz, C_{Ar}), 126.8 (d, $^1J(\text{C,P}) = 40.5$ Hz, C_2), 126.6 (d, $J(\text{C,P}) = 18.1$ Hz, C_{Ar}), 126.0 (d, $J(\text{C,P}) = 6.3$ Hz, C_{Ar}), 39.5 (s, CH_{Cy}), 30.3 (s, C_{Cy}), 28.0 (s, C_{Cy}), 27.9 (s, C_{Cy}), 27.5 (s, C_{Cy}), 26.8 (s, C_{Cy}), 25.9 (d, $^1J(\text{C,P}) = 24.9$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 20.0 (d, $^2J(\text{C,P}) = 6.3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 19.9 (d, $^2J(\text{C,P}) = 2.8$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

$\{[o\text{-Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{BPh}\}\text{CuCl}$ Complex 7. To a suspension of CuCl (65 mg, 0.65 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) was added a solution of **5** (400 mg, 0.65 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) at -78°C . After subsequent stirring for 15 min at -78°C , the suspension was warmed to RT. The suspension turned bright yellow. After filtration, the solution was concentrated and addition of ether (25 mL) allowed a yellow solid to precipitate. Evaporation of the solvent from the residue afforded complex **7** as a bright yellow powder (200 mg, 65%). X-ray quality crystals were grown from a saturated dichloromethane solution at RT; mp 259°C . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 3.44$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 56$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.89$ (d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, H_{11}), 7.83 (m, 4H, PPh_2), 7.60 (t, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, H_4), 7.57 (m, 2H, H_6), 7.48 (m, 2H, H_8), 7.43 (m, 10H, H_{Ar}), 7.21 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, $\text{H}_{3,5}$), 7.10 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, PPh_2), 6.90 (t, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, PPh_2), 6.80 (m, 4H, PPh_2); ^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 155.3$ (AA'X, $N = 22.5$ Hz, C_7), 139.6 (s br, $\text{C}_{2,6}$), 135.3 (AA'X, $N = 19.8$ Hz, C_{12}), 134.8 (AA'X, $N = 7.1$ Hz, PPh_2), 134.5 (s br, C_4), 133.5 (s, C_8), 133.4 (AA'X, $N = 16.0$ Hz, C_{ipso} PPh_2), 132.9 (AA'X, $N = 20.1$ Hz, C_{ipso} PPh_2), 132.7 (m br, C_1), 131.8 (AA'X, $N = 6.2$ Hz, PPh_2), 130.4 (AA'X, $N = 11.7$ Hz, C_{11}), 130.3 (s, PPh_2), 130.2 (s, C_9), 128.8 (s br, PPh_2), 128.5 (AA'X, $N = 5.1$ Hz, PPh_2), 128.3 (AA'X, $N = 4.4$ Hz, PPh_2), 128.1 (AA'X, $N = 2.7$ Hz, C_{10}), 128.0 (s, $\text{C}_{3,5}$).

$\{[o\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{BPh}\}\text{CuCl}$ Complex 8. To a suspension of CuCl (42 mg, 0.42 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) was added a solution of ligand **6** (200 mg, 0.42 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) at -78°C . After stirring for 15 min, the suspension was warmed to RT. The suspension turned limpid bright yellow. Evaporation of the solvent afforded complex **8** as a bright yellow solid (226 mg, 94%). X-ray quality crystals were grown from a saturated dichloromethane/ether solution at RT; mp $200\text{--}201^\circ\text{C}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 21.52$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 55$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.57$ (d br, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $\text{H}_{8,11}$), 7.46 (t br, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, H_6), 7.43

(32) (a) *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Bovey F. A., Ed.; Academic Press: New York, 1969. (b) Abraham, R. J.; Bernstein, H. J. *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 216–230.

(33) Thomas, J. C.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5055–5073.

(34) Tamm, M.; Dreßel, B.; Baum, K.; Lügger, T.; Pape, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 1–9.

(m, 1H, H₄), 7.41 (t, 2H, ³J(H,H) = 8.0 Hz, H₁₀), 7.30 (d, 2H, ³J(H,H) = 7.0 Hz, H_{2,6}), 7.25 (m, 2H, H_{3,5}), 2.59 (m, 2H, CH_{3iPr}), 2.35 (m, 2H, CH_{3iPr}), 1.44 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.31 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.14 (m, 6H, CH_{3iPr}), 1.02 (m, 6H, CH_{3iPr}); ¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 157.0 (m br, C₇), 140.3 (s br, C₁), 136.8 (s, C_{2,6}), 134.5 (AA'X, N = 16.6 Hz, C₁₂), 132.2 (s, C₄), 131.0 (AA'X, N = 10.9 Hz, C₁₁), 130.6 (s, C₈), 129.8 (s, C₁₀), 127.8 (s, C_{3,5}), 127.2 (AA'X, N = 2.5 Hz, C₉), 25.3 (AA'X, N = 10.7 Hz, CH_{3iPr}), 24.7 (AA'X, N = 7.3 Hz, CH_{3iPr}), 19.6 (m, CH_{3iPr}), 19.4 (s, CH_{3iPr}), 17.6 (s, CH_{3iPr}); HRMS (ESI⁺) calcd for [M-Cl]⁺ C₃₀H₄₁BP₂Cu: 537.2073, found: 537.2091.

XRD Studies. Data were collected using an oil-coated shock-cooled crystal on Bruker-SMART APEX II (2), Bruker-SMART APEX II (4, 7) and Bruker X8 Kappa APEXII (8) diffractometers (λ = 0.71073 Å) at 180 (2), 193 (4, 7), or 100 K (8). Semiempirical absorption corrections were employed for 2, 4, and 8.³⁵ The structures were solved by direct methods (SHELXS-97),³⁶ and refined using the least-squares method on F².³⁷ Crystallographic data (excluding structure factors) have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-749019 (2), 749020 (4), 749021 (7) and 749022 (8). These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K.; fax: (+44) 1223-336-033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Computational Methods. Copper, Phosphorus, and Chlorine were treated with a Stuttgart-Dresden pseudopotential in combination with their adapted basis set.^{38,39} The basis set has been augmented by a set of polarization function (d for P and Cl).⁴⁰ Boron, Carbon and Hydrogen atoms have been described with a 6-31G(d,p) double-ξ basis set.⁴¹ Calculations were carried out at

the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.^{42,43} Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions, and the nature of the minima was verified with analytical frequency calculations. All these computations have been performed with the Gaussian 03⁴⁴ suite of programs. The electronic structure was studied using NBO analysis,⁴⁵ second-order perturbation theory being particularly adapted to the description of metal→Lewis acid interactions. Molecular orbitals and NBOs were drawn with Molekel 4.3. ³¹P and ¹¹B NMR chemical shifts were evaluated by employing the direct implementation of the GIAO method⁴⁶ at the B3PW91/SDD+pol(P),6-31G**(B,C,H)//B3PW91/6-31G**(P,B,C,H) level of theory, using as reference the corresponding PMe₃ (δ³¹P = -63.5 ppm) and BF₃-Et₂O (δ¹¹B = 0 ppm) shielding constants calculated at the same level of theory.

Acknowledgment. The Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université Paul Sabatier (UPS), and Agence Nationale de la Recherche Scientifique (ANR-06-BLAN-0034) are warmly acknowledged for financial support of this work. We are also grateful to Dr. Antonio L. Llamas-Saiz (Unidade de Raios X, Universidade de Santiago de Compostela, Spain) for the XRD analysis of 8. L.M. thanks the Institut Universitaire de France.

Supporting Information Available: Computational results including the Cartesian coordinates for the optimized structures (PDF); X-ray crystallographic data for complexes 2/4/7/8 (CIF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(35) SADABS, Program for data correction, version 2.10; Bruker-AXS: Madison, WI, 2003.

(36) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.

(37) SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement; Sheldrick, G. M.; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

(38) Dolg, M.; Weding, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866–872.

(39) Bergner, A.; Dolg, M.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.

(40) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.

(41) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.

(42) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

(43) Burke, K.; Perdew, J. P.; Yang, W. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*; Dobson, J. F., Vignale, G., Das, M. P., Eds.; Plenum Press: New York, 1998.

(44) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.; Fox, D. J.; Keith, T.; AlLaham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W. J.; Andres, L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, C.02 ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2006.

(45) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

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

Chapitre 7

Variation de l'acide de Lewis et zwitterionité

Dans les deux chapitres précédents, la variation du centre métallique dans les complexes TPB a permis de moduler l'interaction métal-bore et l'étude de DPBCuCl a mis en avant un mode de coordination à 3 centres. Nous avons ainsi exploré et fait varier l'interaction métal-bore par le centre métallique. Nous allons maintenant prolonger l'étude des ligands DP et TP en faisant varier l'acide de Lewis par les atomes du groupe XIII : l'aluminium, le gallium, l'indium. Cette étude sur la variation de E a été menée sur le complexe d'or. Ainsi nous souhaitons approfondir la possibilité de moduler l'interaction métal-acide de Lewis.

Toutefois, les résultats obtenus expérimentalement en TP et DP se sont révélés être très différents des géométries correspondantes en bore. En effet, la coordination du ligand sur le métal a provoqué l'activation de la liaison or-chlore formant un nouveau mode de coordination de nos ligands, les formes zwitterioniques. De plus, avec la diphosphine gallium, un système dynamique d'interconversion de la forme neutre et zwitterionique est montré expérimentalement. Ces résultats soulèvent diverses questions. Pourquoi une telle différence entre le bore et les autres atomes du groupe XIII ? Le caractère de ces complexes est-il réellement zwitterionique, ou y-a-t-il encore une interaction chlore-or ? qu'en est-il de l'interaction acide de Lewis-or ? et enfin, quel est le mécanisme de migration du chlore dans le cas du gallium ? Ainsi, nous avons entrepris l'étude théorique de ces complexes et nous avons localisé les minimas correspondant aux deux isomères neutre et zwitterionique pour chaque acide de Lewis dans la série DP et concernant les triphosphines nous nous sommes concentrés sur le système TPGa.

Ainsi dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu, les résultats expérimentaux en DPEAuCl et tenterons d'expliquer la capacité de former des zwitterions vis-à-vis de la série du groupe XIII, et nous nous concentrerons sur le mécanisme dynamique d'interconversion dans le système gallium. Puis, nous effectuerons l'étude des paramètres d'interconversion de la TPGaAuCl.

7.1 Contexte

La caractérisation des complexes en aluminium, gallium et indium s'est révélée être très différente des complexes avec le bore aussi bien en DP que en TP. En effet, alors qu'avec le bore nous avons un complexe neutre (fig 7.1), avec les complexes dont l'acide de Lewis est l'indium et l'aluminium, le chlore est coordonné sur l'acide de Lewis formant un complexe de type "zwitterionique" aussi bien en diphos qu'en triphos(fig 7.1). Pour le complexe de gallium, une coexistence des formes neutres et zwitterioniques est présente. Une étude sur le complexe DPGa montre que la proportion neutre/zwitterionique peut varier en fonction du solvant. Pour tenter d'apporter une meilleure compréhension de la variation de propriété des complexes en fonction de l'atome du groupe XIII, il est important de rappeler quelques propriétés de la série. Puis nous présenterons quelques enjeux des complexes zwitterioniques et ferons un état des lieux des complexes comportant une interaction $M \rightarrow E$ (E atome du groupe XIII).

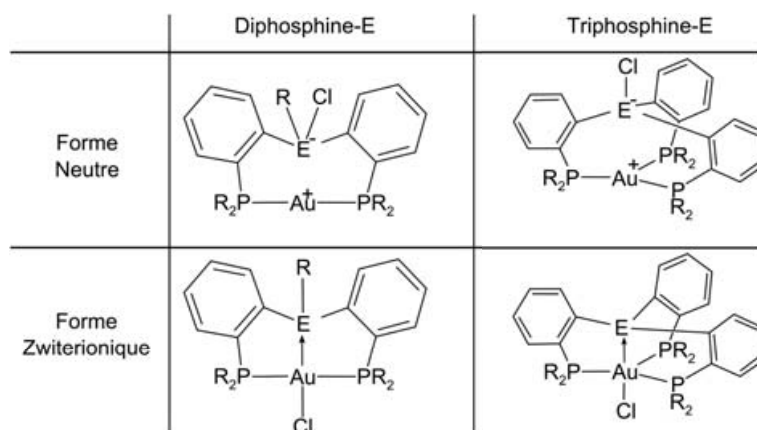


FIG. 7.1: Schéma général neutre et zwitterionique ($E=B, Al, Ga, In$; $R = Cl, \text{phenyle}$)

7.1.1 La série des acides de Lewis, B, Al, Ga, In

Les atomes d'aluminium, de gallium et d'indium appartiennent à la même colonne que le bore dans le tableau périodique, ils forment le groupe XIII. Nous pouvons nous attendre à la même réactivité dans la série. Les atomes de la série du groupe XIII possèdent tous une orbitale vacante p lorsqu'ils sont $E(III)$, ce qui leur confère la propriété d'agir comme des acides de Lewis. Le classement des forces respectives d'acide de Lewis est difficilement prédictible. Le rayon atomique (fig 7.2) croît dans la série, le bore est souvent considéré comme un acide dur, et l'indium comme un acide mou. Bien évidemment, les substituants de l'acide de Lewis jouent un rôle important sur l'acidité de l'atome. Toutefois, dans nos complexes, le ligand est identique et nous n'aurons pas d'effet de substituant. Contrairement à la première intuition, l'évolution des propriétés n'est pas toujours linéaire dans le groupe. L'électronégativité des atomes (fig 7.2) selon

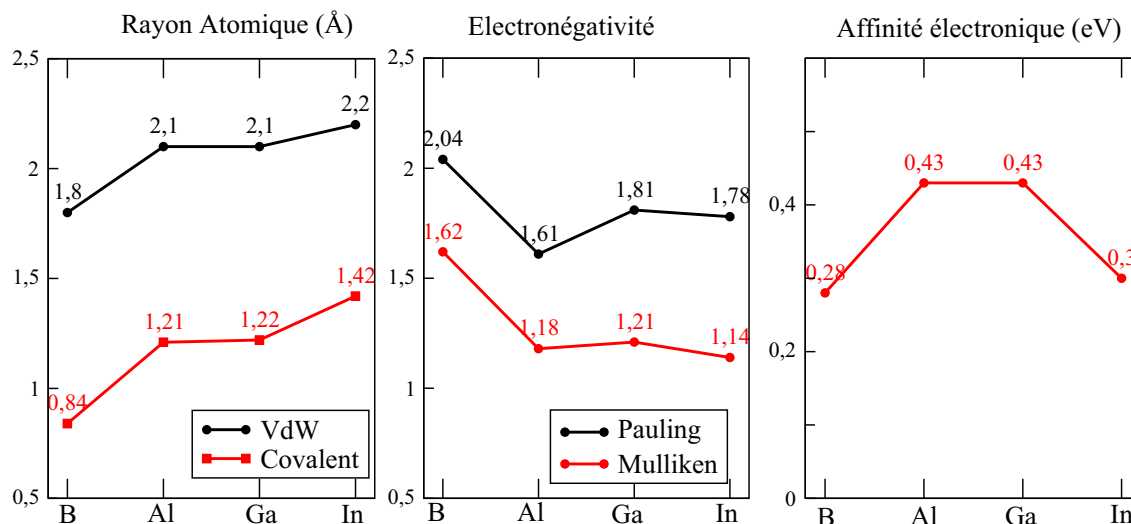


FIG. 7.2: Paramètres du groupe XIII [85]

Mulliken augmente avec le numéro atomique alors que pour l'électronégativité de Pauling, l'ordre est $B > Ga > In > Al$. De même l'affinité électronique (fig 7.2) est identique pour l'aluminium et le gallium (0.4) d'une part, et pour le bore et l'indium (0.3) d'autre part. Prédire l'acidité de Lewis pour ces atomes n'est donc pas aisé.

Une étude sur la π -donation des halogènes[90] dans des molécules YX_3 et YH_2X vis-à-vis de molécules neutres et cationiques analyse la série des halogènes ($X = F, Cl, Br, I$) face à celle du groupe XIII ($Y = B, Al, Ga, In$). Le classement de l'acide de Lewis déterminé par la réactivité de YX_3 par rapport à l'échange de proton avec YH_4^- est différent en fonction de l'halogénure. Ainsi pour $X = F$, le classement est $B \ll Al < Ga < In$, alors que pour $X = Cl$, le classement est $B < Al < In < Ga$, ou encore avec $X = I$, le classement est $Al < In < Ga < B$. Le classement de l'acidité de YX_3 par rapport à l'énergie de liaison avec l'eau est $B < Ga < In < Al$ quelque soit X . Une autre étude[91] compare l'acidité du bore, de l'aluminium et du gallium en s'appuyant sur les complexes H_3AXH_3 avec $A = B, Al, Ga$ et $X = N, P, As$. L'énergie de complexation calculée pour tous les X et Y indique une acidité de Lewis croissante dans la série $B < Al < Ga$. Enfin, une dernière étude se concentre sur les dérivés perfluoroaryles ($C_6H_5, C_6H_4F, et C_6F_5$) du groupe XIII [92] et sur l'étude de la capacité d'accepteur vis-à-vis de différents composés donneurs ($NH_3, H_2O, PH_3, H^-, CH_3^-, F^-$). Cette étude classe l'aluminium comme le plus "acide de Lewis", et le bore comme le plus faible.

Ainsi l'acidité de Lewis dépend du partenaire basique du couple donneur-accepteur. Une illustration de cette affirmation réside dans le comportement de BCl_3 et BF_3 avec NH_3 et CO . En effet, BCl_3 forme un complexe plus fort que BF_3 avec NH_3 qui est une base dure, alors qu'une base plus faible comme CO formera des liaisons plus fortes avec BF_3 plutôt qu'avec BCl_3 [93]. Il ressort tout de même de toutes ces études que



FIG. 7.3: Acide aminé sous ses formes neutre et zwitterionique

le bore est un atome à part dans la série qui présente la plus faible acidité. Ainsi nous pouvons nous attendre à une interaction donneur-accepteur plus forte entre le métal et l'acide de Lewis avec l'utilisation de l'aluminium, du gallium et de l'indium. Toutefois, la coordination du ligand avec les atomes du groupe XIII mène à des complexes zwitterioniques avec une interaction M-E très faible. Pour comprendre ce nouveau type de coordination, nous allons définir les complexes zwitterioniques ainsi que les différentes voies d'obtention de ces complexes.

7.1.2 Les complexes zwitterioniques

Un zwitterion est une molécule neutre qui possède deux charges formelles opposées sur deux de ses atomes (pour être plus limitatif, ces deux atomes ne sont pas adjacents). Un exemple simple est la base des acides aminés (fig 7.3). En solution, le proton de l'oxygène est transféré sur l'azote, il en résulte une charge positive sur l'azote et une charge négative sur l'oxygène. Les composés zwitterioniques sont généralement polaires.

Les complexes zwitterioniques sont utilisés dans des domaines variés. Par exemple, on peut citer la cétirizine qui est un principe actif d'un médicament contre le rhume des foins. Les molécules zwitterioniques sont aussi largement utilisées dans les détergents. Enfin, ils sont bien connus dans le domaine de la catalyse pour la polymérisation, hydrogénation et fonctionnalisation des alcènes[94, 95, 96, 97, 98, 99]. Les complexes utilisés dans la catalyse présentent généralement un métal cationique et un ligand portant une charge négative. L'exemple le plus connue est le catalyseur Ziegler-Natta dont le titane est cationisé (activé) par le MAO[100]. Concernant le groupe XIII, des complexes comportant un ligand anionique borate sont courants dans la catalyse, et dans une moindre mesure des composés à base d'aluminium. L'accès aux complexes zwitterioniques peut s'effectuer essentiellement selon trois voies d'accès que nous allons présenter brièvement.

Complexes zwitterioniques formés par la réaction d'un acide de Lewis sur un ligand du complexe neutre : L'acide de Lewis peut réagir sur les différents acteurs d'un complexe, par exemple pour un complexe dérivé des métallocènes : le cyclopentadiène, sur le pont *ansa*, ou encore sur le coligand. Nous pouvons citer comme exemple

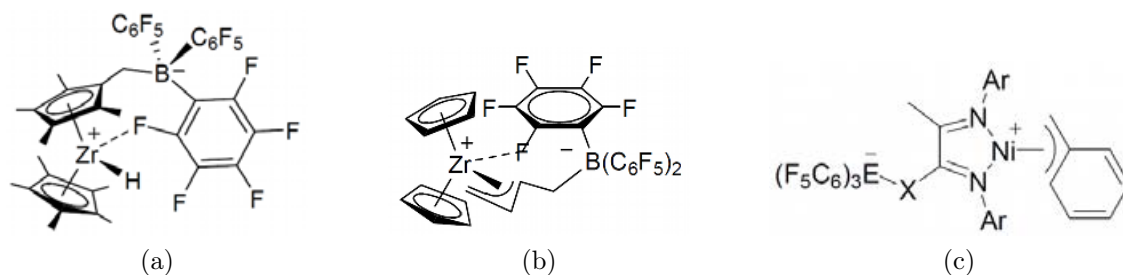


FIG. 7.4: Complexes de Piers (a), Erker (b) et Bazan Lee (c) ($E=B, Al$ $X=CH_2, O$)

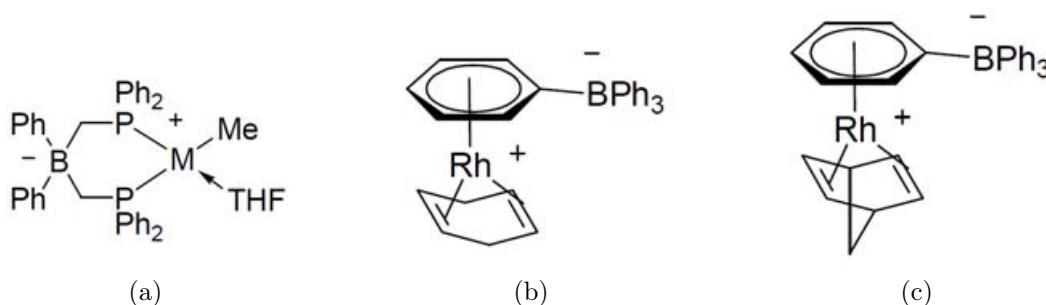


FIG. 7.5: Complexe de Peters (a), de Alper (b) et de Masuda (c)

des complexes de Piers[101] et de Erker[102, 97] qui font réagir $B(C_6F_5)_3$. Le complexe de Piers (fig 7.4a) est obtenu par la réaction de $B(C_6F_5)_3$ sur un fragment méthylène d'un des pentaméthylcyclopentadiène du complexe. Le complexe d'Erker (fig 7.4b) est obtenu par la réaction de $B(C_6F_5)_3$ avec un butadiène initialement coordonné sur le métal. Dans les deux cas, le zirconium possède une faible interaction avec un des fluors du fragment anionique. Un autre exemple est l'obtention par Bazan et Lee[103, 104] de quatre complexes zwitterioniques à partir d'un complexe nickel-énamine (fig7.4c). Dans ce cas, l'acide de Lewis $E(C_6F_5)_3$ réagit avec un carbone de l'énamine. La charge du métal est stabilisée par un ligand η^3 -tolyl.

Complexes zwitterioniques formés par la coordination d'un ligand anionique sur le métal : Cette voie de synthèse nécessite l'utilisation d'un ligand déjà anionique qui sera coordonné sur un métal cationique, ou qui sera cationisé dans une étape ultérieure. Suivant cette méthode, Peters[105, 106, 107] propose deux complexes de Pt(II) et Pd(II) (fig 7.5a). Ces complexes sont issus de la réaction de $[B(Ph)_2(PPh_2)_2]^-$ sur un complexe L_2MMe_2 , suivie de la déméthylation du complexe. Le métal cationique est alors stabilisé par un THF.

Nous pouvons aussi citer dans cette catégorie deux complexes synthétisés et appliqués en catalyse par Alper[108] et Masuda[109] (fig 7.5b et fig 7.5c). La synthèse de ces complexes fait intervenir le fragment métallique neutre $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, le ligand borate BPh_4^- et un diène.

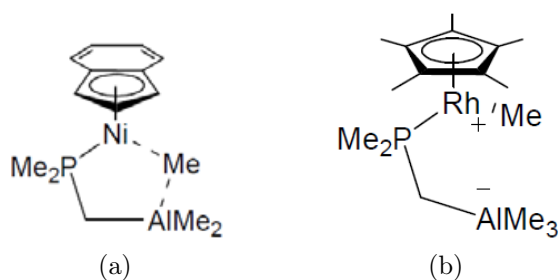


FIG. 7.6: Géométrie calculée pour les catalyseurs de Fontaine et Zargarian

Complexes zwitterioniques formés par la coordination d'un ligand amphiphile sur un métal neutre : Cette dernière voie d'accès aux complexes zwitterioniques est la plus récente et aussi la moins développée. Elle consiste simplement à la coordination d'un ligand amphiphile sur un fragment métallique neutre. Cette coordination entraîne alors une activation intramoléculaire d'une liaison métal-ligand X. Cette voie a été postulée pour la première fois par Fontaine et Zargarian [110] en 2004. Ils ont cherché à améliorer l'activité du catalyseur $\text{Ind}(\text{PR}_3)\text{NiCl}$ pour la polymérisation des silanes qui ne présentait pas de résultat reproductible car dépendant de la qualité du co-catalyseur (MAO). Ainsi, guidé par la théorie, ils ont utilisés le composé amphiphile $\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2$ de Karsh[111]. L'utilisation du système $(\text{PR}_3)\text{NiCl} / \text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2$ a permis de multiplier par 50 la vitesse d'oligomérisation des silanes et ce sans co-catalyseur. Ils n'ont pas pu isoler le catalyseur activé mais des calculs ont permis de supposer que le ligand amphiphile a permis l'activation d'une liaison Ni-Me comme illustré dans la figure 7.6a. Le même raisonnement sur la coordination du ligand amphiphile $\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2$ sur le complexe Cp^*RhMe_2 les a conduits à la supposition de l'obtention du complexe zwitterionique (fig 7.6b).

Cette dernière voie d'obtention de complexe zwitterionique est la plus aisée. Dans la première voie décrite, le contrôle du site "d'accroche" de l'acide de Lewis n'est pas facilement contrôlable. Dans le deuxième cas, la difficulté peut venir de la préformation du ligand anionique qui ne soit pas réactif sur le complexe visé, ainsi que la cationisation du métal par un agent sélectif. Dans la troisième voie, la synthèse du ligand, puis sa coordination pose moins de problèmes, et de plus ce système auto-activé ne nécessite pas de co-catalyseur.

Les complexes DPE et TPE (avec $\text{E}=\text{Ga}, \text{Al}, \text{In}$) que nous allons étudier dans ce chapitre s'inscrivent dans cette dernière tendance. Ils ont été obtenues quasi simultanément à ceux décrits par Don Tilley[112]. Ils sont les tous premiers complexes caractérisés expérimentalement d'activation M-X par coordination d'un ligand amphiphile. Don Tilley utilise des mono-phosphines boranes avec un espaceur éthyl sur un complexe de nickel (fig 7.7). Contrairement aux complexes diphosphine borane et triphosphine borane présentés dans les chapitres précédents, dans les complexes de Don Tilley le

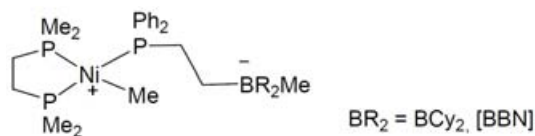
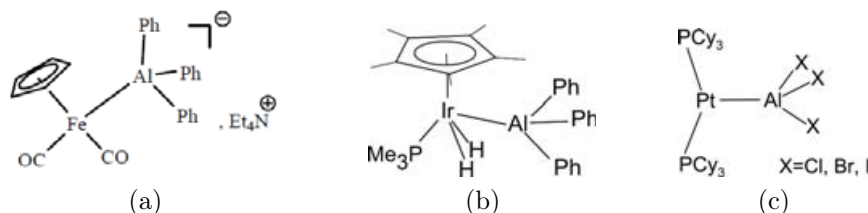


FIG. 7.7: Complexe zwitterionique de Don Tilley

FIG. 7.8: Complexes présentant une interaction $M \rightarrow Al$: a) Complexe de Burlitch ; b) Complexe de Andersen et Bergman ; c) Complexe de Braunschweig

borate (B^-) n'a aucun contact avec le nickel. Cette différence est probablement induite par la liberté du bras éthyl opposé à la rigidité de nos ligands DPB et TPB.

7.1.3 Complexe $M \rightarrow E$

Nous avons mis en évidence dans les chapitres précédents l'existence d'une interaction entre le métal et l'acide de Lewis dans les complexes DPBAuCl et TPBM. Concernant les complexes comportant une interaction entre un métal et un aluminium, un gallium ou un indium, les exemples sont rares. Dans le premier chapitre de cette partie, nous avons déjà présenté le complexe de Burlitch[47] qui est le premier comportant une interaction $M \rightarrow E$ qui mette en jeu un fer anionique et le triphénylaluminium (fig 7.8a). Un deuxième complexe avec une interaction métal \rightarrow aluminium est décrit par Andersen et Bergman[113]. C'est un adduit de triphénylaluminium avec un complexe $Cp^*Ir(PMe_3)H_2$ (fig 7.8b). Enfin, en parallèle de cette thèse, Braunschweig[114] a isolé trois adduits entre le complexe $(PCy_3)_2Pt(0)$ et des trihalogénures d'aluminium AlX_3 (fig 7.8c). Ce sont les seuls exemples de composés avec une interaction $M \rightarrow Al$.

Les complexes impliquant une interaction du métal vers le gallium sont plus courants. Fischer[115] est le premier à décrire en 1999 un tel complexe. C'est un complexe anionique de tétracarbonyl de cobalt en interaction avec du trichlorure de Gallium (fig 7.9a). Ils seront suivis d'autres complexes anioniques[116, 117, 118, 119]. Les premiers complexes neutres de ruthénium et de rhodium présentant une interaction vers un adduit galane seront présentés en 2005 par Fischer[118, 115] (fig 7.9b). Enfin Braunschweig présente en 2005 le premier complexe avec un métal de transition tardif, le platine Pt (0), possédant une interaction $Pt \rightarrow Ga$ avec le trichlorure de gallium[120] (fig 7.9c).

De nombreux complexes présentant une interaction métal \rightarrow indium existent avec

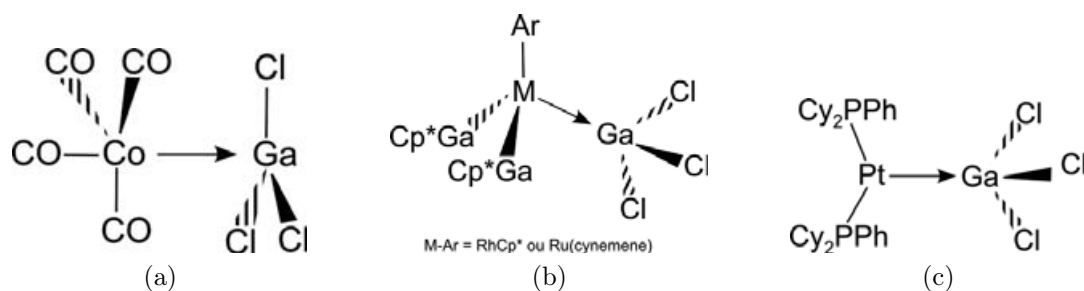


FIG. 7.9: Complexes présentant une interaction $M \rightarrow Ga$: a-b) Complexe de Fischer, c) Complexe de Braunschweig

InX_3 . Par exemple Fischer a effectué une étude sur plusieurs complexes de métaux de transition organoindium[121] dont un complexe analogue au triphénylalanium de fer (fig 7.8a). Esser a présenté le complexe $(CO)_4Fe \rightarrow InCl_3$ [122] très analogue au complexe $Co \rightarrow Ga$ de Fischer (fig 7.9a).

Pour une vision générale de la situation en 1999 des interactions métal-acide de Lewis, consulter la “review” de Fischer [123]. Il est intéressant de constater que les complexes possédant une interaction $M \rightarrow Al$, $M \rightarrow Ga$ et $M \rightarrow In$ mettent en jeu essentiellement un ligand libre ER_3 , alors que les complexes ambiphiles décrits dans les chapitres précédents et pour les métalloboratranes en général, l’interaction métal \rightarrow bore est supportée par des ligands polydentés. Nous pouvons noter que des tentatives de remplacement des précurseurs d’aluminium et de gallium par des composés bromés sur les complexes de Braunschweig de platine ont conduit à l’addition oxydante de BR_3 sur le métal[124].

7.2 DPEAuCl

La coordination des ligands ambiphiles a permis l’obtention d’interactions inédites entre des métaux du groupe X et XI avec le bore. En ce qui concerne les autres acides de Lewis, seules des interactions du platine vers le gallium et l’aluminium ont été reportées dans la littérature. Or la synthèse de nos complexes en bore est aisée, et l’interaction $M \rightarrow B$ induite a pu être modulée par la variation du métal. Les expérimentateurs ont alors procédé de la même manière avec les autres acides de Lewis du groupe XIII. Toutefois les résultats de la synthèse sont différents. La coordination des ligands $DP^{iPRE}Cl$ sur $AuCl$ n’a pas mené au même complexe qu’en bore. En effet, nous obtenons des complexes zwitterioniques. Ce mode de coordination des ligands ambiphiles est provoqué par une activation intramoléculaire de la liaison $Au-Cl$ par l’acide de Lewis. Cette activation peut être comparée à celle présentée par Fontaine et Zargarian. Nous allons supporter les résultats expérimentaux par une étude théorique pour comprendre la différence de coordination en fonction de l’acide de Lewis.

7.2.1 Coordination du ligand $DP^{iPr}E^{Cl}$ sur AuCl

La synthèse des diphosphines a été effectuée pour les atomes d'aluminium, de gallium et d'indium. Le ligand $DP^{iPr}E^{Ph}$ utilisé en bore ne peut pas être utilisé en aluminium et en gallium. En effet, le mode opératoire pour obtenir ce ligand en bore ne marche pas en aluminium et en gallium et résulte en l'obtention du ligand triphosphine. Ainsi un autre mode opératoire a été choisi conduisant au ligand $DP^{iPr}E^{Cl}$ avec l'acide de Lewis substitué par un chlore. Ce ligand n'a pas pu être obtenu avec le bore.

Ce ligand $DP^{iPr}E^{Cl}$ est mélangé au complexe d'or $AuCl(SMe_2)$ (fig 7.10). Alors qu'avec le ligand diphosphine-borane, nous obtenions le complexe neutre $DP^{iPr}B^{Ph}AuCl$, les synthèses des complexes diphosphine-allane et -indane ont conduit à une forme zwitterionique $DP^{iPr}E^{Cl_2}Au^+$. En gallium un mélange des deux formes a été obtenu. Le complexe est obtenu avec un rendement de 70% en aluminium et 80% en indium. En gallium, un mélange des formes neutre et zwitterionique est obtenu avec un rendement global de 33%.

a) E=Aluminium, Indium



b) E=Gallium

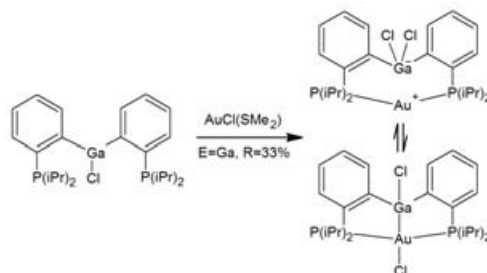


FIG. 7.10: Réaction de complexation DP en aluminium et gallium

Géométries : Toutes les géométries des complexes zwitterioniques (tab 7.1) ont pu être résolues en diffraction des rayons X, alors que le complexe neutre de gallium postulé à partir de la RMN n'a pas pu être isolé. La distance or - acide de Lewis est bien supérieure à celle du bore, et le rapport r_{Au-E} est largement supérieur à 1 pour les 3 acides de Lewis. Deux chlores sont présents dans le système, un des chlores (Cl_{pont}) est ponté entre l'acide de Lewis et le métal. La distance $E-Cl_{pont}$ est équivalente à la distance de la liaison avec l'autre chlore, alors que la distance $Au-Cl_{pont}$ est longue comparée à la distance $Au-Cl$ dans le complexe diphosphine-bore-or. Ainsi nous avons un acide de Lewis anionique tétracoordiné aux deux bras phényles et aux deux chlores.

Au niveau RMN, l'atome de gallium n'a pas d'isotope visible. La RMN ^{31}P montre 2 pics : un majoritaire à $\delta = 70$ ppm et un minoritaire à 86 ppm en solution, et en solide

		dAu-E	r (ion/cov)	Au-Cl _{pont}	E-R	E-Cl _{pont}	AuECl _{pont}	Au \hat{E} R	P \hat{A} uP	ΣB
DPB (R=Ph)	N	2.31	0.59/1.05	2.31	?	X	?	?	160.3	341.2
DPAI (R=Cl)	Z	3.05	0.73/1.19	3.04	2.21	2.21	68.6	166.1	165.2	319.0
DPGa (R=Cl)	Z	3.02	0.72/1.17	3.04	2.27	2.28	68.4	164.0	165.2	315.9
DP In (R=Cl)	Z	3.03	0.70/1.09	3.45	2.47	2.47	76.7	174.6	173.9	304.8

TAB. 7.1: Géométrie RX des complexes DPB, DPAI, DPGa et DPIn (distance en Å et angle en °)

un unique pic est localisé à $\delta = 71$ ppm correspondant à la forme zwitterionique. Donc en solution, la forme majoritaire est attribuée à la forme zwitterionique, la forme neutre étant minoritaire. Toutefois, la proportion entre les deux formes varie en fonction du solvant et de la température, ainsi un système dynamique de la migration du chlore est mis en évidence. Cela a permis d'évaluer la barrière d'échange entre les deux modes. L'étude quantitative et mécanistique de ce phénomène sera abordée dans une partie ultérieure (paragraphe 7.3). La RMN de l'aluminium ^{27}Al montre un pic à $\delta = 115$ ppm. Enfin la RMN de l'atome de phosphore ^{31}P est équivalente pour les trois complexes ($\delta = 70.4$ ppm pour DPAI, et $\delta = 73.0$ ppm pour DPIn). Le déplacement chimique de l'atome de phosphore est similaire à celui du complexe DPB. Il traduit la coordination symétrique des deux bras phosphines.

Bilan : L'analyse de la géométrie des formes zwitterioniques ne présage pas d'une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{E}$. Dans tous les complexes zwitterioniques, la distance Au-E est grande et n'indique pas d'interaction. Toutefois, en DPE, le chlore est pontant entre l'or et l'acide de Lewis, mais les distances chlore-acide de Lewis montrent que le chlore est lié de façon covalente avec l'acide de Lewis.

7.2.2 Complexes théoriques et stabilités relatives

L'équipe expérimentale a synthétisé le complexe de bore à partir du ligand $\text{DP}^{iPr}\text{B}^{Ph}$. Avec les autres acide de Lewis, pour des raisons pratiques, ils ont utilisé le ligand $\text{DP}^{iPr}\text{E}^{Cl}$. Ainsi pour écarter l'effet de substituant sur l'acide de Lewis dans la stabilité relative des formes neutre et zwitterionique, K. Miqueu a effectué une première étude théorique[44]. Puis pour comprendre le phénomène de zwitterionité et l'évolution dans la série du groupe XIII, nous avons théoriquement recherché à retrouver les structures expérimentales. Comme le bore et le gallium possèdent une structure neutre, nous avons localisé sur la surface d'énergie potentiel un minimum local de la forme neutre pour la DpAlAuCl et pour DpInAuCl . De la même façon nous avons recherché le minimum local correspondant à la forme zwitterionique du bore.

L'influence du substituant de E, étude de K. Miqueu[44] : Les complexes DPB sont substitués sur le bore par un phényle contrairement au DPE avec l'aluminium, le gallium et l'indium qui sont substitués par un chlore. Le complexe DPB est le seul à posséder la forme neutre plus stable ($\Delta G_{Z-N} = +17.51 \text{ kcal/mol}$). Il est alors légitime de s'interroger sur l'influence du substituant du phosphore sur le mode de coordination. K. Miqueu de l'université de Pau et des Pays de l'adour a alors effectué une étude théorique sur ce substituant [44]. Cette étude concerne les diphosphines boranes et alanes avec l'acide de Lewis substitué soit par un phényle soit par un chlore.

L'étude croisée des ligands et des substituants révèle que lors du passage des complexes phényles à chlores, la distance Au-E subit un raccourcissement inférieur à 0.14 Å la distance Au-Cl ne change pratiquement pas ainsi que la distance E-Cl dans les formes zwitterioniques. Le changement de pyramidalisation de l'acide de Lewis dans les formes neutres est négligeable. Ainsi le changement de substituant n'affecte pas géométriquement le centre [Cl-E-Au] et ne modifie pas la stabilité relative des isomères. Les stabilités relatives sont identiques quel que soit le substituant.

Ainsi cette publication montre que l'effet du substituant n'a pas de fort impact sur la stabilité relative des formes neutres et zwitterioniques.

Les complexes DPEAu (tab 7.2) : Energétiquement, la forme neutre en bore est plus stable ($17.51 \text{ kcal.mol}^{-1}$), la forme zwitterionique est la plus stable pour l'aluminium ($3.98 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et pour l'indium ($6.83 \text{ kcal.mol}^{-1}$), et en gallium les deux formes sont isoenergétiques ($0.34 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ceci est conforme aux résultats expérimentaux. Au niveau géométrique, le rapport r est proche de 1 pour toutes les formes neutres montrant une interaction possible entre l'acide de Lewis et l'atome d'or. r est très largement supérieur à 1 pour les formes zwitterioniques synonyme d'une interaction peu probable. La distance Au-Cl est proche pour les formes neutres de la somme de leurs rayons covalents ($\sum r_{covAu} + r_{covCl} = 2.35 \text{ Å}$), mais la migration du chlore vers les formes zwitterioniques entraîne l'allongement de la distance Au-Cl qui devient largement supérieure au rayons covalent. Ainsi dans les formes DPE-Z, l'atome d'or n'est plus lié par une liaison covalente avec l'atome de chlore. En contrepartie, la distance E-Cl_{pont} dans les DPE-Z augmente avec le numéro atomique. Cette distance est équivalente à la somme de leurs rayons covalents pour les différents acides de Lewis, et montre ainsi clairement la présence d'une liaison E-Cl.

7.2.3 Interaction mise en jeu, différence entre les formes neutres et zwitterionique

OM : Comme pour le premier complexe DPB^{Ph}AuCl décrit précédemment, tous les complexes dans la forme neutre présentent une interaction 3 centres - 4 électrons entre le

	ΔG^0	dAu-E	$r(vdw/cov)$	Au-Cl _{point}	E-R	E-Cl _{point}	PAuP	$\sum B$
DPB ^{Ph} -N*	-17.51	2.32	0.59/1.05	2.56	1.62	X	158.0	336.6
DPB ^{Ph} -Z	0	3.34	0.85/1.51	2.88	1.64	2.00	155.3	X
DPAI ^{Cl} -N	+3.98	2.54		2.53	2.19	X	161.0	343.6
DPAI ^{Cl} -Z*	0	3.12		3.07	2.21	2.23	164.4	X
DPGa ^{Cl} -N ^x	+0.34	2.59	0.62/1.00	2.53	2.27	X	160.9	345.4
DPGa ^{Cl} -Z*	0	3.13	0.75/1.21	3.08	2.32	2.32	167.5	X
DPIIn ^{Cl} -N	+6.83	2.71		2.53	2.40	X	161.1	349.1
DPIIn ^{Cl} -Z*	0	3.11		3.24	2.41	2.44	168.9	X

TAB. 7.2: Géométrie théorique des complexes DPEAu (* : structure caractérisée par RX, ^x : complexe observé qu'en RMN) (distance en Å et angle en °)

chlore, l'acide de Lewis et l'or. Pour l'exemple, les orbitales concernées sont représentées dans la figure 7.11 pour le complexe de gallium. Contrairement aux complexes en bore, l'orbitale liante Au-B n'est plus la HO mais la HO-1. Pour les complexes de gallium, d'aluminium et d'indium, la HO est une interaction π entre une orbitale p du chlore et une orbitale d_{xz} de l'or. Le caractère attribué à l'acide de Lewis dans l'orbitale liante est dans l'ordre croissant, 4.3% pour le bore, 5.4% pour le gallium, et 6.4% pour l'aluminium et l'indium.

Le schéma orbitalaire est bouleversé lors du passage à la forme zwitterionique (fig 7.11). La BV n'est plus l'anti-liante Au-E, mais elle est centrée sur le métal et possède un caractère essentiellement p. Il n'y a plus d'orbitale liante Au-E, et l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ impliquée auparavant dans la liaison est non-liante. Enfin, une interaction apparaît entre le chlore ponté et l'acide de Lewis sous la forme d'une orbitale liante E-Cl_{point} et liante E-Cl_{trans}. Ainsi, il y a formation de liaisons σ entre une orbitale p du chlore et soit une orbitale d de l'or dans les complexes neutres, soit avec une orbitale p de l'acide de Lewis dans les complexes zwitterionique.

Il reste au chlore deux orbitales p. Ces orbitales peuvent former des interactions π avec les autres atomes. Dans les complexes neutres, une interaction π a pu être localisée (fig 7.12, OM 104). La participation de chaque orbitale atomique est équivalente dans l'orbitale moléculaire. La dernière orbitale atomique p du chlore n'intervient dans aucune interaction (fig 7.12, OM 1011). Lors de la migration du chlore, l'interaction π entre le chlore et l'or disparaît au profit d'une orbitale π liante entre le chlore et l'acide de Lewis (fig 7.12, OM 103). Dans le complexe de bore, les contributions de E et de Cl_{point} sont très faibles. Dans l'ordre croissant de la contribution de E dans cette orbitale, nous avons : B 5.3%, Ga 6.5% ; Al 7.09% ; In 10.81%. Parallèlement, l'orbitale non-liante du chlore dans le complexe neutre forme une orbitale σ liante entre le chlore et l'or (fig 7.12, OM 95). Le plus faible recouvrement dans cette orbitale est pour le complexe de bore (40% de participation de l'or et 16% de participation du chlore). Une participation équivalente de l'or apparaît pour le gallium et pour l'aluminium (61%).

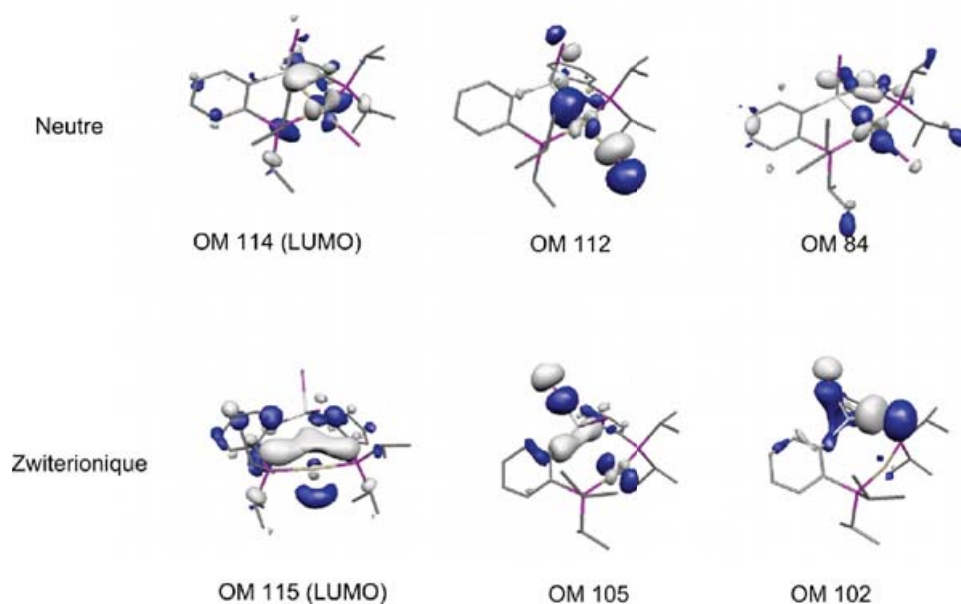


FIG. 7.11: Orbitales moléculaire du complexe DPGa représentatives de l'interaction chlore - acide de Lewis - or, sous les deux formes

Enfin, dans le complexe d'indium, l'orbitale p du chlore est en interaction avec deux orbitales d de l'or.

Ainsi l'acteur principal du schéma orbitalaire des complexes est le chlore. En effet, le passage de la forme neutre à zwitterionique s'accompagne d'une plus grande interaction du chlore avec la molécule pour les complexes DPAl, DPGa, DPIn. Cet effet est moindre pour DPB. Que ce soit pour la forme neutre ou la forme zwitterionique, l'interaction E-Cl est plus importante pour l'aluminium et l'indium, puis pour le gallium. Elle est la moins importante pour le complexe de bore. Ainsi il semble que le chlore ait une forte influence sur la stabilité des complexes zwitterioniques, ce qui est conforme avec les formes observées expérimentalement. Pour quantifier cette intuition, nous avons effectué l'étude NBO sur ces systèmes.

NBO : Au niveau des charges naturelles (tab 7.3, tab 7.13), la migration du chlore vers la forme zwitterionique entraîne une diminution de l'interaction or-chlore, marquée par une forte diminution de la charge de l'or. L'augmentation de la charge de E de la forme neutre vers la forme zwitterionique et la diminution de la charge du chlore "mobile" montrent la formation d'une interaction Cl→E plus forte que l'interaction Au→E de la forme neutre. La charge du chlore "mobile" devient équivalente à celle du chlore en trans de E, impliquant que l'interaction des deux chlores est équivalente. Les charges naturelles de l'or et des chlores sont proches dans le cas de la forme neutre pour les complexes d'aluminium, de gallium et d'indium.

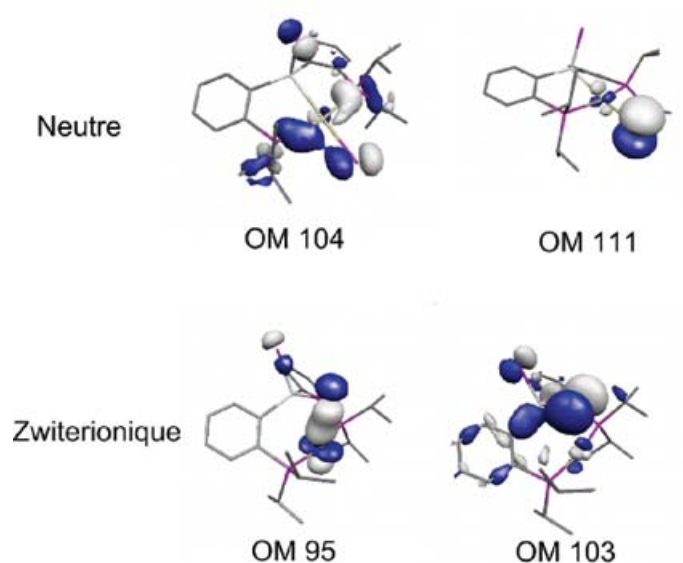


FIG. 7.12: Orbitales moléculaire représentative de l'interaction π du chlore Cl_{pont} dans les deux formes du complexe DPGa

	δ_{Au}	δ_E	$\delta_{Cl_{pont}}$	δ_{Cl_R}	δ_P
DPB ^{Cl-N*}	0.66	0.25	-0.72	-0.24	1.14
DPB ^{Cl-Z}	0.33	0.36	-0.27	-0.25	1.04
DPAI ^{Cl-N}	0.51	1.36	-0.75	-0.57	1.10
DPAI ^{Cl-Z*}	0.31	1.49	-0.58	-0.58	1.06
DPGa ^{Cl-N^x}	0.52	1.23	-0.74	-0.57	1.09
DPGa ^{Cl-Z*}	0.31	1.36	-0.59	-0.58	1.07
DPIIn ^{Cl-N}	0.50	1.33	-0.74	-0.62	1.06
DPIIn ^{Cl-Z*}	0.30	1.43	-0.63	-0.63	1.07

TAB. 7.3: Charges atomiques naturelles dans les complexes DPE neutre et zwitterionique

Le passage vers la forme zwitterionique entraîne une diminution de la population électronique (fig 7.13) des acides de Lewis, ainsi que du chlore “mobile”. Parallèlement la population naturelle de l'or augmente et celle du chlore opposé est constante. Concernant la charge et la population naturelle de Al, Ga, In, les variations entre la forme neutre et zwitterionique sont équivalentes (tab 7.13) alors que les variations sur le bore sont plus importantes. Le classement des acides de Lewis en fonction de la variation observée par ordre croissant est $In < Al < Ga < B$. Il ne suit pas l'ordre atomique.

Le schéma dégagé par l'analyse des perturbations au second ordre est identique à celui décrit dans le premier chapitre pour les complexes neutres. Tous les complexes neutres possèdent une interaction donneur-accepteur entre l'or et l'acide de Lewis. Le complexe de bore possède la plus forte interaction suivie du complexe d'indium. Nous pouvons observer une délocalisation du chlore (de l'or) vers les orbitales atomiques virtuelles ce qui est conforme avec l'interaction à 3 centres - 4 électrons. Cette interaction

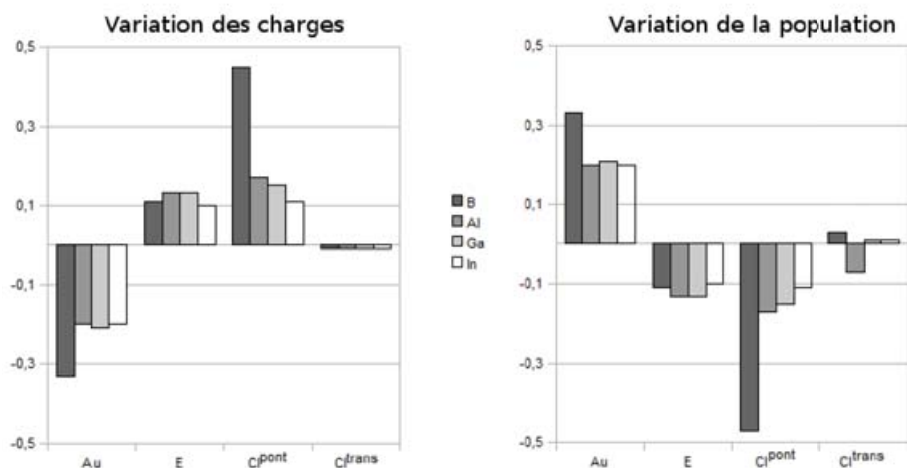


FIG. 7.13: Variation de charge et de population naturelle entre la forme zwitterionique et la forme neutre des DPE^{Cl}

	$\Delta E_{CRAu \rightarrow LP^*E}$	$\Delta E_{LPAu \rightarrow LP^*E}$	$\Delta E_{LPCl^{pont} \rightarrow LP^*E}$	$\Delta E_{LPCl^{pont} \rightarrow LP^*Au}$
DPB^{Cl-N^*}	23.59/11.72	86.0	18.52	>150
DPB^{Cl-Z}	0.0	0.0	BD Cl-E	0.0
$DPAI^{Cl-N}$	11.56/15.76	36.54	14.55	>150
$DPAI^{Cl-Z^*}$	<15	<15	>150	0.0
$DPGa^{Cl-N^x}$	21.45	29.58	<10	>100
$DPGa^{Cl-Z^*}$	0.0	0.0	>100	0.0
$DPIIn^{Cl-N}$	14.57	73.25	7.04	>150
$DPIIn^{Cl-Z^*}$	<15	<15	>150	0.0

TAB. 7.4: Principal donation des complexes DPEAu (* : structure caractérisée par RX, x : complexe observé qu'en RMN)

est équivalente pour tout les E. L'algorithme NBO localise une interaction $Au-Cl_{pont}$ et $E-Cl_{trans}$ pour tout les E.

Dans les complexes zwitterioniques, l'interaction entre le chlore ponté et l'or n'existe quasiment plus. En contrepartie, il y a formation d'une liaison $E-Cl_{pont}$ équivalente à la liaison $E-Cl_{trans}$. En ce qui concerne l'interaction $Au \rightarrow E$, elle n'existe plus pour le bore et le gallium, et est très faible pour l'indium et l'aluminium. Cette interaction résiduelle pour l'aluminium et l'indium peut-être reliée au rayon covalent de ces deux atomes qui sont les plus importants.

Ainsi le schéma de Lewis des formes neutres et zwitterioniques sont très proches. Pour le complexe neutre, l'interaction est la plus forte pour le bore, et est équivalent pour les autres atomes. C'est aussi pour le bore que la variation de charge lors de la migration du chlore est la plus importante. Dans la forme zwitterionique, une interaction faible persiste entre l'or et l'aluminium et l'indium ce qui est cohérent avec la variation de charge et de population naturelle qui est la plus faible pour ces deux atomes. Enfin, la charge du chlore est affectée par le changement de forme avec une diminution de la

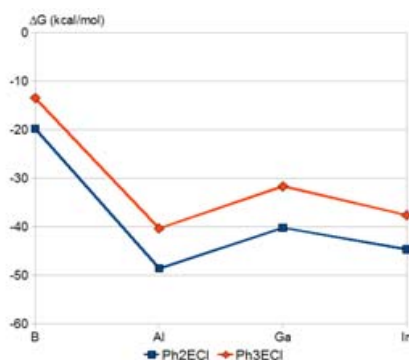
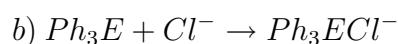
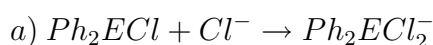


FIG. 7.14: Affinité du chlore avec le groupe XIII

charge de la forme neutre à la forme zwitterionique. La différence de charge pour le chlore est par ordre décroissant $B \gg Ga > Al > In$. Ainsi un des facteurs influant sur la stabilité relative des deux formes peut être l'affinité du chlore.

Affinité de l'acide de Lewis vis-à-vis du chlore : La NBO nous a laissé penser que l'affinité du chlore pour l'acide de Lewis est pertinente pour l'explication de la configuration géométrique. Nous avons choisi 2 modèles pour évaluer l'affinité des acides de Lewis avec le chlore. Les modèles reproduisent l'environnement de l'acide de Lewis dans les complexes DPE (a) et TPE (b) :



Les modèles *a* et *b* reproduisent l'environnement de l'acide de Lewis dans une DPE et une TPE sans l'influence du métal. Nous avons extrait l'énergie d'association de ces réactions (fig 7.14). L'affinité du chlore est la plus importante pour l'aluminium puis pour l'indium, pour le gallium. Elle est deux fois plus forte pour ces trois acides de Lewis par rapport au bore. Ainsi l'affinité du chlore pour E est plus importante que la stabilisation induite par l'interaction $Au \rightarrow E$ dans le cas de l'aluminium et pour l'indium ce qui pourrait expliquer la préférence pour la forme zwitterionique. Le bore perdrait en interaction avec le forme zwitterionique, et le gallium ne serait lésé dans aucune des deux situations.

7.3 DPGa, mécanisme de migration du chlore

Expérimentalement, la RMN en solution du phosphore indique la coexistence des formes neutre et zwitterionique pour la $DPGa^{Cl}$. De plus, la proportion des deux formes varie en fonction du solvant et de la température. Ceci est une évidence de l'existence

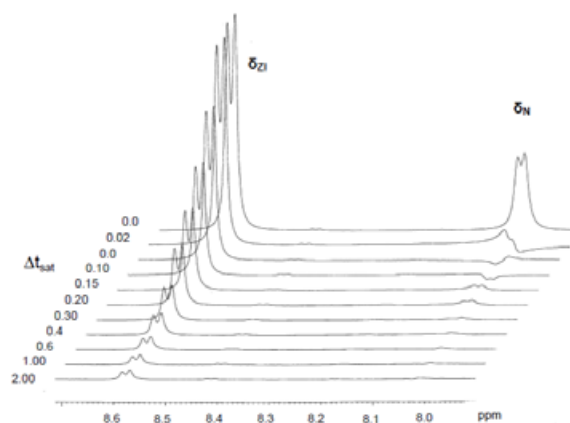


FIG. 7.15: Spectres SST 1H à 298K des Hydrogènes aromatiques les plus déblindés

d'un mécanisme d'interconversion des isomères. Comme pour l'hélicité C_3 des TPB, un système dynamique peut être contraignant en réactivité en induisant des erreurs stéréoisomériques en synthèse. Cependant, un système dynamique contrôlé peut permettre d'envisager une réaction originale. Théoriquement, nous avons donc cherché à déterminer le chemin de migration du chlore par la recherche d'état de transition, ainsi que les paramètres expliquant la différence de proportion par des calculs en solvant.

7.3.1 Mécanisme de migration du chlore

Les expérimentateurs ont entrepris une évaluation expérimentale de l'énergie d'activation séparant les deux formes de la DPGa^{Cl}. Cet échange est rapide conduisant à la présence de deux résonances discrètes du phosphore et d'hydrogène pour les deux formes du complexe (il n'y a pas coalescence). Ainsi, ils ont effectué une expérience de transfert de saturation de spin (fig 7.15), consistant en l'application d'un champ magnétique B_0 sur le pic précis de formes N à T donné, puis on observe une décroissance du pic de N et une croissance du pic de M durant un delta T à différente T°. Les résultats expérimentaux sont $\Delta S^\ddagger = -30.7 \text{ cal.mol}^{-1}$ et $\Delta H^\ddagger = +7.15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ d'où est extrait l'enthalpie libre de réaction à 298 K :

$$\Delta G^\ddagger = -T\Delta S + \Delta H = 16.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Nous avons donc été amené à effectuer des propositions de mécanisme pour l'interconversion des isomères. L'échange du chlore peut-être intramoléculaire, intermoléculaire, "polymérique". Toutefois, nous sommes limités par la méthode de calcul à des systèmes aux nombres d'atomes raisonnables, ainsi nous avons concentré nos efforts sur la recherche de l'état de transition intramoléculaire. Nous avons donc calculé le chemin réactionnel du transfert intramoléculaire du chlore de la position neutre vers

la position zwitterionique pour le complexe DPGa en or. Pour aller plus loin dans la compréhension dans la série, le TS de migration du chlore a aussi été calculé avec le bore, l'aluminium ainsi qu'avec l'indium.

L'état de transition obtenu est très proche pour les 4 complexes, le chlore migrant (Cl^{pont}) est positionné plus ou moins perpendiculairement par rapport à la liaison Au-E. Pour tous les DPE, le suivi de la coordonnée réactionnelle (IRC) à partir de l'état de transition est bien relié aux formes neutres et zwitterioniques décrites dans la section 7.2.2. Les profils réactionnels sont représentés figure 7.16. L'état de transition de migration du chlore est accessible pour tous les E, et est le plus bas pour le bore (<14 kcal/mol). ΔG^\ddagger de l'aluminium et de l'indium sont les plus hauts et sont équivalents. Le TS du gallium est plus accessible de 3-4 kcal/mol. Nous retrouvons l'ordre $\text{B} < \text{Ga} < \text{Al} < \text{In}$ concernant la stabilité des formes neutres ainsi que l'affinité du chlore et de l'électronégativité de E. Toutefois, la migration du chlore peut-être réversible. Un autre facteur accentue encore la différence de stabilité des deux formes pour les atomes de gallium, d'aluminium et d'indium.

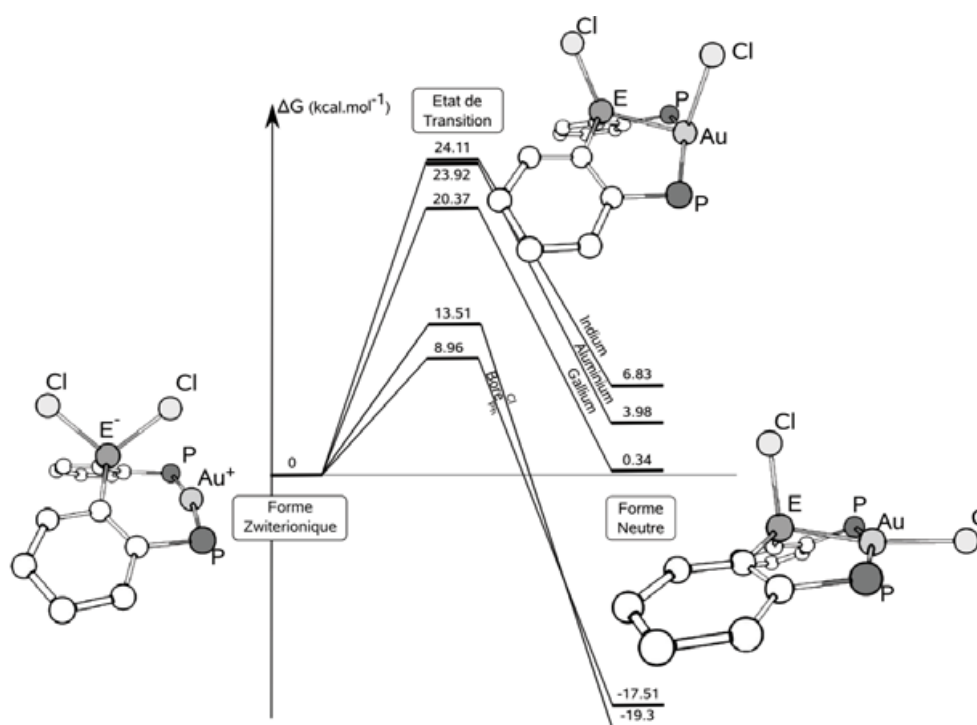


FIG. 7.16: Profil réactionnel de la migration du chlore de la forme zwitterionique vers la forme neutre pour les 4 acide de Lewis

7.3.2 L'influence du solvant

Précédemment, nous avons vu que les complexes en gallium sont les seuls à présenter les deux formes. Ces deux formes en DPGa^{Cl} sont quasi-isoenergétiques ($\Delta G^0 = 0.34 \text{ kcal.mol}^{-1}$), donc la différence de proportion n'est pas attribuée à des différences

énergétiques. Nous avons supposé que le solvant joue un rôle important sur la stabilité de chaque formes. En CD_2Cl_2 , la proportion de la forme zwitterionique est de 88% , dans CDCl_3 la forme zwitterionique représente 68% et dans un mélange $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1 :3) nous avons environ 50% de chaque forme. Ainsi la proportion de la forme zwitterionique $\text{DPGa}^{\text{Cl}}\text{-Z}$ augmente avec la polarité du solvant. Ceci est illustré dans la figure 7.17 qui représente la RMN du phosphore à 25°C pour les trois solvants mentionnés ci-dessus.

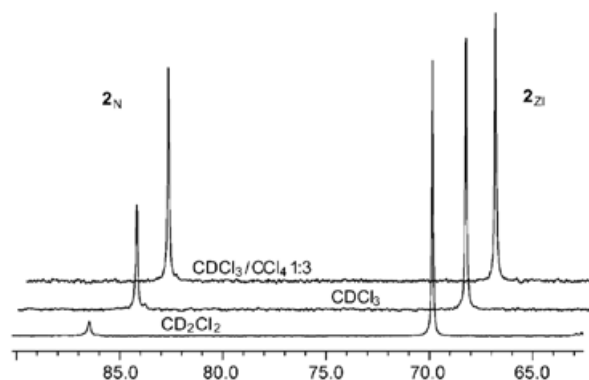
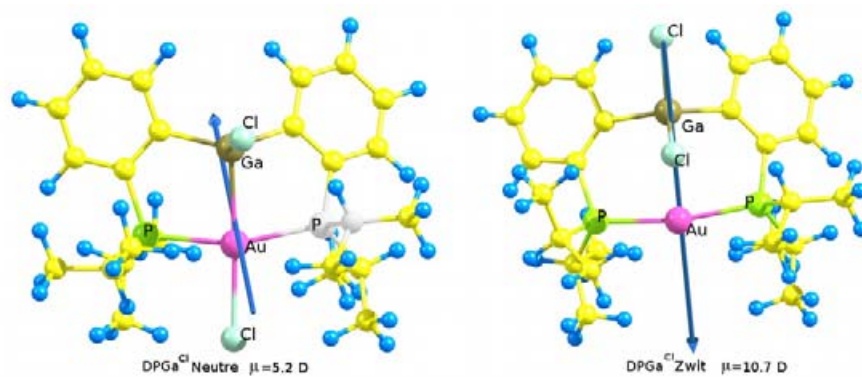


FIG. 7.17: Spectre RMN ^{31}P du complexe DPGa^{Cl} en solution dans différents solvants

Nous avons donc extrait des calculs le moment dipolaire des deux formes de DPGa^{Cl} en phase gaz. Dans le cas de la forme neutre, le moment dipolaire est de $\mu_N=5.2$ D, pour le zwitterionique le moment dipolaire est deux fois plus important $\mu_Z=10.7$ D. Le moment dipolaire est associé à la différence de charge des atomes. Les molécules étant symétriques selon le plan formé par l'or, le gallium et les 2 chlores, le moment dipolaire est orienté selon ce même plan (fig 7.18). La différence est induite par la position des chlores, étant du même côté dans la forme zwitterionique, le moment dipolaire se trouve être plus grand que dans la forme neutre. Donc, la forme zwitterionique est plus stabilisée dans un solvant polaire au détriment de la forme neutre. Le même raisonnement peut-être effectué pour tous les acides de Lewis. Ainsi la même conclusion est applicable pour les atomes d'aluminium et d'indium. Pour l'atome de bore, l'effet de solvant sera négligeable par rapport à ΔG^0 .

Calculs en solvant : Pour quantifier l'effet de solvation et confirmer la conclusion précédente, nous avons effectué des calculs en solvant pour le complexe en gallium car il délimite le comportement Neutre/Zwitterionique. Deux solvants ont été choisis, le dichlorométhane et trichlorométhane. Nous avons choisi la méthode CPCM. Dans cette méthode un continuum polarisable, c'est-à-dire un milieu diélectrique, est créé. La molécule est insérée dans une cavité à l'intérieur de ce champ. La cavité est construite par des sphères situées sur les atomes. Nous avons choisi deux modèles pour la cavité, le modèle de Pauling et le modèle UA0. Nous avons effectué les calculs de solvation sans

FIG. 7.18: Représentation du moment dipolaire des DPGa^{Cl}

$\Delta G(\text{kcal/mol})$	sans optimisation				avec optimisation	
	CH_2Cl_2		CHCl_3		CH_2Cl_2	
	UA0	Pauling	UA0	Pauling	UA0	Pauling
DPGa-N	-1117.23	-1117.22	X	-1117.22	-1117.23	X
DPGa-Z	-1117.24	-1117.23	-1117.23	-1117.22	-1117.24	X
$\Delta G_{\text{sol}}^0(N - Z)$	+1,90	+1,76	/	+1,57	+2,80	/
TS	-1117.21	-1117.20	-1117.20	-1117.19	X	X
$\Delta G_{\text{sol}}^{\pm}(TS - Z)$	+19,12	+18,52	+19,39	+19,07	/	/

TAB. 7.5: Enthalpie libre de solvation en kcal.mol^{-1}

optimisation pour les DPGa-N , les DPGa-Z ainsi que pour le TS (tab 7.5). Quelques tentatives d'optimisation ont été effectuées, mais les calculs n'ont pas convergé ou ont conduit à la dissociation de la molécule. Le calcul en solvant nous donne une enthalpie libre de solvation. La différence entre les formes neutre et zwitterionique est très proche dans les calculs en solvant et sans solvant. De même l'enthalpie libre d'activation de l'état de transition de migration du chlore est proche de celui sans solvant (différence $>3\text{kcal/mol}$). Donc, les calculs sans optimisation en solvant ne sont pas pertinents quand à l'observation expérimentale. Le calcul du moment dipolaire en phase gaz est cohérent avec la stabilité relative des deux formes en fonction du solvant. Il serait probant d'insister sur les calculs d'optimisation en solvant, et notamment l'ajout de molécules de solvants explicitement dans les calculs permettrait de vérifier une influence directe.

7.4 Complexe d'or triphosphine-galane

La variation de E dans les complexes DP a permis d'obtenir des modes de coordination originaux. Les expérimentateurs ont pu accéder aux ligands TP^{iPr}E . Lors de la coordination autour de l'atome d'or, le même phénomène d'activation de la liaison Au-Cl a été observé. Le ligand avec les atomes d'aluminium et d'indium a conduit à la formation du composé zwitterionique $\text{TPE}^- \text{Au}^+$, et la coordination du ligand avec

l'atome de gallium conduit à un mélange d'une forme neutre (équivalente à celle du complexe avec l'atome de bore) et d'une forme zwitterionique. Le complexe de gallium est encore à la limite de comportement. Contrairement au DPGa , le complexe de gallium ne présente pas de système d'interconversion des deux formes. Nous avons dédié notre étude à la comparaison du complexe de gallium et de bore.

7.4.1 Synthèse et géométrie

synthèse : Le ligand TP^{iPr}Ga est ajouté à $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (fig 7.19). Deux composés sont isolés, un se trouvant dans le surnageant final correspondant à 4% de rendement, et l'autre majoritaire se trouvant dans le précipité avec 80% de rendement. Contrairement au complexe diphos gallium, les cristaux des formes neutre et zwitterionique du complexe triphos gallium ont ainsi pu être séparés et cristallisés, la forme neutre étant la minoritaire, et la forme zwitterionique la majoritaire. Leurs géométries ont pu être résolues par diffraction des rayons X (tab 7.6) .

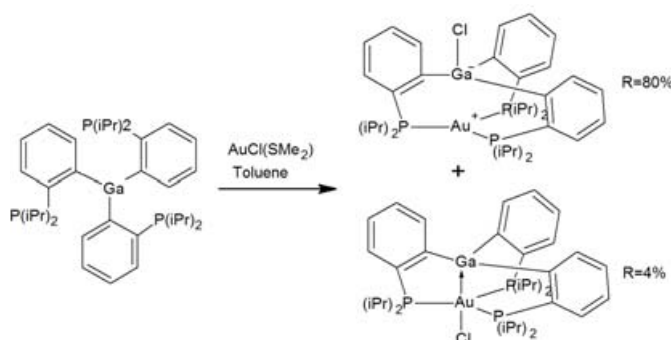


FIG. 7.19: Réaction de coordination de TPGa sur $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$

Géométrie : Sous la forme zwitterionique, la géométrie cage ne permet pas au chlore d'interagir avec l'or et se place en trans de l'or par rapport à l'acide de Lewis. Les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau 7.6. $dE-C_3$ définit l'écartement de l'acide de Lewis par rapport au plan formé par les 3 carbones des phényles concomitant de l'acide de Lewis. Le signe + indique que l'acide de Lewis s'éloigne de l'or par rapport au plan des carbones, le signe - signifie un rapprochement de l'acide de Lewis et de l'or. Ainsi nous pouvons voir que pour les formes neutres, le gallium et le bore rentrent dans la structure cage, alors que la forme zwitterionique du complexe de gallium est marquée par une extériorisation de l'acide de Lewis de la forme cage. L'hélicité est du même ordre pour tous les complexes.

La forme neutre du gallium est proche de celle en bore. La distance est plus longue de 0.27 Å mais le rapport aux rayons covalents est de 1. De plus, la pyramidalisation de l'acide de Lewis est importante et $dE-C_3$ négatif montre que l'acide de Lewis pointe vers

		Au-B	r	AuCl // E-Cl	$\sum B$	$\sum M$	θ	dE-C ₃
TPB	Neutre	2.31	0.59/1.05	2.61	339	355.4	27.0	-0.43
TPGa	Neutre	2.58	0.61/1.00	2.62	347.2	354.0	19.2	-0.42
	Zwitterionique	2.99	0.71/1.16	2.38	356.5	358.7	27.2	+0.22

TAB. 7.6: Géométrie RX des complexes TPB, TPGa

l'or. L'or est faiblement pyramidalisé. Tout ces indices convergent vers la conclusion d'une interaction or-acide de Lewis.

Au contraire, pour la forme zwitterionique, la distance or-gallium est grande, et le rapport de la distance sur la somme des rayons covalents est supérieur à 1 (1.16 Å). La pyramidalisation de l'acide de Lewis est moins importante que dans la forme neutre, mais dE-C₃ est positif, indiquant une pyramidalisation opposée à l'or. La distance gallium-chlore est courte. Ainsi, les différents paramètres géométriques ne sont pas favorables à la présence d'une interaction entre l'or et le gallium.

Nous avons effectué des études théoriques sur ces complexes afin de mettre en lumière les interactions de l'acide de Lewis avec son environnement. Nous voulons déterminer s'il y a encore interaction entre le métal et l'acide de Lewis. Ainsi nous tenterons d'apporter une explication sur la stabilité relative des formes neutre et zwitterionique afin d'expliquer la différence de comportement entre le bore et le gallium.

7.4.2 Etudes théoriques et stabilité relative des isomères

Les géométries sont très bien reproduites avec une variation maximale des liaisons de 0.1 Å (RX, tab 7.6; Théo, tab 7.7). Ensuite, la coexistence des deux formes pour les complexes de gallium nous a conduit à la recherche de la forme zwitterionique de TPBAuCl. Des minima ont été localisés pour tous ces complexes et la stabilité relative entre les formes neutres et zwitterioniques de chaque complexe a été calculée. Elle est exprimée en enthalpie libre ΔG^0 comme la différence entre l'enthalpie libre du complexe zwitterionique par rapport à celle de la forme neutre. La forme neutre du complexe TPB est très fortement stabilisée par rapport à la forme zwitterionique (43.22 kcal.mol⁻¹) et pour l'atome de gallium, les deux formes sont proches en énergie; la différence d'enthalpie est inférieure à 5 kcal.mol⁻¹.

Géométriquement, la distance Au-E dans les formes neutres TPE-N est, pour les deux complexes, proche de la somme des rayons covalents. Donc, une interaction est possible entre les atomes d'or et l'acide de Lewis. La distance Au-Cl est équivalente dans les deux complexes ainsi que la pyramidalisation de l'atome d'or. La pyramidalisation du gallium est plus importante que celle du bore. Au niveau des formes zwitterioniques, r est de 1.19 pour la distance Au-Ga, et est de 1.43 pour la distance Au-B. L'interaction entre le centre métallique et l'acide de Lewis doit donc être inexistante pour le bore, et résiduelle pour le gallium. La pyramidalisation pointe cette fois vers l'extérieur de

7.4 Complexe d'or triphosphine-galane

	ΔG^0	Au-B	r (ion/cov)	AuCl // E-Cl	$\sum E$	$\sum M$	θ	dE-C3	dM-P3
TPB-N*	0	2.32	0.59/1.05	2.60	338.6	354.8	28.6	.	+0.33
TPB-Z	+43.22	3.14	0.81/1.43	2.12	354.1	353.3	35.7	+0.24	+0.36
TPGa-N*	0	2.61	0.62/1.01	2.59	347.5	353.0	19.14	-0.42	+0.25
TPGa-Z*	+4.13	3.07	0.73/1.19	2.38	355.8	358.2	26.2	+0.25	-0.19

TAB. 7.7: Géométrie théorique des complexes TPEAu (* : structure caractérisée par RX) ΔG^0 en kcal.mol⁻¹ (distance en Å et angle en °)

la “cage” formée par le ligand. La différence de pyramidalisation est faible (355.8° pour Ga et 338.6° pour B). Enfin, la distance E-Cl est plus courte dans le complexe avec le gallium, ce qui est en accord avec une affinité du gallium avec le chlore plus forte que le bore (cf section 7.2.3).

Afin de comprendre les facteurs déterminant la position du chlore, nous avons mené une étude électronique des OM et NBO.

7.4.3 Nature de l'interaction

OM : Au niveau de la forme neutre, les deux complexes présentent une interaction à 3 centres - 2 électrons mettant en jeu l'orbitale d_{z^2} de l'or, et les orbitales p_z du chlore et de l'acide de Lewis. Trois orbitales moléculaires principales ressortent de cette interaction (fig 7.20) :

- La BV met en jeu une interaction anti-liante entre l'acide de Lewis et l'or avec un poids principal sur l'or.
- la HO-2 présente une interaction liante or-acide de Lewis, et une interaction anti-liante ou non liante entre l'or et le chlore. La contribution de l'acide de Lewis à cette orbitale est faible (<8%). La participation de la p_z du chlore est supérieure à la participation de la d_{z^2} de l'or.
- une orbitale interne correspond à l'orbitale liante or-chlore. Pour les 2 atomes, les contributions sont équivalentes avec un poids principal de l'or. Ces orbitales présentent aussi une faible contribution de l'acide de Lewis.

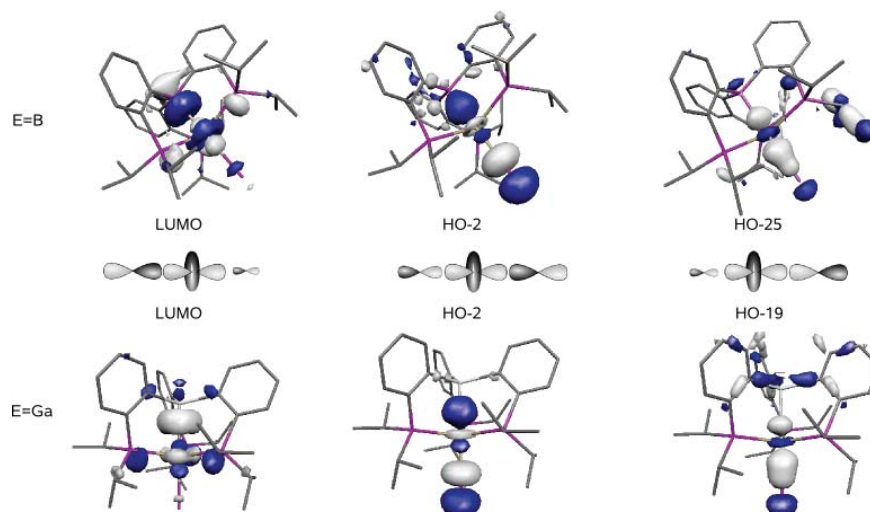


FIG. 7.20: Principales orbitales moléculaire de l'interaction or - chlore - acide de Lewis des TPE-N

Pour les formes zwitterioniques, la présence du chlore sur l'acide de Lewis transforme totalement le diagramme orbitalaire (fig 7.21), les orbitales les plus pertinentes sont :

- La BV n'est quasiment composée que de la contribution de la p_z virtuelle de l'or.
- la HO-10 pour TPB-Z, et la HO-12 pour TPGa-Z correspondent à une orbitale de caractère liant de type σ chlore-acide de Lewis mettant en jeu l'orbitale p_z de ces atomes, et de caractère non-liant (anti-liant) avec l'orbitale d_{z^2} de l'or. La contribution de l'atome de gallium est supérieure à celle de l'atome de bore.
- En contrepartie de l'orbitale précédente, nous avons localisé une orbitale plus interne correspondante à une orbitale non liante mettant en jeu un caractère p_z du chlore et d_{z^2} de l'or.

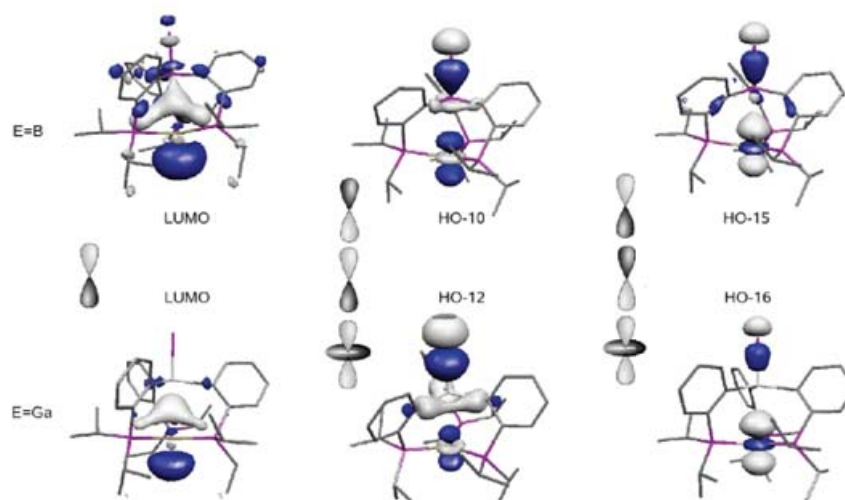


FIG. 7.21: Principales orbitales moléculaires des TPE-Z

Mais dans la forme zwitterionique, en plus de ces 3 orbitales, deux orbitales moléculaires (HO -8/9 pour B, et HO-10/11 pour Ga) présentent une interaction π entre une orbitale atomique p de l'atome de chlore, et une orbitale atomique de l'acide de Lewis et 2 carbones ipso de E. Cette interaction met en jeu l'orbitale p_x du chlore avec l'orbitale p_x de E dans une OM, et de la et p_y du chlore et de la et p_y de E dans la deuxième. Cette orbitale correspond aussi à une orbitale liante de E avec le carbone de deux phényles (différents dans les 2 OM). Pour TPB-Z, la contribution de l'atome de bore est très faible, alors que pour l'atome de gallium, la contribution est de 10% dans chacune des deux OM " π ". Ainsi il apparaît que le chlore en position pontée stabilise la p_z du gallium mais pas du bore. Enfin l'orbitale d_{z^2} de l'or ne participe à aucune interaction.

NBO : Tout d'abord, l'atome d'or conserve un caractère essentiellement d^{10} pour les deux acides de Lewis et dans les deux formes. Les analyses de populations naturelles et de charges naturelles (tab 7.8) sont représentées dans la figure 7.22 comme la différence du paramètre entre la forme zwitterionique et la forme neutre pour les atomes d'or, les acides de Lewis et le chlore. Les charges des atomes de phosphores sont identiques dans les deux formes. Lors du passage de la forme neutre à la forme zwitterionique, la population naturelle de l'or augmente accompagnée par une diminution de sa charge naturelle alors que nous avons l'effet inverse pour le chlore. La charge et la population sur l'acide de Lewis varient peu. Les variations de charge de l'or et du chlore sont les plus destabilisantes pour le bore avec des variations sur l'atome de chlore et l'atome d'or supérieure à 0.2.

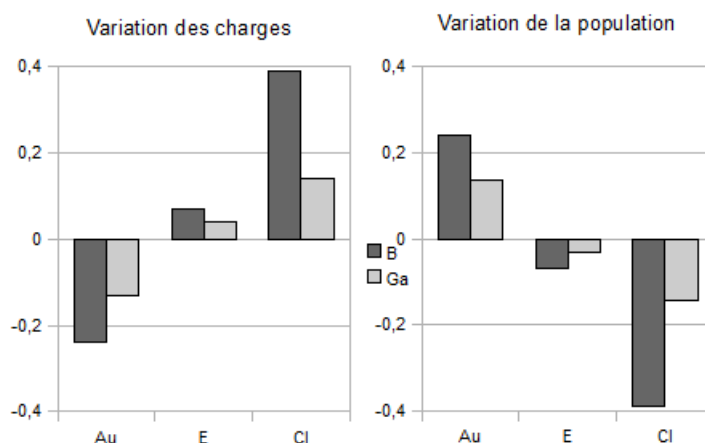


FIG. 7.22: Différence de charge et de population naturelle entre la forme zwitterionique et la forme neutre

Regardons la différence de charge entre les complexes neutres TPEAuCl-N et le complexe TPAuCl (sans acide de Lewis) ainsi que la différence entre le complexes

TPEAuCl-Z et le complexe TPAu⁺. En ce qui concerne les complexes neutres, la différence de charge est plus importante pour le complexe de bore (0.24 pour l'atome de bore, et 0.12 pour l'atome de gallium). Nous pouvons donc observer que l'or donne plus de densité à l'atome de bore. Pour la forme zwitterionique, la différence de charge entre le complexe TPE-Z et le complexe TPAu⁺ ne montre pas de variation de la charge de l'or identique pour les deux acides de Lewis. Ainsi, dans la forme neutre, l'interaction Au→E est plus importante pour le bore.

Ceci est confirmé par les interactions obtenues par les perturbations au second ordre (tab 7.8). En effet, les électrons de toutes les orbitales naturelles de l'atome d'or donnent plus de 80 kcal.mol⁻¹ vers l'atome de bore contre 60 kcal.mol⁻¹ vers l'atome de gallium. Dans la forme zwitterionique, une faible interaction de l'atome d'or vers l'atome de gallium persiste (<13 kcal.mol⁻¹) et il n'y a plus d'interaction du métal vers l'atome de bore. D'autre part, nous pouvons observer que les interactions de l'atome de chlore vers le métal sont équivalentes dans la forme neutre (≈50 kcal.mol⁻¹).

	δ_{Au}	δ_E	$\delta_{Cl_{pont}}$	$\Delta E_{CRAu \rightarrow LP^*E}$	$\Delta E_{LPAu \rightarrow LP^*E}$	$\Delta E_{LPCl \rightarrow LP^*E}$	$\Delta E_{LPCl \rightarrow LP^*Au}$
TPB-N*	0.76	0.42	-0.73	19.82 / 10.52	46.88	0.0	59.28 (11.04/16.42)
TPB-Z	0.52	0.49	-0.34	0.0	0.0	BD (B-Cl)	0.0
TPGa-N*	0.64	1.36	-0.75	26.44	25.10	0.0	51.30 (11.48/13.08)
TPGa-Z*	0.51	1.40	-0.61	12.14	0.0	15.85 / 118.25	0.0
TPAuCl	0.52	X	-0.82				
TPAu ⁺	0.45						

TAB. 7.8: NBO, charge et principale donation (kcal.mol⁻¹) des complexes TPEAu (* : structure caractérisée par RX)

7.5 Conclusion

En faisant varier l'acide de Lewis dans les complexes DP et TP, un nouveau mode de coordination des ligands amphiphiles est mis en lumière par l'activation de la liaison Au-Cl. Les complexes résultants sont zwitterioniques avec une séparation formelle des charges. La différence de coordination du ligand amphiphile en fonction de l'acide de Lewis semble être conduite par l'affinité croissante de l'acide de Lewis envers l'atome de chlore. En DP et TP, l'atome de gallium est le seul à posséder un mélange de la forme neutre et zwitterionique. En DP, les deux formes sont isoénergétiques et en équilibre en solution. Pourtant la forme zwitterionique est majoritaire ce qui a été attribué au moment dipolaire des complexes. Il est intéressant de constater qu'un système dynamique de migration de l'atome de chlore est en place entre les deux formes. En TP, aucun système dynamique n'a pu être observé, toutefois des cristaux ont pu être obtenus pour les deux formes.

Cette étude montre que le choix de l'acide de Lewis permet d'obtenir un complexe

neutre et zwitterionique. L'étude théorique des formes neutres des complexes DPE a montré une diminution de l'interaction $Au \rightarrow E$ en descendant dans le groupe XIII. Plus l'interaction est forte, plus la forme neutre est favorable. Nous pouvons imaginer que la synthèse de dérivés du ligand DPGa avec des groupements modulant l'interaction permettrait de contrôler le système dynamique, ouvrant la voie à une réactivité originale.

Conclusion sur l'interaction avec les ligands ambiphiles

Les ligands ambiphiles font encore partie d'une chimie peu développée mais en plein essor. Leurs applications dans la chimie de coordination sur les métaux en tant que ligand L_xZ ne date que d'une dizaine d'années. Ce travail est le fruit d'une forte collaboration théorie/expérience grâce à laquelle nous avons présenté les premières interactions $Au/Ag/Cu \rightarrow B$; $Au \rightarrow Ga$; $Au \rightarrow Al$. La nature de l'interaction $Au \rightarrow E$ est spéciale. La mise en commun d'électrons du métal dans une orbitale liante ne conduit pas à son oxydation. Ainsi dans le cas des DP, nous avons exploré l'électronique de complexe metalloboratrane plan-carré avec un métal d^{10} .

La facilité de coordination des ligands TPB nous a permis d'explorer l'influence du métal sur l'interaction. Puis par la modulation de l'acide de Lewis nous avons mis à jour un mode original de la coordination du ligand ambiphile provoquant l'activation de la liaison M-Cl dans les complexes de métaux du groupe XI.

La théorie a permis d'avancer des hypothèses sur le mécanisme d'inversion de l'hélicité des complexes TP, ainsi que sur l'équilibre et la dynamique d'interconversion des formes neutres et zwitterionique. Ce travail se situe en amont de l'étude de la réactivité de ces complexes.

Troisième partie

Catalyseur à géométrie contrainte
pour la polymérisation des oléfines,
une étude prédictive

Chapitre 8

Introduction

Depuis plus de 50 ans et tant que les réserves de pétrole existeront, la polymérisation des oléfines sera un domaine important de la chimie. Elle présente un enjeu industriel très important. La polymérisation est à l'origine de tous les "plastiques" qui sont présents dans tous les domaines de la vie. De l'automobile et l'aviation à la vie quotidienne, en passant par la communication, les polymères sont inévitables. Il existe une large variété de plastiques qui dépendent du procédé de fabrication. Chaque procédé vise à produire des polymères dont la structure est contrôlée afin d'acquérir des propriétés précises de transparence/opacité, souplesse/rigidité, résistance, forme (fibres/film/tubes...) Les propriétés d'un polymère sont régies par la tacticité des polymères. La tacticité définit l'agencement stéréochimique relatif des centres chiraux adjacents dans un polymère. Par exemple, le polypropylène est un polymère possédant trois principaux type de tacticité (fig 8.1) : le polypropylène isotactique (PPi, tout les méthyles sont sur le même coté de la chaîne carbonée) et le polypropylène syndiotactique (PPs, la position des méthyles est alternée pour chaque oligomères) qui forment des solides ordonnés, et le polypropylène atactique (PPa, les méthyles sont aléatoirement positionnés sur l'avant ou l'arrière de la chaîne carboné) qui est amorphe et sans intérêt industriel.

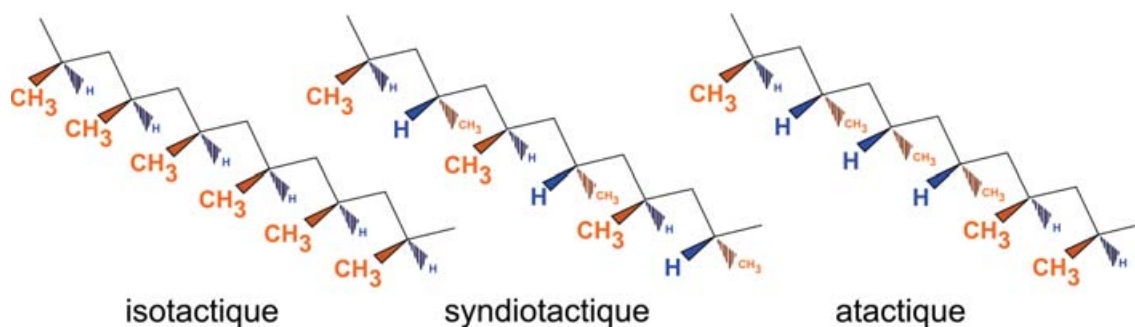


FIG. 8.1: Différentes tacticités du polypropylène

Ces procédés sont le fruit d'une évolution parallèle à celle de la découverte de nou-

veaux catalyseurs permettant de contrôler la polymérisation. Jusqu'à la fin des années 80, l'étude de la polymérisation était principalement expérimentale. Nous nous intéressons au procédé faisant appel au mécanisme d'insertion des oléfines passant par un état de transition de type métathèse. Le mécanisme de métathèse est connu depuis les années 50 grâce aux travaux de Yves Chauvin[125, 126] qui lui ont permis l'obtention du prix Nobel de chimie en 2005. Malgré un mécanisme simple, la modélisation théorique de la polymérisation reste complexe. En effet, pour tenter d'être prédictif, il est nécessaire d'étudier le maximum de réactions possibles entre l'oléfine et le catalyseur, à chaque étape d'approche d'un monomère (molécule élémentaire du polymère). Ainsi entreprendre une étude théorique sur la polymérisation nécessite une grande capacité calculatoire. C'est pour cela que les premières études théoriques complètes sur la polymérisation ne datent que d'une vingtaine d'années. Nous avons décidé d'étudier la possibilité de polymériser le propène et l'éthylène par un complexe à géométrie contrainte possédant un bras phosphazène. Pour expliquer ce choix nous présenterons un bref historique de l'évolution des catalyseurs pour la polymérisation du propène, puis nous introduirons le complexe que nous étudierons.

8.1 La polymérisation des oléfines

8.1.1 Origine

Le polyéthylène est obtenu accidentellement en 1898 par Hans von Pechmann[127]. Toutefois, la caractérisation de ce produit n'est pas résolue comme polymère mais comme une réunion de molécules maintenues ensemble par des forces inconnues. Il faut attendre les années 1920 pour que Hermann Staudinger postule que les polymères sont de longues chaînes d'atomes et que naisse une définition du polymère[128], ses travaux lui ont valu un prix Nobel de chimie en 1953 :

Un polymère est une molécule composée de monomères liés entre eux de façon covalente en nombre parfois très grand, la masse du polymère étant un multiple exact du monomère.

Ainsi en 1939, la première usine procédant à la polymérisation de l'éthylène est construite. Toutefois les conditions du procédé sont extrêmes, la température est de 200°C, la pression nécessaire est de 1000 bars tandis que les polymères obtenus sont de faible densité. Il faut attendre les travaux de Ziegler[129] en 1954 pour un procédé basse pression. Il parvient à synthétiser un catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène qui permet l'obtention de polyéthylène à haute densité dans des conditions standards. Ce catalyseur (fig 8.2) permet en outre à Natta[130] d'obtenir un polypropylène isotactique. Ensemble, Ziegler et Natta obtiendront le prix Nobel de chimie en 1963, et leurs noms furent associés pour la dénomination du catalyseur. Depuis, la modification du

catalyseur Ziegler-Natta a permis d'obtenir de nouveaux types de polypropylène, ainsi que de développer la copolymérisation (synthèse de polymère à partir d'au moins deux sortes de monomères).

Parallèlement, en 1951, Banks et Hogan [131] mettent au point un procédé de polymérisation de l'éthylène par des oxydes de chrome CrO_3 sur silice activé. Ce catalyseur supporté permet l'obtention d'un polyéthylène à haute densité. Ces catalyseurs hétérogènes sont connus sous l'appellation "Phillips" par rapport à l'affiliation de Banks et Hogan à la société "Phillips Petroleum". Depuis 1951, ils font l'objet de nombreux brevets et sont toujours intensivement exploités.

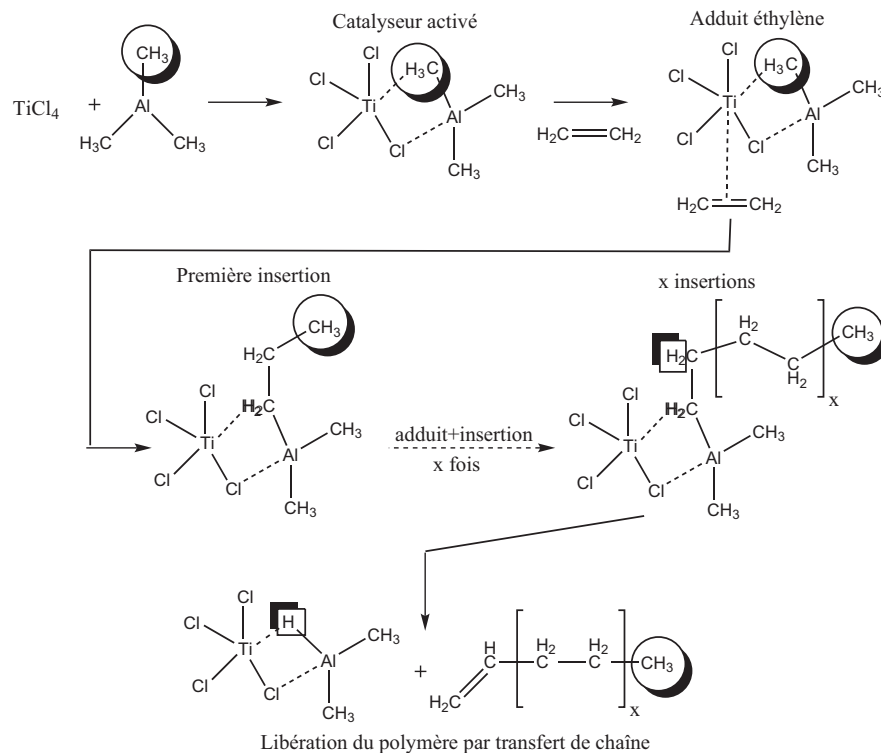


FIG. 8.2: Mécanisme de polymérisation du catalyseur Ziegler-Natta

8.1.2 Evolution du catalyseur Ziegler-Natta, vers les catalyseurs à géométrie contrainte

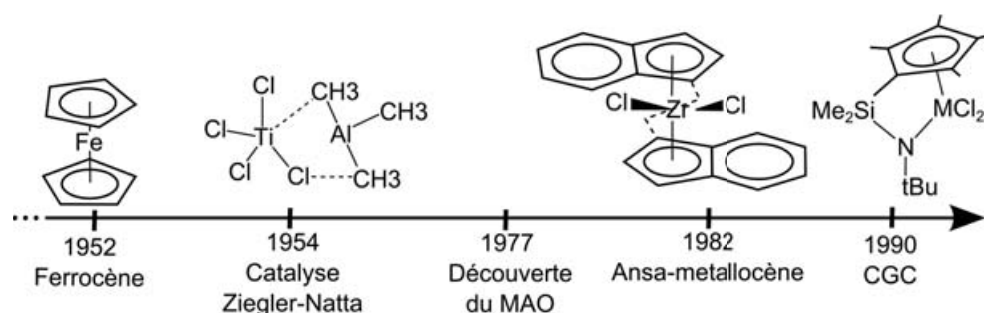


FIG. 8.3: Chronologie présentant les avancées majeures pour les catalyseurs de la polymérisation des oléfines

Trois étapes importantes marquent l'évolution du catalyseur Ziegler-Natta (fig 8.3) : son obtention, les systèmes métallocènes, et les catalyseurs à géométrie contrainte.

1957 - le catalyseur Ziegler-Natta (TiCl_4) : Présenté comme catalyseur à l'origine de la polymérisation moderne, il a connu plusieurs générations. Le complexe original est à base d'alkylaluminium AlR_3 et de tetrachlorure de titane TiCl_4 . Puis, il a été utilisé comme catalyseur supporté sur chlorure de magnésium MgCl_2 . Par le contrôle précis de la dimension et la morphologie des particules sphériques du catalyseur, la tacticité et la densité du polymère peuvent être bien contrôlées. La coordination du catalyseur sur les particules est appelée réplique. Ce procédé a permis d'augmenter les rendements de la polymérisation en phase gaz des oléfines de plus de 100 000 fois.

1957 - Les métallocènes : Les pères des métallocènes sont Wilkinson[132] et Fischer[133] qui découvrent le ferrocène Cp_2Fe en 1952. C'est en 1957 et indépendamment que Breslow[134] et Natta[135] réalisent les premières catalyses homogènes d'oléfine utilisant un métallocène Cp_2TiCl_2 activé par un alkylaluminium AlR_3 . L'activité de ce catalyseur est faible. Cette catalyse deviendra intéressante en 1976, lorsque Sinn et Kaminsky[136, 137] observeront la formation du MAO (méthylaluminoxane) par l'hydrolyse partielle du triméthylaluminium AlMe_3 qui permet une augmentation très importante de l'activité des métallocènes. En effet, la présence de MAO facilite l'activation des catalyseurs du groupe 4, c'est-à-dire qu'il soustrait un méthyle du pré-catalyseur en formant un adduit d'un complexe anionique MeMAO^- sur le catalyseur activé $\text{Cp}_2\text{M}^+\text{Me}$ (fig 8.4). Les métallocènes sont considérés comme monosites contrairement aux catalyseurs précédents qui présentent de multiples sites actifs. Ce sont des composés organométalliques bien définis. Par la suite, la modification des ligands par des dérivés cyclopentadiényles (nature, symétrie) a permis de modifier la densité ou la

tacticité des polymères obtenus. Toutefois, la tacticité des oléfines autre que l'éthylène n'est pas parfaitement contrôlé à cause de la souplesse de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité autorisée lors de l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-C.

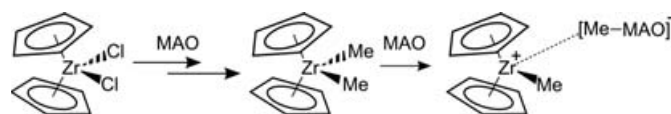


FIG. 8.4: Activation du catalyseur par le MAO : méthylation, et cationisation

1982 - Les ansa-métalloènes : C'est en 1982 que Brintzinger[137] obtient les premiers ansa-métalloènes. Il fut le premier à synthétiser un métalloène isospécifique avec un pont carboné entre deux fluorényles autour d'un zirconium. Simplement, un ansa-métalloène est un métalloène dont les deux dérivés cyclopentadiényles sont pontés. Ce lien peut-être de différente nature (carboné ou hétérogène (Si, P etc)) ainsi que de différente taille. La variation du ligand et la rigidité engendrée par le pont ont permis de créer des catalyseurs extrêmement stéréosélectifs vis-à-vis des oléfines. Deux exemples importants de l'histoire des ansa-métalloènes pour la polymérisation du propène sont présentés dans la figure 8.5. Ce domaine est en plein développement, et régulièrement de nouveaux composés font l'objet de brevets et de publications.

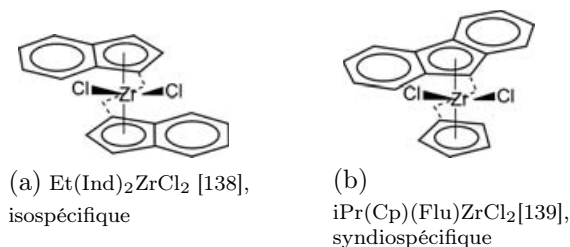


FIG. 8.5: Exemples de ansa-métalloènes

1990 - Les complexes à géométrie contrainte (CGC) : Les complexes avec un seul dérivé cyclopentadiényle sont peu efficaces en polymérisation. Cependant l'ajout d'un groupement donneur neutre NMe_2 au ligand a permis d'obtenir une augmentation significative de l'activité. La coordination du doublet libre de l'azote sur le métal permet à Bercaw[140] et Okuda[141] en 1990 d'effectuer la synthèse des premiers complexes à géométrie contrainte (CGC). Ce CGC consiste en un silylamido greffé sur un cyclopentadiényle qui se coordonne au métal par l'azote (fig 8.6). Le site actif du catalyseur est plus important que dans les ansa-métalloènes, ce qui permet une meilleure insertion des α -oléfines. Les polymères obtenus ont généralement une masse molaire plus importante. De plus, certains CGC sont les premiers catalyseurs à présenter une meilleure activité pour la polymérisation du propène par rapport à celle de l'éthylène.

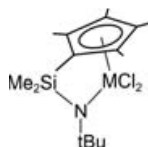


FIG. 8.6: CGC Bercaw (M=Sc) et Okuda (M=Ti)

L'enchaînement CpSiN du premier catalyseur de Bercaw et Okuda a, depuis, fait l'objet de nombreuses modifications que ce soit au niveau du Cp [142, 143, 144], du pont et/ou du groupement donneur [145, 146, 147]. Les complexes de notre étude s'inscrivent dans cette dernière catégorie. Le ligand peut être un fluorényle ou un indényle, et le pendant est de type phosphazène.

8.2 CGC à bras phosphazène, (FluPPh₂NPh)ZrBn₃ et (IndPPh₂NMES)Zr(Bn)₃

Le point de départ de nos travaux est issu des travaux effectués dans l'équipe de Didier Bourissou du LHFA à Toulouse. Cette équipe a cherché à synthétiser un complexe original du groupe 4 capable de catalyser la polymérisation des oléfines au vu des excellents résultats en polymérisation des oléfines obtenus pour le complexe ansa-monocyclopentadienylsilamido du groupe IV développé par Bercaw [140] et Okuda [141]. De plus, des complexes CGC incorporant des phosphores ont récemment attiré l'attention mais aucun CGC avec un bras phosphazène ou phosphinido n'avait été développé.

L'intérêt d'un bras phosphazène est relié à la forte polarisation de la liaison P^{δ+}-N^{δ-} qui confère à l'azote un caractère *sp*² fortement donneur qui peut être qualifié de super base de Lewis. Ce caractère exclusif de l'azote a été utilisé avec de bons résultats dans l'oligomérisation de l'éthylène ainsi que dans la cyclopropanation asymétrique. Une étude théorique [148] sur des CGC à motif phosphazène montre que ces systèmes peuvent être comparés électroniquement au catalyseur de type CpSiN et ils sont donc de bons candidats pour la polymérisation du propène.

Une gamme de ligands bifonctionnels comportant un ligand fluorényle ou indényle lié à l'atome de phosphore du groupement phosphazène a donc été préparée par une réaction de Staudinger [149]. Puis par élimination du toluène, ces ligands ont été coordonnés sur le zirconium pour former des complexes à géométrie contrainte (fig 8.7 & 8.8). Les complexes obtenus sont de la forme (LPPH₂NR)Zr(CH₂Ph)₃ avec L= Fluorényle, Indényle, et R=phényle, mésethyle ou DIPP (2,5-diisopropylphényle). Certains de ces complexes ont la particularité de posséder une haptacité faible (η^{1-2}). Dans la littérature, de tels complexes sont rares [150, 151]. La synthèse et la caractérisation de ces complexes sont largement détaillées dans le manuscrit de thèse de Christelle Freund [152] et ont fait l'objet d'une publication en 2007 [153]. Cette faible haptacité

signifie que le site actif sur le métal est d'autant plus accessible. Le substrat n'aura pas de gêne stérique et donc une meilleure réactivité est attendue. Une étude théorique DFT a été réalisée afin de confirmer les géométries obtenues par RX et d'étudier les interactions impliquées dans ces complexes. Cette étude montre une forte polarisation de la liaison ligand-métal C-M. De plus, elle montre que le substituant de l'azote a une forte influence sur la force de l'interaction N→Zr, ce qui permet de moduler l'haptacité du ligand.

Nous nous sommes alors interrogés sur la capacité de ces complexes à polymériser le propène et comparer ces résultats avec l'éthylène. Nous avons choisi les deux complexes expérimentalement les plus stables qui présentent une haptacité originale : le (FluPPh₂NPh)ZrBn₃ (η^1) et le (IndPPh₂NDIIPPZr(Bn)₃) (η^3) (encadré fig 8.7, et fig 8.8).

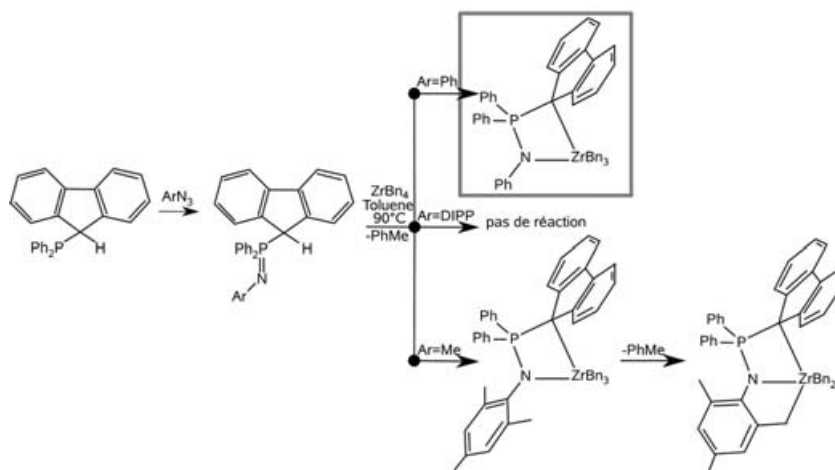


FIG. 8.7: Préparation des complexes CGC à bras phosphazène-fluorényle

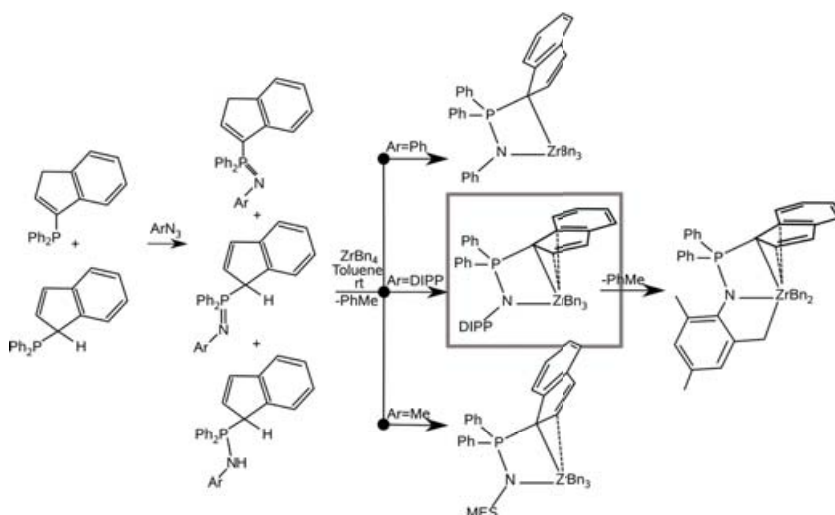


FIG. 8.8: Préparation des complexes CGC à bras phosphazène-indenyle

Chapitre 9

Polymérisation du propène par les complexes $L(P(Ph_2))N(R')ZrR_3$

Dans ce premier chapitre, nous étudierons la possibilité de polymériser le propène par les complexes $L(P(Ph_2))N(R)ZrR_3$ ($L=flu,ind$, $R=Bn$) (deux complexes à géométrie contrainte synthétisés par l'équipe de D. Bourissou du LHFA à Toulouse). Les études théoriques menées précédemment sur ces complexes montrent l'intérêt qu'ils pourraient développer dans la catalyse par leurs similitudes avec des CGC existants. Toutefois, le complexe actif n'a pas pu être synthétisé expérimentalement. Une étude théorique sur des complexes de type $CpN(P(Ph_2))(Ph)ZrCl_3$ démontre que l'énergie de dissociation d'un halogénure n'est pas aisée d'un point de vue thermodynamique. C'est pourquoi nous menons une étude théorique qui a pour vocation d'être prédictive afin d'évaluer les capacités de ces complexes à effectuer une polymérisation. Nous avons choisi d'étudier la polymérisation en explorant la réactivité du propène à chaque étape. Nous avons pris en compte différentes possibilités de réaction entre l'oléfine et le catalyseur.

Dans la première section, nous étudierons les complexes cationiques modèles, et présenterons la méthode de détermination de la voie la plus favorable. Dans une deuxième section, les résultats obtenus sur la polymérisation du propène par le complexe $[FluZrMe_2]^+$ seront présentés. Enfin nous comparerons la réactivité attendue de ce complexe avec le complexe $[IndZrMe_2]^+$ qui présente une haptacité un peu différente avec des enjeux stériques différents.

9.1 Avant-Propos

Dans cette section, nous présenterons la notation utilisée dans cette partie. La validité du complexe modèle est discutée et nous présenterons les effets de la cationisation sur le complexe. Enfin la méthode de détermination de la voie la plus favorable sera présentée.

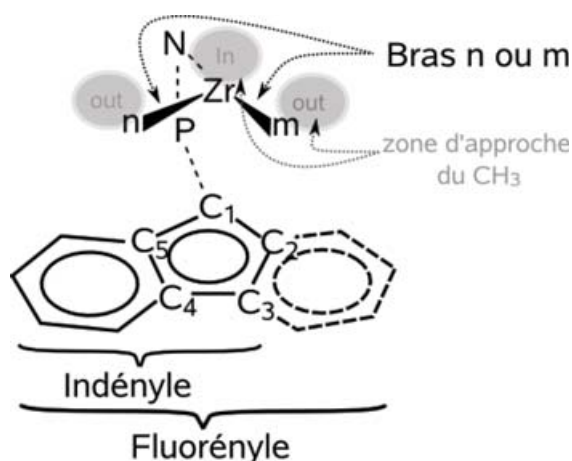
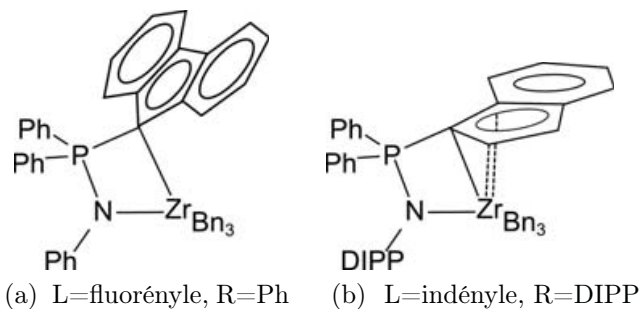


FIG. 9.1: Notation

Notation : Le complexe activé possède deux bras méthyle qui pourront tous deux réagir avec le propène. Pour différencier la réactivité sur chaque bras, la notation (figure 9.1) sera appliquée par la suite. Les deux carbones liés au zirconium seront notés C_n et C_m en fonction du bras considéré. Les cinq carbones centraux des ligands seront notés de C_1 à C_5 . Enfin, en fonction de l'approche du CH_3 du propène, l'insertion sera notée *in* si le méthyle est positionné entre les deux bras, et *out* si le méthyle pointe vers l'extérieur.

9.1.1 Modèle du complexe

Deux complexes expérimentaux ont été choisis pour cette étude, le $FluN(P(Ph_2))(Ph)ZrBn_3$ (fig 9.2a) et le $IndN(P(Ph_2))(DIPP)ZrBn_3$ (fig 9.2b). Une étude théorique concernant ces deux complexes a montré une bonne cohérence de géométrie entre les complexes expérimentaux et théoriques. Nous avons donc choisi d'utiliser les mêmes paramètres théoriques dans ce travail de thèse. Nous utiliserons la fonctionnelle hybride B3PW91. Le zirconium et le phosphore sont traités avec des pseudo-potentiels de Stuttgart-Dresden (Zr [154], P[155]) en combinaison avec leurs bases associées augmentées par une fonction de polarisation f pour Zr, et d pour P. Le carbone, l'hydrogène et l'azote sont décrits par une base double ζ 6-31(Gd,p) [?]. La nature des extremas est vérifiée par un calcul des fréquences (à 298.150 K). La présence d'une fréquence négative correspond à la géométrie optimisée d'un état de transition (TS). Le suivi des coordonnées réactionnelles du TS (IRC), nous a permis alors de vérifier que l'état de transition est relié aux réactifs et aux produits envisagés. Le calcul de fréquence fournit les données thermodynamiques à 298.150 K et à 1 atmosphère.

FIG. 9.2: Complexes expérimentaux $\text{LN}(\text{P}(\text{Ph}_2))(\text{R})\text{ZrBn}_3$

Pour nos travaux, nous avons choisi de simplifier les catalyseurs en substituant les ligands benzyles par des méthyles. Les substituants du phosphore et de l'azote sont conservés pour garder les propriétés électroniques et stériques engendrées par ces cycles volumineux. Des calculs préliminaires ont donc été effectués pour valider le modèle (tab 9.1). La comparaison des géométries montre une très bonne reproduction du centre Zr-N-P-C₁ par le modèle. Le ligand fluorényle est plus proche du zirconium en Me₃ mais conserve tout de même une haptacité η^1 . Le rapprochement n'est pas surprenant. Les méthyles apportent moins de densité électronique au métal que les benzyles, donc le zirconium va augmenter son interaction avec le fluorényle.

Pour le complexe avec L=indényle, l'haptacité du ligand est considérée η^3 car les distances entre le zirconium et les carbones C₁₋₂₋₅ sont inférieures à 2.80 Å. En parallèle la distance N-Zr est plus courte que le complexe en fluorényle. Le remplacement du DIPP par un phényle implique une haptacité η^{1-2} de l'indényle. C'est pourquoi nous ne simplifierons pas le substituant de l'azote. Cette haptacité η^3 est inhabituelle en contraste des hapticités η^5 habituellement observées pour les complexes géométriquement contraints impliquant un indényle. Une forme possédant une haptacité η^1 a pu être localisée théoriquement, mais est défavorable thermodynamiquement de 6 kcal.mol⁻¹. Ceci montre par ailleurs la mobilité du ligand. Le modèle choisi est le complexe triméthylé (R=CH₃) qui reproduit bien la géométrie du centre réactionnel en tri-benzyle (tab 9.1)

Structure	N-Zr	N-Zr-C ₁	N-P	P-C ₁	N-P-C ₁	ΣC_1	C ₁ -Zr	C ₂ -Zr	C ₃ -Zr	C ₄ -Zr	C ₅ -Zr
FluZrBn ₃	2.24	65.9	1.67	1.79	98.7	344.8	2.56	3.11	4.12	4.36	3.60
FluZrMe ₃	2.25	65.3	1.67	1.78	98.2	348.7	2.56	2.98	3.94	4.25	3.57
IndZrBn ₃	2.38	64.1	1.66	1.78	99.0	358.3	2.55	2.69	2.94	3.05	2.80
IndZrMe ₃	2.34	65.0	1.66	1.78	100.3	357.6	2.57	2.75	2.99	3.03	2.76

TAB. 9.1: Complexe modèle Me₃ vs complexe expérimental Bn₃ (distance en Å et angle en °)

9.1.2 Cationisation, activation du catalyseur modèle

Interaction ligand-zirconium : L'espèce active du catalyseur $LN(P(Ph_2))(R)ZrBn_3$ est la forme cationisée $[LN(P(Ph_2))(R)ZrBn_2]^+$. Ainsi dans l'approximation de notre modèle, nous avons comparé les complexes neutres et cationiques (fig 9.3). Les principaux résultats géométriques sont regroupés dans le tableau 9.2. La principale différence géométrique pour les deux complexes est le changement d'hapticité du ligand type-cyclopentadiényle qui passe de η^{1-2} pour le complexe neutre à η^5 sur le zirconium lors de la cationisation. La distance N-Zr diminue de 0.1 Å à 0.2 Å pour le fluorényle et l'indényle respectivement. Ces changements sont la conséquence de l'appauvrissement du métal en densité électronique lors de la cationisation ce qui renforce l'attraction envers l'azote et le ligand L. La distance entre le ligand et le zirconium est plus courte pour l'indényle. Ceci peut-être attribué aux effets stériques plus faibles dans le cas du complexe avec le ligand indényle.

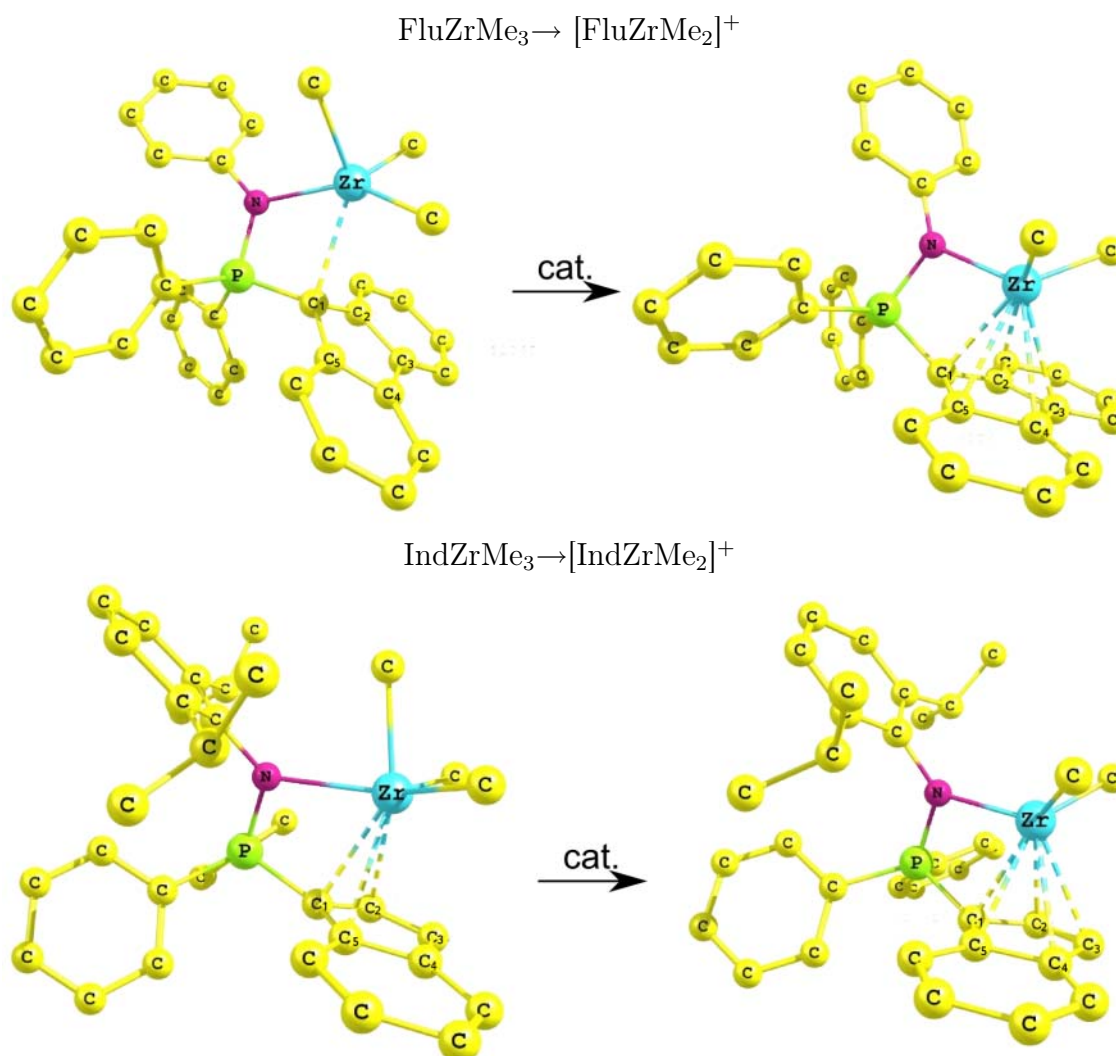


FIG. 9.3: Catalyseur modèle neutre et activé

9.1 Avant-Propos

Structure	N-Zr	N-Zr-C ₁	N-P	P-C ₁	N-P-C ₁	ΣC ₁	C ₁ -Zr	C ₂ -Zr	C ₃ -Zr	C ₄ -Zr	C ₅ -Zr
FluZrMe ₃	2.25	65.3	1.67	1.78	98.2	348.7	2.56	2.98	3.94	4.25	3.57
[FluZrMe ₂] ⁺	2.15	69.2	1.68	1.80	96.6	355.1	2.42	2.52	2.64	2.66	2.61
IndZrMe ₃	2.34	65.0	1.66	1.78	100.3	357.6	2.57	2.75	2.99	3.03	2.76
[IndZrMe ₂] ⁺	2.16	69.1	1.70	1.81	96.8	353.2	2.45	2.52	2.58	2.65	2.56

TAB. 9.2: Géométrie neutre/cationisée (distance en Å, angle en °)

Les charges NBO et les principales donations ont été relevées pour les complexes neutres et cationiques (tab 9.3). Lors de la cationisation, les charges du zirconium, de l'azote et du phosphore sont invariantes. Pour le système indényle, l'atome de zirconium est moins chargé et les carbones du ligand ont une charge naturelle négative plus importante. La délocalisation de la densité électronique du ligand est moins répartie sur l'indényle que sur le fluorényle. Cela est directement dû à la dissymétrie du ligand indényle.

Structure	δZr	δN	δP	δC ₁	δC ₂	δC ₃	δC ₄	δC ₅	δMe		
FluZrMe ₃	1.97	-1.15	2.04	-0.77	-0.07	-0.05	-0.06	-0.02	-1.28	-1.26	-1.26
[FluZrMe ₂] ⁺	1.97	-1.14	2.04	-0.64	-0.11	-0.13	-0.13	-0.09	-1.27	-1.26	
IndZrMe ₃	1.50	-1.10	2.04	-0.66	-0.27	-0.29	-0.08	-0.11	-1.20	-1.19	-1.17
[IndZrMe ₂] ⁺	1.93	-1.15	2.03	-0.61	-0.28	-0.33	-0.12	-0.13	-1.26	-1.26	

TAB. 9.3: Charge atomique naturelle, comparaison neutre / cationique.

Une différence notable est visible au niveau des interactions au second ordre entre les formes neutres et activées du catalyseur. Pour le complexe Fluorényle neutre, nous pouvons relever une interaction de la liaison N-P vers l'atome de zirconium de l'ordre de 16 kcal.mol⁻¹ et une donation supérieure à 80 kcal.mol⁻¹ des doublets de l'atome d'azote vers l'atome de zirconium. L'analyse NBO classe l'interaction C₁-Zr comme une liaison avec une contribution majoritaire (88%) d'une orbitale atomique naturelle de type p de l'atome de carbone. Les autres carbones ne présentent pas d'interaction avec l'atome de zirconium. Lorsque le complexe est cationisé, l'interaction de la liaison N-P avec l'atome de zirconium est identique (+1 kcal.mol⁻¹), alors que l'interaction des doublets de l'atome d'azote vers l'atome de zirconium augmente fortement (>150 kcal.mol⁻¹). La NBO ne localise plus de liaison entre Zr et C₁ mais une interaction étendue au cinq atomes de carbones du ligand fluorényle avec l'atome de zirconium (>100 kcal.mol⁻¹) qui rapporté à chaque carbone est de l'ordre de 20 kcal.mol⁻¹.

Les interactions avec L=indényle sont proches de l'analogue fluorényle. Dans le complexe neutre, l'interaction N-P vers Zr est plus importante (25 kcal/mol⁻¹) et les doublets de l'azote donnent plus de 150 kcal.mol⁻¹. L'interaction du ligand vers le zirconium est différente, la NBO ne localise pas de liaison entre Zr et C₁. En contrepartie tout les carbones C₁₋₅ ont des donations vers le zirconium, un maximum de 40 kcal.mol⁻¹ pour la liaison C₁-C₅ et pour les autres liaisons de l'ordre de 10-25 kcal.mol⁻¹. Cela

reflète bien l'hapticité η^2 du ligand fluorényle. Pour le complexe indényle cationique, la charge atomique naturelle des carbones du centre cyclopentadiénique est plus élevée qu'en fluorényle. La donation des carbones du ligand vers le métal est supérieure à $150 \text{ kcal.mol}^{-1}$ répartie sur l'ensemble des carbones.

Ainsi l'activation du catalyseur entraîne un appauvrissement de la densité électronique au niveau du zirconium. Cela se traduit par l'augmentation de l'interaction avec le ligand qui passe d'une hapticité η^{1-2} à une hapticité η^5 . Dans la forme activée du catalyseur, les analyses géométriques et électroniques montrent que l'interaction entre l'indényle et le zirconium est plus forte que pour le fluorényle.

9.1.3 Détermination de la réactivité

Réactivité de l'oléfine : L'insertion et l'activation du propène se font via un état de transition de type métathèse. C'est à dire qu'il y a rupture et formation de deux liaisons dans un processus concerté lors d'un état de transition cyclique à 4 centres. Il a été montré que la barrière d'activation d'une liaison par métathèse de liaison σ dépend en partie de la polarisabilité de la liaison et non de la force de la liaison. Ainsi la répartition des charges sur les 4 centres impliqués dans la réaction est très importante, et peut être schématisée dans la figure 9.4. L'activation de la liaison A-B sera d'autant plus faible que la répartition des charges à l'état de transition est proche de la répartition optimale, c'est à dire que A concentre la densité électronique dans la liaison A-B [156]. De même, une liaison M-R très polarisée favorise l'activation de la liaison M-R.

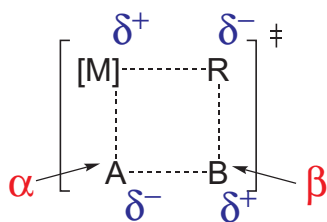


FIG. 9.4: Répartition optimale des charges pour un état de transition de type métathèse

Parmi toutes les réactions possibles entre une oléfine et la liaison Zr-Me, nous avons choisi de nous concentrer sur l'insertion de la double liaison et sur l'activation C-H. En effet, divers travaux, notamment en catalyse [157, 158, 159], ont montré que ces deux types de réactions sont les plus importantes. Le $\beta - H$ transfert qui est communément admis comme la réaction de terminaison de la polymérisation n'est pas considéré car des tests préliminaires montrent que cette réaction n'est pas compétitive lors des premières étapes. Enfin l'activation $\sigma(C-C)$ d'une liaison de l'oléfine est aussi écartée car elle est rarement compétitive. Donc les réactions que nous considérerons sont (fig 9.5) :

- *Les réactions d'insertion* : L'insertion d'une oléfine dans une liaison M-R avec rupture de 2 liaisons et formation de 2 liaisons dans un mécanisme concerté à 4 centres. L'insertion de la double liaison d'une oléfine dans une liaison M – R du complexe peut se produire avec l'orientation 1,2 ou l'orientation 2,1 à l'état de transition. On parlera alors d'insertion 1,2 ou 2,1. Dans le cas du propène (et pour des oléfines de tailles supérieures), connaître cette orientation est important car elle conduit à deux isomères (cf fig 9.4).

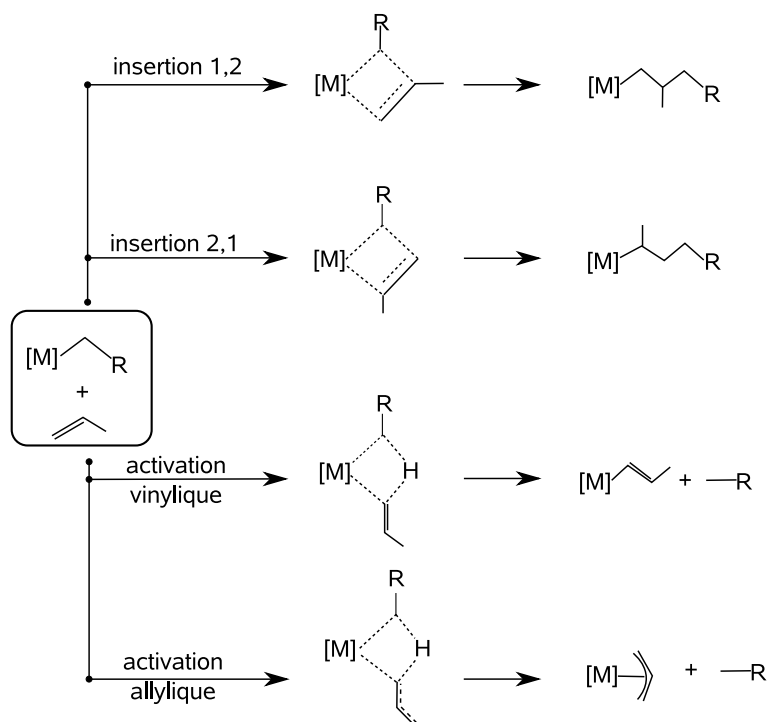


FIG. 9.5: Mécanisme de l'insertion et de l'activation d'une oléfine illustré par le propène

- *Les réactions d'activation C-H* : Le complexe $[M]-R$ peut également activer une liaison C-H de l'oléfine. Parmi les différentes possibilités d'activation, nous considérerons l'activation d'une liaison C-H vinylique, ou activation vinylique, qui conduit à la formation du complexe $[M]-CH=CHR$ ($R=H$ pour l'éthylène, et $R=CH_3$ pour le propène), et dans le cas du propène l'activation d'une liaison C-H allylique, ou activation allylique, qui donne un composé de type allyle $[M] \cdots CH_2-CH=CH_2$. Dans ce dernier, les carbones du substituant allylique possèdent une délocalisation de ses électrons et l'interaction au métal s'effectue par les trois carbones. En raison de cette délocalisation, le complexe allyle est très stable. L'activation vinylique concernera le H terminal pour le propène, car il a été montré que l'accessibilité du H sur le carbone C_2 n'est pas favorable cinétiquement [157, 158, 159].

Détermination de la voie la plus favorable : Afin d'étudier l'accessibilité des réactions décrites précédemment, la méthode suivante sera utilisée pour déterminer le chemin le plus favorable de la réaction entre le propène et le catalyseur. Le chemin réactionnel est déterminé pour chaque réaction à chaque étape. Cela permet d'extraire les enthalpies libres, ΔG , caractéristiques de la réaction. Les différents ΔG sont exprimés par rapport aux réactifs séparés (Complexe + oléfine). Ils sont :

- ΔG^\ddagger correspond à l'énergie libre d'activation, c'est l'énergie de l'état de transition.
- ΔG^{add} correspond à l'énergie de l'adduit pré-réactionnel du complexe et de l'oléfine. Cette énergie est obtenue par la descente de la surface d'énergie potentielle à partir du TS.
- ΔG_{prod}^{add} est l'énergie de l'adduit post-réactionnel dans le cas de l'activation, c'est l'adduit du complexe vinylique ou allylique avec la chaîne carbonée libérée.
- ΔG^0 correspond à l'enthalpie libre de la réaction. Pour l'insertion, il correspond à la descente du TS vers le produit d'insertion, et pour l'activation il correspond à l'énergie des 2 molécules produites séparées à l'infini.

Nous considérerons qu'une réaction est favorable si :

-la réaction est exergonique ($\Delta G^0 < 0$) ou très faiblement endergonique car nous considérons que la méthode est précise à 5 kcal.mol^{-1} .

-la barrière d'activation est accessible cinétiquement ($\Delta G^\ddagger < 40 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Pour qu'une réaction soit la plus favorable, sa barrière d'activation ΔG^\ddagger doit être la plus basse, et pour être majoritaire, sa barrière d'activation doit être au moins supérieure de 5 kcal.mol^{-1} aux autres barrières d'activations. Sinon nous considérons qu'une réaction secondaire peut avoir lieu.

9.2 $[FluZrMe_2]^+$, insertion du propène

Stratégie : Dans cette section, nous allons décrire étape par étape la réactivité entre le propène et le complexe cationique. Nous considérerons les réactions d'insertion et d'activation du propène selon le choix développé dans la partie 9.1. L'insertion du propène peut se faire de deux façons : une insertion 1,2 ou 2,1. Dans les deux cas le propène peut placer son CH_3 en position *in* ou *out*. Nous devons alors prendre en compte quatre possibilités d'insertion sur chaque bras. Pour les activations allyliques act^{all} et vinyliques act^{vin} , des tests préliminaires ont montré plusieurs possibilités d'états de transitions proches en énergie. Nous ne considérerons pour chaque activation qu'une seule possibilité.

9.2.1 Première étape

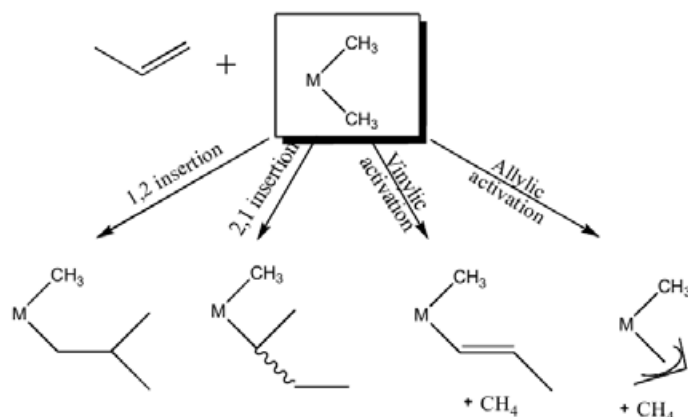


FIG. 9.6: Schéma des réactions de la première étape

Le complexe fluorényle étant quasi-symétrique, nous ne considérerons les réactions que sur le bras *m*. Les réactions sont représentées dans la figure 9.6. Les valeurs des ΔG à 298 K sont regroupées dans le tableau 9.4. Toutes les réactions sont exergoniques à l'exception des insertions 2,1 du propène. L'énergie d'activation $\Delta_r G^\ddagger$ est inférieure à 40 kcal.mol⁻¹ pour toutes les réactions qui sont donc accessibles cinétiquement. La plus favorable des réactions est l'insertion $ins_{1,2}^{in}$ qui est inférieure de 7 kcal.mol⁻¹ à la meilleure activation (act^{all}). Ainsi l'insertion du propène peut avoir lieu. Toutefois, nous ne pouvons discriminer avec certitude que la voie 2,1 ne pourra pas avoir lieu. En effet, la différence d'énergie d'activation entre les insertions 1,2 et 2,1^{out} est inférieure à 5 kcal.mol⁻¹. Des erreurs d'insertion pourraient avoir lieu, mais nous considérerons dans la suite de l'étude que l'insertion 1,2 est majoritaire. A l'issue de cette première étape, le composé formé est : [FluZr(*isoBut*)(CH₃)]⁺.

	ΔG^{add}	ΔG^\ddagger		ΔG^0
$ins_{1,2}^{in}$	13.86	26.76		-2.22
$ins_{1,2}^{out}$	12.47	27.88		-2.51
$ins_{2,1}^{in}$	13.32	29.98		0.06
$ins_{2,1}^{out}$	13.73	33.37	ΔG_{prod}^{add}	3.31
act^{all}	17.16	33.77	-9.48	-12.36
act^{vin}	13.54	34.42	-2.12	-6.72

TAB. 9.4: Énergie libre de la première étape exprimée en ΔG (kcal.mol⁻¹)

Pour simplifier la discussion sur la réactivité, nous aborderons d'abord les modifications engendrées par la réactivité sur le centre du complexe Zr-N-P-Flu, puis nous détaillerons le centre réactif de l'insertion 1,2 du propène et enfin nous le comparerons aux autres états de transition.

Centre Zr-N-P-Flu : Au niveau du centre Zr-N-P-Flu, le comportement des adduits et des TS est proche pour les 3 réactions considérées. L'approche du propène pour former l'adduit ne conduit pas à des modifications importantes de la géométrie du centre Zr-N-P. Pour les trois réactions, le ligand fluorényle s'éloigne du zirconium et passe d'une haptacité η^5 à une haptacité η^{1-2} . La pyramidalisation du carbone C_1 augmente légèrement. Ensuite à l'état de transition, l'angle N-Zr- C_1 est invariant et la pyramidalisation de C_1 rediminue. L'haptacité se rapproche d'avantage de η^1 . Enfin lors de la descente vers le produit d'insertion, le centre Zr-N-P-Flu revient à la géométrie de départ avec une déviation inférieure à 0.1 Å pour les distances et de 1° pour les angles et la pyramidalisation. Dans le cas du produit d'insertion, après libération d'un méthyle, l'haptacité du ligand fluorényle reste η^2 . Ce système est remarquable du fait de la mobilité du ligand qui se décoordonne lors de l'approche de l'oléfine, et se recoordonne après l'insertion. Le ligand fluorényle "s'ouvre" (*ring slippage*) du côté de l'approche du propène comme l'illustre la figure 9.7.

		N-Zr	N-Zr- C_1	N-P	P- C_1	N-P- C_1	ΣC_1	C_1 -Zr	C_2 -Zr	C_3 -Zr	C_4 -Zr	C_5 -Zr
$ins_{1,2}^{in}$	$[FluZrMe_2]^+$	2.15	69.2	1.68	1.80	96.6	355.1	2.42	2.52	2.64	2.66	2.61
	add	2,17	69.1	1.70	1.70	97.2	357.0	2,42	3,36	3,78	3,34	2,54
	TS	2,19	68.1	1.68	1.79	96.3	354.3	2,42	3,38	3,88	3,51	2,67
	Prod	2,17	69.5	1.68	1.80	97.4	355.9	2,41	2,61	2,71	2,68	2,53
$ins_{2,1}^{in}$	add	2,17	69.2	1.70	1.79	97.1	357.2	2,42	3,34	3,76	3,33	2,54
	TS	2,19	68.1	1.68	1.80	96.1	352.8	2,42	3,40	3,94	3,58	2,71
	Prod	2,18	68.8	1.68	1.80	97.0	356.2	2,42	2,64	2,74	2,69	2,52
act^{all}	add	2,17	69.2	1.70	1.79	97.5	356.7	2,43	3,38	3,81	3,36	2,54
	TS	2,19	66.8	1.69	1.79	95.1	348.1	2,45	3,51	4,13	3,76	2,78
	prod	2,13	69.8	1.70	1.79	96.8	356.1	2,41	3,38	3,82	3,38	2,56
act^{vin}	TS	2.16	68.8	1.70	1.80	96.22	353.9	2.42	3.41	3.91	3.52	2.66

TAB. 9.5: Paramètres géométriques principaux du complexe le long du chemin réactionnel (distance en Å, angle en °, ΣC_1 correspond à la pyramidalisation du carbone)

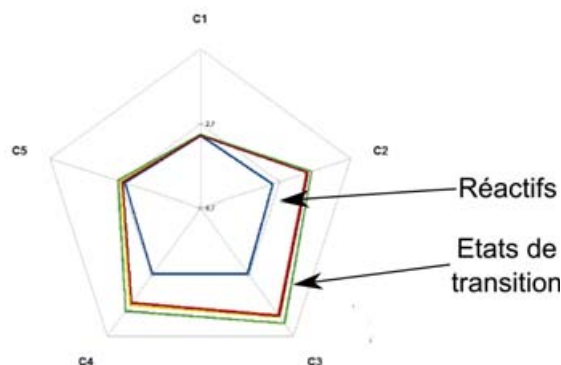


FIG. 9.7: Distance Zr-C (Å) du zirconium avec les 5 carbones centraux du ligand fluorényle dans le catalyseur (réactifs : η^5) et dans les états de transition (η^2) lors de la première étape

Pour quantifier la modification électronique du complexe, nous avons effectué une étude des charges naturelles sur les états de transitions (tab 9.6). La charge de l'azote et du phosphore est invariante. La diminution de la charge du zirconium est accompagnée par la formation d'une liaison Zr-C₁. La charge des atomes de carbones C₁ et C₅ augmente au détriment des charges atomiques de C₂, C₃, C₄. Toutefois la charge globale du ligand est identique au complexe seul ($\simeq -1$). Au niveau de l'analyse au second ordre, une liaison covalente est identifiée entre le zirconium et le carbone C₁. En contrepartie, les carbones C₂, C₃, C₄ n'ont plus d'interaction avec le zirconium. Mais comme les charges, les donations du ligand vers le métal sont invariantes.

	δZr	δN	δP	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5	δC_n	δC_m
[FluZrMe ₂] ⁺	1,97	-1,14	2,04	-0,64	-0,11	-0,13	-0,13	-0,09	-1,27	-1,26
ins _{1,2} ⁱⁿ	1,82	-1,14	2,05	-0,76	-0,04	-0,07	-0,04	-0,12	-1,24	-1,05
ins _{2,1} ⁱⁿ	1,85	-1,15	2,04	-0,76	-0,04	-0,07	-0,04	-0,11	-1,24	-1,03
act ^{all}	1,71	-1,14	2,04	-0,73	-0,09	-0,03	-0,02	-0,07	-1,24	-1,14

TAB. 9.6: Charges naturelles des atomes du centre catalytique le long du chemin réactionnel

Mécanisme d'insertion 1,2 *in* du propène : Explorons la réaction la plus favorable, c'est-à-dire l'insertion 1,2. L'insertion 1,2 du propène dans la liaison Zr-C_m est composée de trois étapes élémentaires. La réaction débute par la formation d'un adduit du propène stabilisé par une interaction π sur le complexe. Cet adduit conduit à l'état de transition d'insertion qui conduit à la formation d'un isobutyle sur le bras *m*. Les géométries de ces trois étapes sont illustrées figure 9.8. Les principales caractéristiques géométriques et charges atomiques naturelles sont rassemblées dans le tableau 9.7.

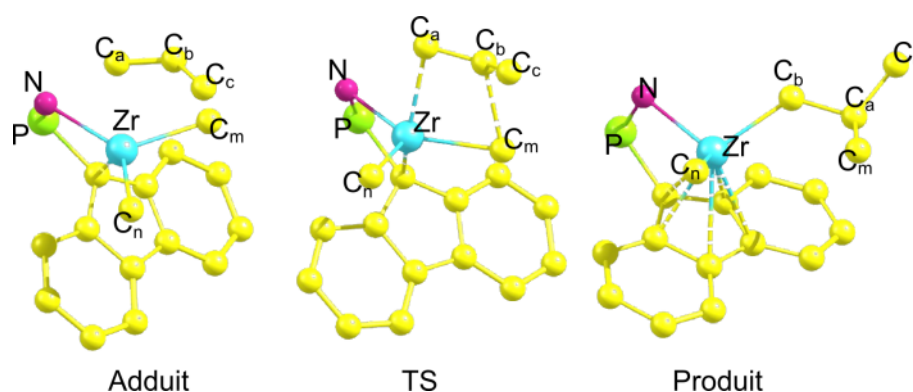


FIG. 9.8: Géométrie aux différentes étapes de l'insertion

L'adduit du propène (fig 9.8) sur le catalyseur est endergonique de 13.86 kcal.mol⁻¹. Cette valeur correspond à relocalisation de la densité électronique du ligand fluorényle sur le carbone C₁ ainsi qu'à la perte entropique translationnelle due à la coordination du propène. La distance entre le zirconium et le carbone C_a du propène est inférieure à la

somme des rayons de VdW (3.76 Å) mais supérieure à la somme des rayons covalents (2.24 Å). La coordination du propène entraîne la décoordination partielle du ligand fluorényle. Les liaisons entre le zirconium et les deux méthyles ne sont pas affectées. L'étude NBO met en avant une interaction π de la double liaison du propène vers un doublet libre du zirconium de l'ordre de 24-30 kcal.mol⁻¹. La double liaison C_a-C_b est légèrement allongée (+0.02 Å) et elle se polarise par rapport au propène libre ($\Delta\delta C_a = -0.13$ et $\Delta\delta C_b = +0.14$). Les interactions au second ordre de l'analyse NBO montrent une augmentation de la donation N-P et LPN vers le zirconium. La diminution de l'haptacité du fluorényle se traduit par une localisation des interactions du ligand sur les carbones C₁ et C₅ d'environ 60 kcal.mol⁻¹ vers les orbitales vacantes du zirconium. De plus il y a formation d'une liaison Zr-C₁.

Cet adduit connecte un état de transition à quatre centres (fig 9.8). Dans cet état de transition, les atomes Zr, C_m, C_a et C_b sont coplanaires. Les liaisons Zr-C_m et C_b-C_c s'allongent légèrement (0.03 Å à 0.06 Å). La longueur de la liaison double du propène C_a-C_b est à mi-distance entre la liaison double et la liaison simple, et la charge naturelle du carbone C_a diminue. La liaison Zr-C_a est presque formée alors que la distance C_m-C_b est à mi-chemin de la formation d'une liaison. L'étude NAO localise une liaison Zr-C₁ principalement centrée sur le carbone (80%) équivalente à la liaison Zr-C_m. L'état de transition est donc ni tardif ni précoce. La réaction étant faiblement exergonique, ceci est en accord avec le postulat de Hammond. Enfin le ligand fluorényle est toujours η^1 . Au second ordre de la NBO, la liaison Zr-C₁ est toujours présente, alors que l'interaction des autres carbones du ligand avec le zirconium est négligeable. Les interactions entre l'azote, le phosphore et le métal sont stables.

Finalement, l'état de transition conduit au composé isobutyle (fig 9.8). La distance Zr-C_m est de 3.66 Å, la NBO ne détecte plus d'interaction entre ces deux atomes. Les distances C_a-C_b et C_m-C_b sont équivalentes à la distance C_b-C_c (1.53 Å), typique d'une liaison simple C-C. Enfin, la liaison Zr-C_a est légèrement plus courte que la liaison Zr-C_{methyle} et le carbone C_a de l'isobutyle est moins chargé que le carbone C_n du méthyle. Au second ordre, la liaison Zr-C₁ n'apparaît plus. L'haptacité η^5 se traduit par une très forte donation du ligand vers le zirconium (>270 kcal.mol⁻¹) principalement par la contribution des carbones C₁ et C₅.

Géom	réactif	Adduit	TS	Produit	Charge	réactif	Adduit	TS	Produit
Zr-C _n	2.22	2.22	2.23	2.22	Zr	1.97	1.73	1.82	1.71
Zr-C _m	2.22	2.22	2.25	3.66	C _n	-1.27	-1.24	-1.24	-1.24
Zr-C _a	X	2.74	2.32	2.20	C _m	-1.26	-1.24	-1.05	-0.70
C _m -C _b	X	3.20	2.19	1.53	C _a		-0.59	-0.81	-0.95
C _a -C _b	1.33	1.35	1.41	1.54	C _b		-0.09	-0.15	-0.26
C _b -C _c	1.50	1.49	1.51	1.53	C _c		-0.76	-0.73	-0.71

TAB. 9.7: Paramètres géométriques et charges naturelles des étapes élémentaire de l'insertion 1,2 (distance en Å)

Ainsi l'évolution de la réaction est marquée par la localisation de la densité électronique du ligand fluorényle sur le carbone C₁ et dans une moindre mesure sur C₅. Il en résulte la formation d'une liaison covalente Zr-C₁. Les interactions des atomes d'azote et de phosphore et du métal ne sont que peu affectées par l'insertion du propène. Le produit obtenu possède une répartition des charges modifiée. La création du bras isobutyle diminue la charge de C_m qui s'accompagne du renforcement de l'interaction zirconium-ligand en compensation.

Comparaison des états de transition de la première étape : Nous allons maintenant comparer les différents états de transition. Une illustration des états de transition d'insertion 2,1, d'activation allylique et vinylique sont présentées dans la figure 9.9. Les paramètres géométriques et les charges naturelles du centre réactif sont regroupés dans le tableau 9.8. Dans l'état de transition de l'insertion 2,1, les carbones C_a et C_b du propène ont une charge très proche. La répartition des charges dans l'état de transition 2,1 est moins favorable que celle de l'insertion 1,2 pour le processus de métathèse.

Pour l'activation vinylique, la répartition des charges est proche de celle de l'insertion 1,2. L'analyse au second ordre NBO nous indique la formation d'une liaison Zr-C_a du même ordre que la liaison Zr-C_m (donation supérieure à 250 kcal.mol⁻¹). Ainsi le système est totalement délocalisé entre les atomes Zr, C_a, C_m et H_a. De plus la double liaison est en interaction avec l'hydrogène impliqué dans la réaction avec 20 kcal.mol⁻¹. La différence entre leurs ΔG^\ddagger est de 7.66 kcal.mol⁻¹.

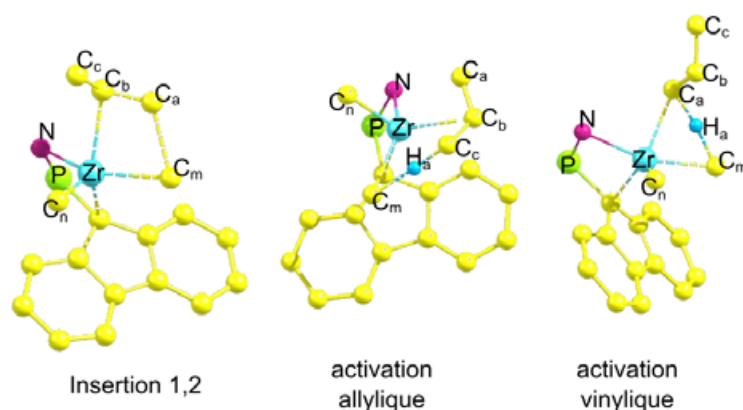


FIG. 9.9: Géométrie des différents états de transition

Enfin, L'activation allylique met en jeu les trois carbones du propène. Les distances $Zr-C_{propène}$ sont équivalentes (2.54 Å). Les distances et les charges naturelles des carbones du propène sont proches du propène libre. L'hydrogène H_a est proche du zirconium (2.01 Å). Cette géométrie "triangulaire" est classique pour une activation C-H allylique. L'analyse au second ordre indique une forte donation de la liaison $Zr-C_m$ vers H_a de l'ordre de 100 kcal.mol⁻¹. En contrepartie, la double liaison du propène et la liaison C_c-H_a stabilisent le doublet libre du zirconium (16 kcal.mol⁻¹ et 80 kcal.mol⁻¹ respectivement).

	réact	ins 1,2	Ins 2,1	Act All	Act vin				
$Zr-C_n$	2.22	2.23	2.22	2.22	2.22				
$Zr-C_m$	2.22	2.25	2.26	2.40	2.37	Charge	ins 2,1	act all	act vin
$Zr-C_a$	X	2.32	2.35	2.54	2.31	Zr	1.85	1.71	1.90
$Zr-C_b$	X	-	2.26	2.54	X	C_n	-1.24	-1.24	-1.24
$Zr-C_c$	X	X	X	2.55	X	C_m	-1.03	-1.14	-1.16
C_m-C_a	X	X	2.14	X	X	C_a	-0.41	-0.48	-0.72
C_m-C_b	X	2.19	X	X	X	C_b	-0.55	-0.27	-0.10
C_a-C_b	1.33	1.41	1.41	1.37	1.35	C_c	-0.73	-0.80	-0.75
C_b-C_c	1.50	1.49	1.52	1.46	1.49	H_a	-	+0.26	+0.27
$Zr-H_a$	X	X	X	2.04	1.97				
C_m-H_a	X	X	X	1.54	?				

TAB. 9.8: Paramètres géométriques et charges atomique naturelles lors des états de transition de la première étape (distance en Å)

9.2.2 Deuxième étape, réactivité du propène sur $[FluZr(isoBut)(CH_3)]^+$

A la suite de l'insertion 1,2 du propène sur le bras m du complexe, le complexe $[FluZr(isoBut)(CH_3)]^+$ possède un groupement méthyle sur le bras n et un groupement isobutyle sur le bras m . Nous considérerons maintenant six réactions sur chaque bras (fig 9.10). Pour une meilleure lisibilité, à partir de maintenant, seules les enthalpies libres de réaction ΔG^0 et les barrières d'activations ΔG^\ddagger seront présentées.

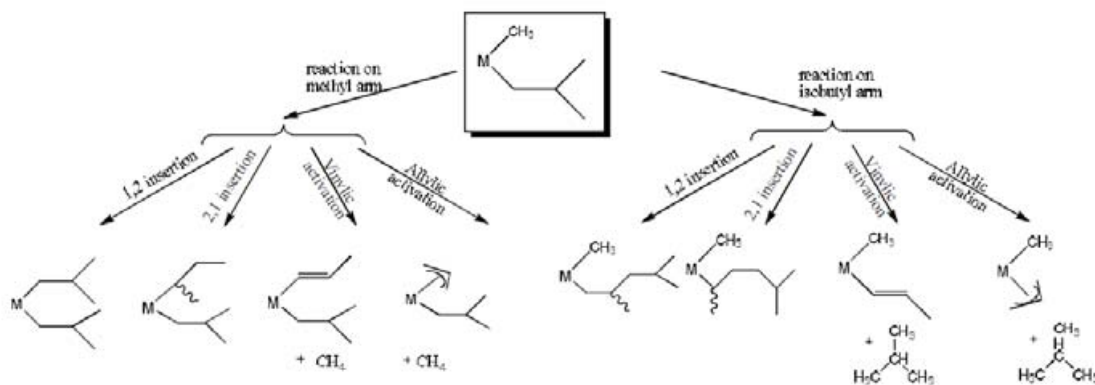


FIG. 9.10: Schéma des réactions de la première étape

Premièrement, sur le bras n (méthyle), les barrières d'activation ΔG^\ddagger (tab 9.9) sont inférieures de 2-3 kcal.mol⁻¹ par rapport à la première étape (tab 9.4) excepté pour les activations dont les barrières sont plus hautes ($\Delta act^{vin} + 3$ kcal.mol⁻¹, $\Delta act^{all} + 6$ kcal.mol⁻¹). Au niveau du bras m (isobutyle), les barrières d'activation sont plus basses pour l'insertion 2,1 alors qu'elles augmentent pour les autres réactions. Toutefois, les différences entre les insertions sont toujours inférieures au 5 kcal.mol⁻¹ nécessaires pour la discrimination des insertions. La différence entre l'activation la plus basse et l'insertion la plus basse est de 5.75 kcal.mol⁻¹, ainsi l'insertion du propène devrait avoir lieu. C'est l'insertion $ins_{1,2}^{in}$ sur le bras n qui sera la réaction la plus favorable. Nous considérerons donc pour la suite de ces travaux que le produit majoritairement formé est : [FluZr(*isoBut*)₂]⁺. Nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'une insertion 2,1 du propène sur le bras m qui conduirait au produit [FluZr(*Me*)(1,4-*dimethylpentyle*)]⁺, ainsi que l'insertion 2,1 sur le bras n qui pourrait se produire de façon minoritaire.

Réaction		ΔG^\ddagger	ΔG^0	Réaction		ΔG^\ddagger	ΔG^0
ins _{1,2} ⁱⁿ		24.68	-1.52	ins _{1,2} ⁱⁿ		31.16	-2.48
ins _{1,2} ^{out}		25.28	-1.25	ins _{1,2} ^{out}		27.94	-2.5
Bras n :	ins _{2,1} ⁱⁿ	29.08	X	Bras m :	ins _{2,1} ⁱⁿ	26.05	-3.87
	ins _{2,1} ^{out}	30.38	X		ins _{2,1} ^{out}	27.94	-3.94
	act ^{all}	36.65	X		act ^{all}	42.59	-13.73
	act ^{vin}	40.8	X		act ^{vin}	30.43	-11.32

TAB. 9.9: Energie libre de la première étape exprimée en ΔG (kcal.mol⁻¹)

Centre Zr-N-P-Flu : Les variations de géométrie (fig 9.10) sont analogues à celles de la première étape. La distance Zr-C₁ n'est pas modifiée, alors que l'hapticité du ligand passe de η^5 à η^{1-2} . Le plus petit changement d'hapticité concerne l'insertion 1,2 sur le bras n qui est la réaction la plus favorable. La diminution de l'hapticité s'effectue du côté du bras m , excepté pour l'activation allylique (fig 9.11). L'insertion 1,2 sur le bras n laisse l'ouverture s'effectuer de l'autre côté. Ainsi, le sens de l'ouverture du

ligand n'est pas contrôlé géométriquement par l'approche du propène, mais de façon électronique. Seule l'activation allylique oblige le ligand à s'ouvrir du côté de la réaction, ce qui indique un rôle stérique déstabilisant du ligand dans le ΔG^\ddagger de l'activation. Tous les produits d'insertion retrouvent une hapticité η^5 alors que pour les produits de l'activation l'hapticité reste η^{1-2} .

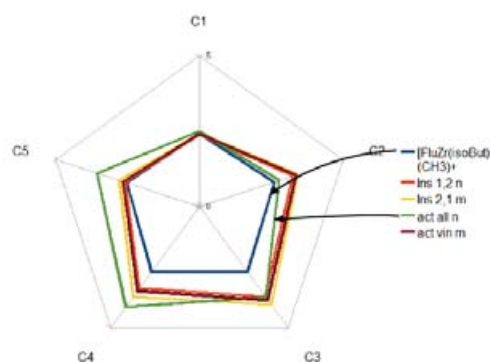


FIG. 9.11: Distance Zr-C (Å) du zirconium avec les 5 carbones centraux du ligand fluorényle dans $FluZr(isoBut)(Me)$ (réactifs : η^5) et dans les états de transition (η^{2-3}) de la 2^{ème} étape

	N-Zr	N-Zr-C ₁	N-P	P-C ₁	N-P-C ₁	ΣC_1	C ₁ -Zr	C ₂ -Zr	C ₃ -Zr	C ₄ -Zr	C ₅ -Zr
$[FluZr(isoBut)(CH_3)]^+$	2,17	69.5	1.68	1.80	97.4	355.9	2,41	2,61	2,71	2,68	2,53
$ins_{1,2}^{in}$ (bras <i>n</i>)	2.21	68.7	1.69	1.79	97.0	357.6	2.40	3.25	3.72	3.37	2.59
$ins_{2,1}^{in}$ (bras <i>m</i>)	2.19	67.8	1.68	1.79	96.1	350.4	2.43	3.44	4.05	3.72	2.78
act^{all} (bras <i>n</i>)	2.18	67.0	1.68	1.79	96.5	350.6	2.50	2.79	3.74	4.14	3.56
act^{vin} (bras <i>m</i>)	2.18	68.6	1.69	1.79	96.3	354.5	2.41	3.37	3.86	3.48	2.65

TAB. 9.10: Géométrie des états de transitions principales de l'étape 2 de la polymérisation

Au niveau des charges naturelles (tab 9.15), les variations observées sont analogues à celles de la première insertion. La charge de l'atome de zirconium diminue et les charges des atomes d'azote et de phosphore ne sont pas affectées par l'arrivée du propène. Les carbones C₂, C₃, et C₄ du fluorényle se rapprochent de la neutralité et la densité électronique du ligand se concentre sur C₁ et C₅, ce qui est conforme avec l'hapticité η^2 observée au cours de l'état de transition. Bien qu'il y ait changement d'hapticité, la charge globale du ligand est stable ($\sum \delta C_x = -1$). L'analyse au second ordre est identique à la première étape (localisation d'une liaison Zr-C₁).

	δZr	δN	δP	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5
[FluZr(<i>isoBut</i>)(CH ₃) ⁺	1.71	-1.11	2.05	-0.65	-0.08	-0.11	-0.11	-0.10
ins _{1,2} ⁱⁿ (bras <i>n</i>)	1.84	-1.13	2.04	-0.74	-0.03	-0.07	-0.03	-0.13
ins _{2,1} ⁱⁿ (bras <i>m</i>)	1.89	-1.14	2.05	-0.79	-0.04	-0.07	-0.04	-0.11
act ^{all} (bras <i>n</i>)	1.74	-1.14	2.06	-0.74	-0.10	-0.04	-0.08	-0.03
act ^{vin} (bras <i>m</i>)	1.88	-1.14	2.04	-0.76	-0.04	-0.07	-0.04	-0.13

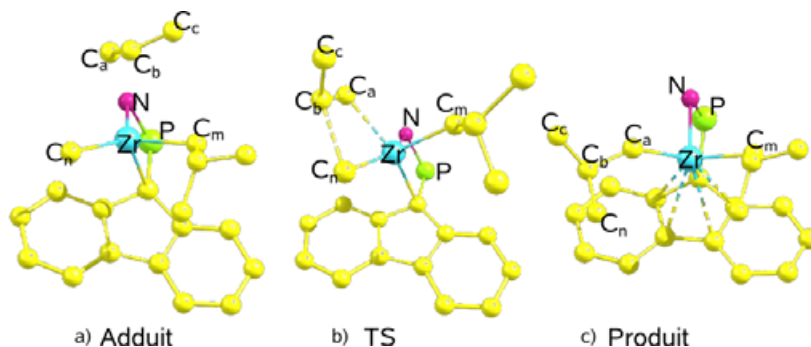
TAB. 9.11: Charges naturelles des principaux atomes des états de transition de la 2^{ème} étape

FIG. 9.12: Géométrie aux différentes étapes de l'insertion 1,2

Mécanisme d'insertion 1,2 *in* du propène sur le bras *n* dans la seconde étape :

Le propène forme un adduit π lors de son approche de la liaison Zr-C_n (9.12,a). La géométrie et la répartition des charges sont similaires à celles de l'adduit de la première étape (tab 9.12). La géométrie du propène dans l'adduit est équivalente à celle du propène libre. De même pour l'état de transition, les charges et les géométries sont très proches (fig 9.12, b). L'état de transition conduit au produit [FluZr(*isoBut*)₂]⁺ (9.12, c). Les deux isobutyles sont symétriques au niveau des charges naturelles. Au niveau géométrique, les distances entre N, P, Zr et C₁ sont très proches de celles de la première étape d'insertion. Cette similitude géométrique et électronique est en accord avec une barrière d'activation proche entre les deux étapes ($\Delta(\Delta G^\ddagger) \simeq 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Il en est de même pour les autres états de transition d'insertion sur le bras méthyle. De ces faits, nous n'observons pas d'effet stérique ou électronique de l'autre bras.

Géom	réactif	Adduit	TS	Produit	Charge	réactif	Adduit	TS	Produit
Zr-C _n	2.22	2.23	2.28	4.13	Zr	1.71	2.08	1.84	1.99
Zr-C _m	2.20	2.23	2.21	2.24	C _n		-1.31	-1.06	-0.70
Zr-C _a	X	2.73	2.34	2.17	C _m		-1.03	-0.98	-1.00
C _n -C _b	X	3.41	2.24	1.53	C _a		-0.62	-0.78	-0.96
C _a -C _b	1.33	1.35	1.40	1.53	C _b		-0.09	-0.14	-0.26
C _b -C _c	1.50	1.49	1.50	1.53	C _c		-0.75	-0.73	-0.71

TAB. 9.12: Géométrie et charges naturelles des étapes élémentaires de l'insertion 1,2 (distance en Å)

Insertion sur le bras isobutyle, inversion de la cinétique des réactions 1,2 et 2,1 : Concentrons-nous sur les réactions ayant lieu sur le bras m (isobutyle). Alors que sur un groupement méthyle, l'insertion 1,2 est plus favorable (1^{ère} et 2^{ème} étapes), nous pouvons constater que l'insertion 2,1 devient légèrement plus favorable ($-1.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que l'insertion 1,2 sur le groupement isobutyle. Cette différence est inférieure à la précision de la méthode définie pour discriminer les réactions, mais pour ces deux systèmes très analogues nous estimons que cela est significatif. Pourtant au regard de la répartition des charges, l'état de transition d'insertion 2,1 est très défavorisé électroniquement par rapport à celui de l'insertion 1,2 (fig 9.13). Cette différence peut être interprétée par des facteurs stériques. En effet, le méthyle du propène lors de l'insertion 1,2 est proche des méthyles terminaux du groupement isobutyle porté par le bras m . Certaines distances C-H et H-H entre le méthyle et l'isobutyle sont inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals. Au contraire, pour l'insertion 2,1, le groupement méthyle est opposé géométriquement au groupement isobutyle par rapport à la double liaison et il n'effectue pas d'interaction avec le substituant de l'azote. Ainsi nous pouvons donc imaginer que lors des insertions suivantes, l'insertion 2,1 sera de plus en plus stabilisée par rapport à l'insertion 1,2 à cause de la croissance de la chaîne terminale.

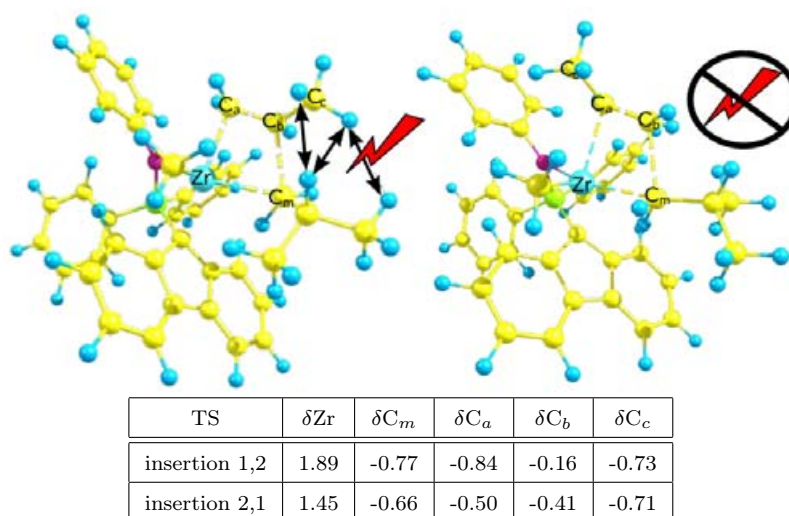


FIG. 9.13: Répartition des charges et gênes stériques des états de transition d'insertion 1,2 et 2,1 du propène

9.2.3 Troisième étape, réactivité du propène sur $[FluZr(isoBut)_2]^+$

Les deux premières étapes ont conduit à l'insertion d'une molécule de propène sur chaque bras. Afin de conclure sur la capacité de polymériser, il est nécessaire d'effectuer une troisième étape qui correspondra à une deuxième insertion du propène dans un des bras.

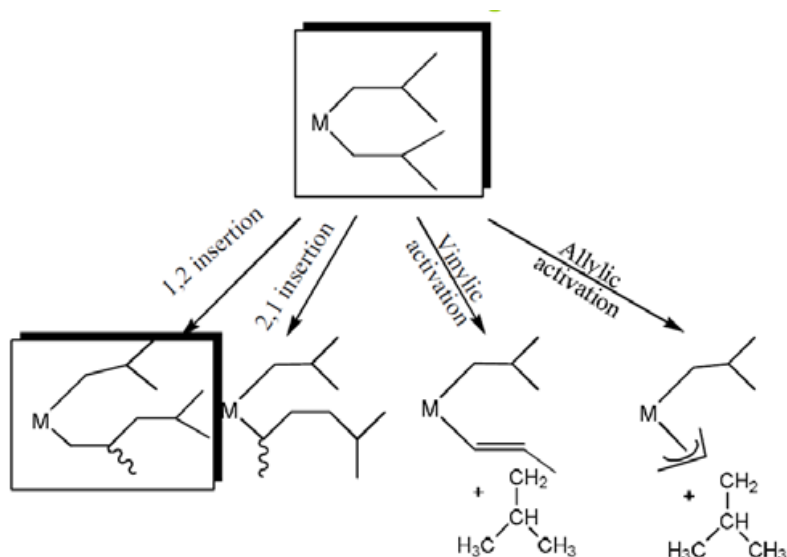


FIG. 9.14: Schéma des réactions de la troisième étape

Le complexe obtenu à l'issue de la deuxième étape est [FluZr(*isoBut*)₂]⁺. Ce complexe est quasi-symétrique. Nous étudierons la possibilité d'effectuer une deuxième insertion sur un des bras du complexes selon le schéma présenté figure 9.14. Les énergies d'activation ΔG^\ddagger et de réaction ΔG^0 sont regroupées dans le tableau 9.13. Les insertions $\text{ins}_{1,2}^{\text{out}}$ et $\text{ins}_{2,1}^{\text{in}}$ présentent la même barrière d'activation, elles sont accessibles et sont les plus favorables thermodynamiquement. Toutefois la différence entre l'activation la plus basse et l'insertion la plus basse est inférieure à 5 kcal.mol⁻¹ (4.06 kcal.mol⁻¹). De plus les réactions sont toutes exergoniques et les produits sont quasi-isoénergétiques (à l'exception du produit de l'activation allylique). Ainsi pour cette troisième étape nous ne pouvons conclure de façon définitive sur la possibilité d'une polymérisation du propène.

	ΔG^\ddagger	ΔG^0
$\text{ins}_{1,2}^{\text{in}}$	31.95	-1.72
$\text{ins}_{1,2}^{\text{out}}$	26.72	-3.12
$\text{ins}_{2,1}^{\text{in}}$	26.75	-2.79
$\text{ins}_{2,1}^{\text{out}}$	29.31	X
act^{all}	42.35	-12.31
act^{vin}	30.78	-0.02

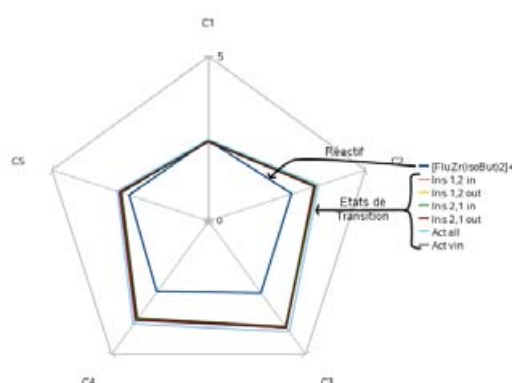
TAB. 9.13: Énergie libre de la troisième étape exprimé en ΔG (kcal.mol⁻¹)

Comme pour les étapes précédentes, le centre Zr-N-P-C₁ est très peu affecté géométriquement par l'approche du propène (tab 9.14). L'hapticité du ligand sur le zirconium diminue de η^5 à η^1 (9.15). Les produits de l'insertion et de l'activation vinylique retrouvent aussi une hapticité η^5 . L'ouverture de l'hapticité est coté bras *m*, côté où s'effectue l'approche du propène, mais nous avons vu précédemment que l'ouverture

	δZr	δN	δP	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5
$[FluZr(isoBut)_2]^+$	1.99	-1.16	2.04	-0.65	-0.09	-0.12	-0.13	-0.12
$ins_{1,2}^{in}$	1.98	-1.16	2.05	-0.78	-0.04	-0.07	-0.04	-0.11
$ins_{1,2}^{out}$	1.65	-1.13	2.05	-0.76	-0.03	-0.06	-0.04	-0.09
$ins_{2,1}^{in}$	1.81	-1.16	2.05	-0.77	-0.04	-0.07	-0.04	-0.10
$ins_{2,1}^{out}$	1.50	-1.10	2.05	-0.76	-0.03	-0.06	-0.04	-0.08
act^{all}	1.54	-1.11	2.05	-0.75	-0.03	-0.06	-0.03	-0.08
act^{vin}	1.95	-1.16	2.04	-0.78	-0.04	-0.06	-0.04	-0.11

 TAB. 9.15: Charges des principaux atomes des états de transition de la 3^{ème} étape

s'effectue toujours de ce côté. Au niveau des charges naturelles (tab 9.15) et de l'analyse au second ordre, le même comportement que les étapes précédentes est observé pour les atomes d'azote et de phosphore et de zirconium, ainsi qu'au niveau du ligand.


 FIG. 9.15: Distance Zr-C (Å) du zirconium avec les 5 carbones centraux du ligand fluorényle dans $FluZr(isoBut)_2$ (réactifs : η^5) et dans les états de transition (η^{2-3}) de la 3^{ème} étape

	N-Zr	N-Zr-C ₁	N-P	P-C ₁	N-P-C ₁	ΣC_1	C ₁ -Zr	C ₂ -Zr	C ₃ -Zr	C ₄ -Zr	C ₅ -Zr
$[FluZr(isoBut)_2]^+$	2.15	68.6	1.69	1.80	96.4	355.6	2.44	2.66	2.72	2.66	2.52
$ins_{1,2}^{in}$	2.19	67.6	1.68	1.79	96.1	351.1	2.44	3.43	4.02	3.7	2.8
$ins_{1,2}^{out}$	2.20	68.0	1.68	1.80	96.3	350.8	2.42	3.41	4.01	3.7	2.79
$ins_{2,1}^{in}$	2.21	67.8	1.68	1.80	96.4	350.4	2.43	3.43	4.02	3.71	2.81
$ins_{2,1}^{out}$	2.23	68.8	1.68	1.81	97.0	349.4	2.39	3.37	4.02	3.75	2.83
act^{all}	2.18	68.1	1.69	1.80	96.5	346.4	2.46	3.52	4.18	3.88	2.9
act^{vin}	2.17	68.8	1.69	1.80	96.5	351.3	2.42	3.41	3.99	3.66	2.76

TAB. 9.14: Géométrie des états de transition principaux de l'étape 3

Réaction d'insertion 1,2^{out} et 2,1ⁱⁿ : Dans cette troisième étape, l'insertion du propène s'effectue dans un groupement isobutyle. Les géométries de l'état de transition des insertions 1,2 et 2,1 sont illustrées figure 9.16. Comme dans la seconde étape,

la croissance de la chaîne entraîne une déstabilisation de l'insertion 1,2 du propène. Ainsi la barrière d'activation ΔG^\ddagger de l'insertion 1,2 devient isoénergétique avec celle de l'insertion 2,1, malgré une répartition des charges atomiques dans l'état de transition moins favorable pour l'insertion 2,1.

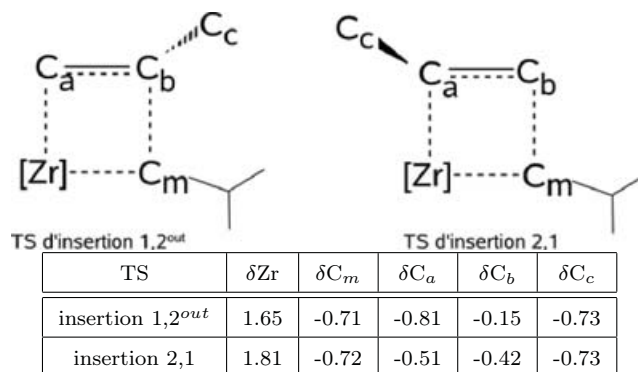


FIG. 9.16: Géométries et charges atomiques des états de transition de la 3^{ème} étape pour les insertions 1,2 et 2,1

9.2.4 Bilan

Dans les trois premières étapes, l'insertion est la réaction thermodynamiquement la plus favorable. Le profil réactionnel des 3 premières réactions d'insertion les plus favorables avec les activations les plus proches en énergie est représenté figure 9.17. En réalité, nous n'avons théoriquement exploré que deux étapes de polymérisation. La valeur fléchée est la différence entre les ΔG^\ddagger d'activation et d'insertion. Cette différence diminue à chaque pas. L'énergie de l'état de transition d'insertion est du même ordre sur les méthyles et sur les isobutyles. L'évolution de l'activation allylique sur les trois étapes est croissante (33.77 / 36.65 / 42.25 kcal.mol⁻¹), alors que l'activation vinylique est stable ($\simeq 31$ kcal.mol⁻¹). L'état de transition allylique demande beaucoup d'accessibilité du site actif, ainsi l'augmentation de l'énergie d'activation est imputable à l'augmentation de la gêne stérique engendré par les chaînes carbonées croissantes. Enfin, l'insertion du propène pourrait conduire à une croissance simultanée sur les deux bras du catalyseur. Ce catalyseur permettrait de produire au moins des oligomères.

Si nous nous projetons sur un nombre n d'étapes, nous pouvons tenter des hypothèses sur l'évolution des barrières énergétiques. La croissance du polymère engendrerait une gêne stérique de plus en plus importante, et donc l'activation allylique ne serait plus compétitive. Pour la même raison, pour quelque n , le propène s'insérerait aussi bien en position 1,2 et 2,1 pour des raisons d'interaction stériques entre le propène et la chaîne croissante. Le polypropylène serait alors atactique, et, à partir d'un moment l'insertion pourrait ne s'effectuer qu'en position 2,1 et nous obtiendrions une chaîne isotactique.

Au niveau de la géométrie, nous avons mis en évidence un phénomène de mobilité

du ligand. Le ligand fluorényle possède une haptacité η^1 dans la forme neutre du catalyseur. Après activation, l'haptacité devient η^5 . A l'approche du propène, le ligand retrouve l'haptacité η^1 permettant un accès au site actif aisé. L'interaction du centre cyclopentadiényle avec le zirconium est délocalisée sur les 5 carbones, et, lors de l'ouverture, l'interaction se localise avec la formation d'une liaison $Zr-C_1$ principalement centrée sur le carbone, mais la charge globale du ligand est invariante. Une fois l'insertion effectuée, le ligand retrouve une haptacité η^5 et le complexe possède un état électronique très proche du réactif. Après une activation allylique, le fluorényle reste en position η^{2-3} . Cela est sûrement induit stériquement par l'haptacité du substituant allylique qui mets en jeu 3 carbones dans l'interaction avec le métal. Cette mobilité originale est sûrement à l'origine de la compétitivité de l'activation. En effet, stériquement l'activation allylique nécessite durant l'état de transition la coordination de deux carbones et l'approche du troisième. L'ouverture du ligand facilite la formation de l'état de transition d'activation. Toutefois la croissance de la chaîne contrebalance cet avantage en seulement 2 étapes. Le centre du complexe $Zr-N-P-C_1$ n'est pratiquement pas affecté durant les différentes étapes de la polymérisation. Les charges naturelles de l'azote, du phosphore et du carbone C_1 ont aussi peu de variations pour les réactifs et produits. Il n'y a pas de tendance significative dans la variation de la charge du zirconium ($\delta_{Zr}=1.97, 1.71, 1.99$).

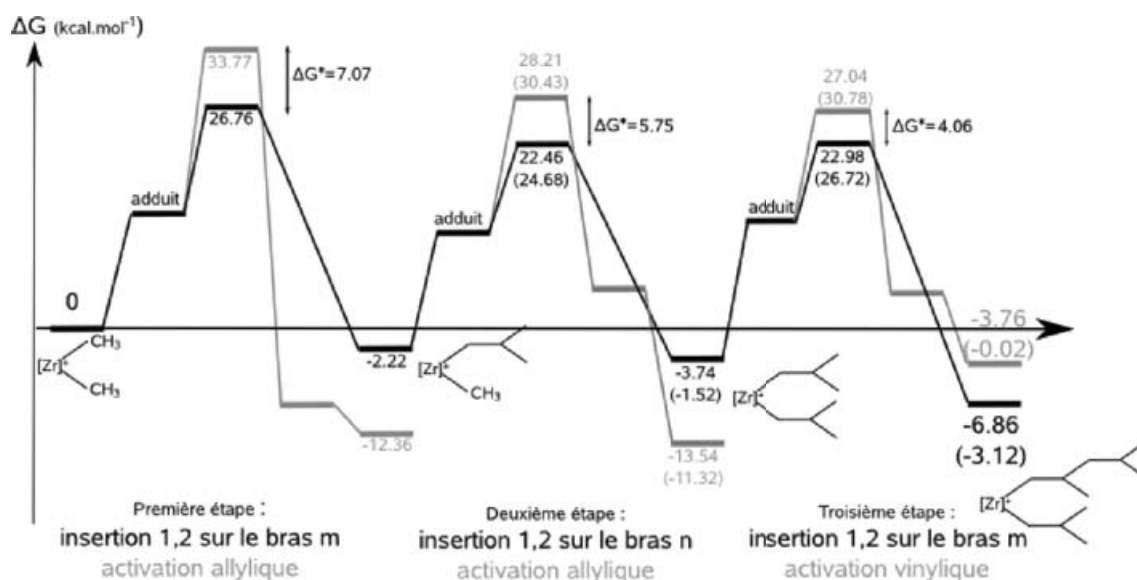
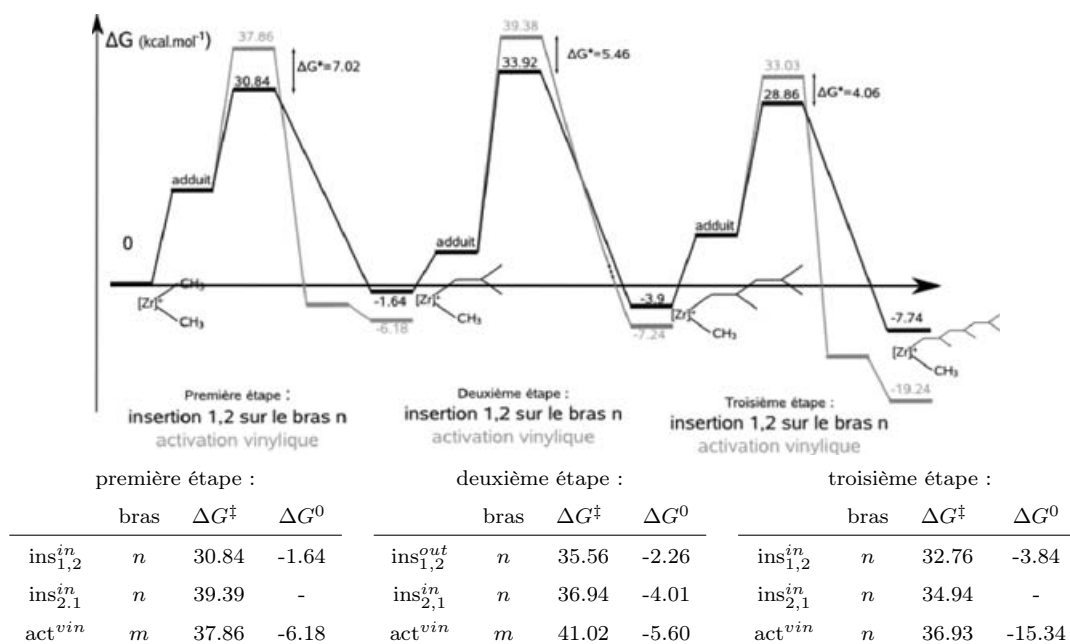


FIG. 9.17: Profil réactionnel des 3 premières étapes d'insertion, valeur des ΔG en fonction de la voie d'entrée

9.3 [IndZrMe₂]⁺, insertion du propène

Dans la section précédente, nous avons étudié la réactivité du propène sur un complexe à géométrie contrainte, [FluZrMe₂]⁺. Ce complexe possède un fluorényle qui est un ligand volumineux. Nous avons pu constater que les effets stériques ont une incidence non négligeable sur la réactivité du propène dans le complexe. Pour confirmer ou infirmer cette tendance, nous avons réalisé cette étude sur un autre complexe synthétisé par l'équipe du LHFA, le [IndZrMe₂]⁺.

Nous avons vu dans la section sur l'activation du catalyseur (sec 9.1.2) que la distance entre l'indényle et le zirconium est plus courte. De plus, l'interaction entre l'indényle et l'atome de zirconium est plus importante qu'entre le fluorényle et l'atome de zirconium. Toutefois, nous avons pu noter que l'atome de zirconium et les deux méthyles possèdent des charges naturelles équivalentes, ainsi nous nous attendons à une similitude de la réactivité. La différence entre ces deux métaux réside dans la configuration stérique du complexe [IndZrMe₂]⁺ qui très différente du complexe [FluZrMe₂]⁺.



TAB. 9.16: Résultats résumés des trois premières étapes d'insertion et d'activation les plus favorables.

Profil réactionnel des 3 premières étapes : L'étude menée sur l'indényle implique l'étude des deux bras du complexe à chaque étape car le ligand n'est pas symétrique. Ainsi 12 états de transition sont recherchés à chaque étape. A cela s'ajoute les descentes (24) et les analyses électroniques NBO. Soit, pour explorer entièrement la réactivité du propène en insertion et en activation, plus de 64 calculs sont nécessaires. Lors de l'étude sur le fluorényle, nous avons pu noter au niveau de l'insertion que le

produit obtenu est toujours compris entre -5 kcal.mol^{-1} et $+3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'état de transition étant caractéristique de ces réactions, l'observation de la fréquence négative nous permet d'être confiant sur la nature de cet état de transition. Ainsi tous les états de transition ont été calculés, et les descentes connectant à l'adduit et au produit ont été calculées pour la réaction d'insertion et d'activation la plus favorable cinétiquement. Les résultats des trois premières étapes, accompagnés du profil réactionnel sont résumés dans le tableau 9.16.

En premier lieu, l'insertion est la réaction la plus favorable à chaque étape. Cette réaction s'effectue toujours sur le bras n (le bras coté phényle du ligand voir fig 9.1). La plus favorable des insertions est toujours l'insertion 1,2 dont la barrière d'activation est à plus de 5 kcal.mol^{-1} des deux premières activations, mais cette différence diminue à chaque étape. Pour la troisième étape, cette différence est équivalente à celle rencontrée pour le complexe $[FluZrMe_2]^+$ ($4.17 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $4.06 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement). Pour la deuxième et troisième étape, l'insertion 2,1 est compétitive avec l'insertion 1,2. Comme pour le complexe $[FluZrMe_2]^+$, nous attribuons cela à la croissance de la chaîne. En se basant sur la taille du ligand en interaction avec le métal, il est contradictoire d'observer de meilleures énergies pour les barrières d'activation d'insertion en fluorényle ($\Delta G_{Me}^\ddagger = 26.76 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{isoBut}^\ddagger = 22.98 \text{ kcal.mol}^{-1}$) qu'en indényle ($\Delta G_{Me}^\ddagger = 30.84 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{isoBut}^\ddagger = 35.56 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette différence de réactivité est aussi observée pour les activations. Cette apparente contradiction peut-être imputée à la plus grande interaction du ligand et du métal (illustrée au niveau de l'haptacité des états de transition). Lors des états de transition, l'haptacité n'est jamais inférieure à η^4 (fig 9.18). Cet effet est exacerbé par le substituant de l'azote dans le complexe $[IndZrMe_2]^+$ qui est un 2,5-diisopropylphényle (DIPP). L'ajout de groupement isopropyle provoque une gêne stérique lors de l'approche du propène (fig 9.19).

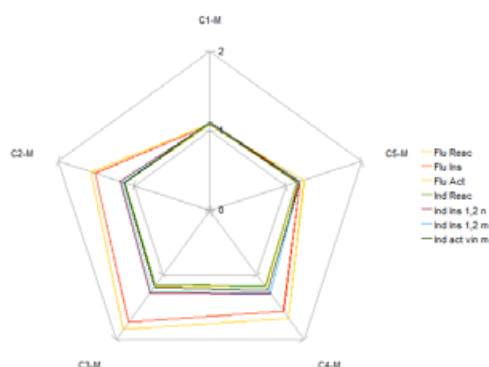


FIG. 9.18: Comparaison des distances Zr-C entre le zirconium et les 5 carbones des ligands lors de la 1^{ère} étape entre $[FluZrMe_2]^+$ et $[IndZrMe_2]^+$

D'autre part, la symétrie du ligand joue un rôle important sur la sélectivité du bras

à polymériser. En effet, dans le complexe $[\text{FluZrMe}_2]^+$, les bras n et m sont équivalents géométriquement et stériquement et ils possèdent une réactivité équivalente. En revanche, dans le complexe $[\text{IndZrMe}_2]^+$ les énergies d'insertion sur le bras n sont plus favorables que sur le bras m . Pourtant dans le complexe $[\text{IndZrMe}_2]^+$, le bras n est plus encombré stériquement (phényle du ligand indényle). Pourtant nous pourrions envisager que l'absence du phényle coté bras m engendrerait une augmentation de la taille du site actif permettant une réactivité plus accessible. Ce n'est pas le cas. Nous attribuons cette différence de réactivité au substituant des atomes de phosphore et d'azote. Plus exactement, la vacance géométrique du ligand permet une rotation d'un phényle du phosphore qui diminue la mobilité du bras m (9.19). Enfin l'orientation du groupement DIPP est aussi défavorable stériquement pour le bras m . Le phényle sur l'azote dans $[\text{FluZrMe}_2]^+$ est plus mobile que le DIPP dans $[\text{IndZrMe}_2]^+$.

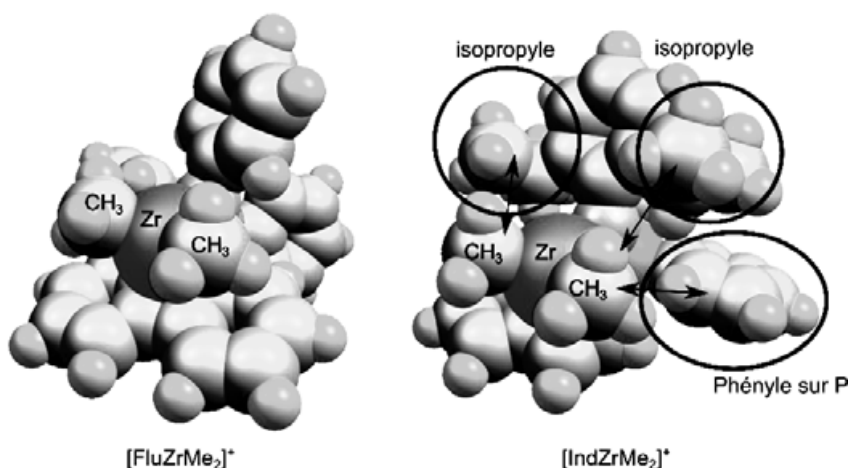


FIG. 9.19: Ligand indényle et fluorényle, illustration de la différence stérique

Evolution de $[\text{IndZrMe}_2]^+$ durant les étapes :

En fluorényle, les paramètres géométriques et électroniques du centre Zr-N-P-C₁ étaient constants le long des trois étapes. En indényle, à chaque étape la distance Zr-N s'allonge (tab 9.17). En parallèle, la charge de l'atome de zirconium diminue à chaque étape (tab 9.18). De plus, même si l'haptacité reste η^5 , la distance entre l'atome de zirconium et les carbones du ligand augmente légèrement. D'un autre côté, l'électronique du centre N-P-Ind reste constante.

	N-Zr	$N\widehat{Zr}C_1$	N-P	P-C ₁	$N\widehat{PC}_1$	ΣC_1	C ₁ -Zr	C ₂ -Zr	C ₃ -Zr	C ₄ -Zr	C ₅ -Zr	Zr-C _n	Zr-C _m
[Zr]Me ₂	2.16	69.1	1.70	1.81	96.8	353.2	2.45	2.52	2.58	2.65	2.56	2.21	2.22
ins _{1,2} ⁱⁿ bras <i>n</i>	2.23	67.3	1.69	1.79	97.2	356.9	2.47	2.65	2.86	2.90	2.62	2.33	2.24
[Zr](<i>i</i> But)(Me)	2.17	68.8	1.70	1.81	96.9	353.3	2.45	2.53	2.59	2.66	2.56	2.20	2.22
ins _{1,2} ^{out} bras <i>n</i>	2.25	67.2	1.69	1.79	97.2	358.9	2.45	2.76	3.07	3.04	2.63	2.33	2.23
[Zr]R ₁ (Me)	2.17	68.6	1.70	1.81	86.9	353.2	2.47	2.54	2.60	2.68	2.58	2.23	2.17
ins _{1,2} ⁱⁿ bras <i>n</i>	2.24	67.3	1.69	1.79	97.6	358.2	2.47	2.70	2.98	3.02	2.68	2.24	2.30
[Zr]R ₂ (Me)	2.24	67.3	1.69	1.79	97.6	358.2	2.47	2.70	2.98	3.02	2.68	2.30	2.24

$R_1 = (2,4\text{-Me})C_5H_9$, $R_2 = (2,4,6\text{-CH}_3)C_7H_{12}$

TAB. 9.17: Géométrie du catalyseur indényle, du réactif et à chaque TS

	δZr	δN	δP	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5	δC_n	δC_m
[InZr(CH ₃) ₂] ⁺	1.93	-1.15	2.03	-0.61	-0.28	-0.33	-0.12	-0.13	-1.26	-1.26
ins _{1,2} ⁱⁿ	1.72	-1.12	2.04	-0.63	-0.27	-0.29	-0.09	-0.15	-1.06	-1.21
[InZr(<i>iso</i> But)(CH ₃)] ⁺	1.66	-1.11	2.04	-0.59	-0.27	-0.34	-0.11	-0.12	-0.93	-1.23
ins _{1,2} ^{out}	1.44	-1.08	2.05	-0.65	-0.25	-0.27	-0.07	-0.14	-0.77	-0.20
[InZr((2,4CH ₃)C ₅ H ₉)(CH ₃)] ⁺	1.56	-1.11	2.04	-0.59	-0.26	-0.32	-0.11	-0.12	-0.87	-1.20
ins _{1,2} ⁱⁿ	1.33	-1.07	2.05	-0.63	-0.25	-0.27	-0.07	-0.13	-0.71	-1.17
[InZr((2,4,6CH ₃)C ₇ H ₁₂)(CH ₃)] ⁺	1.74	-1.13	2.04	-0.60	-0.27	-0.32	-0.11	-0.13	-0.96	-1.25

TAB. 9.18: Charges naturelles des atomes de chaque réactif et état de transition du chemin d'insertion

9.4 Conclusion

Les catalyseurs étudiés dans ce chapitre n'ont pas été obtenus expérimentalement car aucune voie de cationisation efficace n'a été trouvée actuellement. Toutefois, les complexes modèles sont en bon accord géométrique avec les complexes expérimentaux, en particulier ils reproduisent bien la faible haptacité η^{1-2} particulière de ces complexes. Ainsi, nous avons pu mener une étude théorique prédictive. La cationisation des complexes entraîne une augmentation de l'haptacité du ligand sur le zirconium (η^5) aussi bien avec le ligand fluorényle qu'indényle. De plus, l'interaction ligand-métal est plus forte pour le ligand indényle. La différence entre la meilleure insertion et la meilleure activation est équivalente pour les deux complexes ; elle est de 7 kcal.mol⁻¹ lors de la première étape, et d'environ 5.5 kcal.mol⁻¹ pour la seconde. L'insertion 1,2 est la plus favorable, mais l'insertion 2,1 est de plus en plus compétitive à chaque étape. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la tacticité du polymère attendue. Bien que l'insertion 1,2 soit favorable d'un point de vue électronique, la barrière d'activation est augmentée par des interactions stériques avec la chaîne croissante qui ne sont pas présentes dans l'insertion 2,1. Sur le complexe avec un fluorényle, l'insertion s'effectue alternativement sur chaque bras, alors que pour le complexe indényle, l'insertion s'effectue toujours sur le bras *n*. Parallèlement, la mobilité du fluorényle est plus grande que pour l'indényle.

L'hapticité du fluorényle est de η^5 dans les réactifs, et le ligand se décoordonne η^1 lors de l'approche d'un propène et de sa réactivité sur la liaison Zr-C. Le long du chemin réactionnel, l'hapticité du ligand indényle ne diminue pas en dessous de η^4 . La meilleure réactivité du complexe avec un ligand fluorényle est attribuée aux différences stériques engendrées par les ligands qui sont de deux ordres. Premièrement, l'interaction plus forte entre l'indényle et le métal fait que l'hapticité de l'indényle varie peu lors des différentes réactions. Deuxièmement, le substituant de l'azote est plus encombré stériquement dans le complexe en fluorényle; ceci combiné à la rotation des phényles du phosphore sont deux facteurs stériques importants absents du complexe fluorényle.

Ainsi, les complexes de zirconium avec un ligand indényle ou fluorényle peuvent au moins oligomériser le propène. Une meilleure activité est prévue avec le complexe $[\text{FluZrMe}_2]^+$ principalement pour des raisons stériques. Pour confirmer l'importance de ces effets, une étude similaire pourrait être réalisée sur le complexe $[\text{IndZrMe}_2]^+$ avec un substituant phényle sur l'azote, ou encore modifier le ligand pendant par un dérivé cyclopentadiényle plus et/ou moins encombré.

Chapitre 10

Variation du centre métallique, différence de réactivité

Actuellement, la cationisation du complexe de zirconium n'est pas accessible expérimentalement, donc nous avons voulu explorer la possibilité de substituer le zirconium par d'autres métaux qui formeraient un catalyseur d⁰ neutre activé *de facto*. Ce catalyseur ne nécessiterait pas de cocatalyseur pour l'activation. Pour cela nous avons exploré la possibilité de polymériser le propène avec l'yttrium qui est du groupe précédent le zirconium. De plus, certains ansa-métallocènes de lanthanide montrent une bonne activité dans la polymérisation. Nous nous sommes alors interrogés sur la possibilité d'utiliser des éléments f (La, Eu). De plus, ces métaux sont plus ioniques et présentent un rayon covalent plus important que l'atome de zirconium, nous nous attendons donc à une réactivité différente, tant au niveau stérique qu'électronique.

Ensuite, nous avons exploré la possibilité de polymériser le propène avec le complexe IndLaMe₂. Cette étude est motivée par deux raisons : l'activation est plus défavorisée stériquement dans le complexe IndZr, mais les barrières d'insertion sont plus hautes ; le complexe FluLaMe₂ présente les plus basses barrières d'activation mais aussi la plus grande compétitivité de l'activation par rapport à l'insertion.

Enfin, nous avons voulu explorer la réactivité de l'éthylène et la comparer à celle du propène. En effet, à notre connaissance, seul un complexe présente la particularité d'avoir une meilleure activité en polymérisation du propène qu'en éthylène.

10.1 Comparaison du catalyseur FluMMe₂ (M=Y, Eu, La) et FluZrMe₂⁺

Au niveau des paramètres géométriques (tab 10.1), deux variations sont observées. L'haptacité η^5 du ligand fluorényle sur le centre métallique est conservée, mais encore la distance entre le ligand et le métal augmente dans la série : Zr < Y < Eu < La. Nous

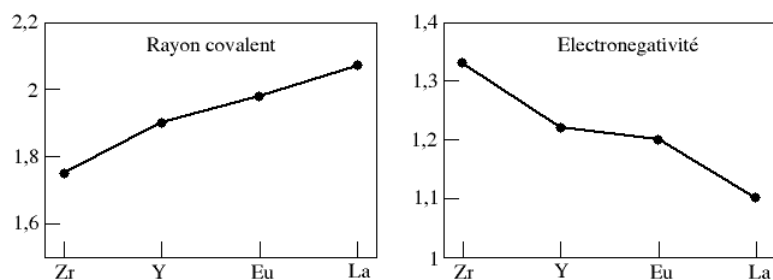


FIG. 10.1: Rayon covalent et électronégativité de Pauling

pouvons remarquer que cette série correspond au classement des métaux selon leur rayon covalent croissant (fig 10.1). De même, la distance entre l'atome d'azote et le métal augmente selon cette série. Parallèlement, la pyramidalisation du carbone C_1 augmente dans cette série. Par contre le centre phosphazène, N-P-Flu, est invariant.

	N-M	N-M- C_1	N-P	P- C_1	N-P- C_1	ΣC_1	C_1 -M	C_2 -M	C_3 -M	C_4 -M	C_5 -M	M- C_n	M- C_m
[FluZrMe ₂] ⁺	2.15	69.2	1.68	1.80	96.6	355.1	2.42	2.52	2.64	2.66	2.61	2.22	2.22
[FluYMe ₂]	2.38	64.5	1.66	1.78	102.5	356.3	2.64	2.72	2.91	2.98	2.85	2.37	2.37
[FluEuMe ₂]	2.45	62.3	1.66	1.78	103.3	356.5	2.75	2.80	2.99	3.07	2.96	2.43	2.44
[FluLaMe ₂]	2.56	59.7	1.66	1.78	103.8	357.2	2.86	2.91	3.10	3.18	3.07	2.53	2.53

TAB. 10.1: Comparaison géométrique du complexe activé avec différents métaux.

Au niveau électronique, les charges naturelles de l'atome de phosphore et des atomes C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_5 sont très proches pour tous les métaux, alors que les charges du métal, de l'atome d'azote et du carbone C_1 augmentent globalement selon la série $Zr < Y < Eu < La$. En parallèle, la polarisation des liaisons M- $C_{methylene}$ est croissante selon la même série. Nous pouvons mettre en relation la série des variations selon $Zr < Y < Eu < La$ en rapport avec l'électronégativité de Pauling intrinsèque des atomes métalliques (fig 10.1).

Nous pouvons retrouver ce classement lors de l'analyse au second ordre. Ainsi, l'interaction entre les doublets de l'azote et le métal augmente dans cette série (LPN \rightarrow LP*M : M=Zr > 80 kcal.mol⁻¹, M=Y 50 kcal.mol⁻¹, M=Eu 35 kcal.mol⁻¹, M=La 15 kcal.mol⁻¹). L'interaction de la liaison N-P devient faible pour M=Y (20 kcal.mol⁻¹) et n'existe plus pour les lanthanides. Ceci explique l'augmentation de la charge de l'azote δN . L'interaction entre le ligand et l'yttrium est légèrement inférieure à l'interaction avec le zirconium. En Europium, cette interaction est deux fois moins importante qu'en zirconium, et l'interaction du ligand avec le lanthane est négligeable.

10.2 Flu(P(Ph₂))N(Ph)MMe₂ (M=Y,La,Eu), comparaison de la réactivité vis-à-vis du propène

	δM	δN	δP	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5	δC_n	δC_m
[FluZrMe ₂] ⁺	1.97	-1.14	2.04	-0.64	-0.11	-0.13	-0.13	-0.09	-1.27	-1.26
[FluYMe ₂]	1.82	-1.17	2.02	-0.69	-0.11	-0.12	-0.11	-0.08	-1.37	-1.37
[FluLaMe ₂]	2.51	-1.25	2.01	-0.72	-0.12	-0.14	-0.13	-0.09	-1.49	-1.49
[FluEuMe ₂]	2.04	-1.20	2.02	-0.70	-0.11	-0.13	-0.12	-0.08	-1.40	-1.41

TAB. 10.2: Comparaison des charges naturelles du complexe activé avec différents métaux.

Pour conclure cette analyse des complexes, nous pouvons noter un classement des métaux selon leurs interactions avec le ligand bifonctionnel. Le zirconium présente la plus grande interaction avec le ligand, puis le complexe d'yttrium présente des interactions légèrement plus faibles, l'euporium possède deux fois moins d'interaction avec le ligand que le zirconium, et enfin le lanthane, très ionique, ne présente presque pas d'échanges électroniques avec le ligand. La polarisation de la liaison métal-méthyle (C_n, C_m) suit l'ordre inverse : elle est croissante avec les métaux $Zr < Y < Eu < La$. Or une bonne polarisation induit une bonne répartition des charges dans les états de transition, et donc des barrières d'activation plus faibles. Toutefois, pour les systèmes en lanthanides, l'activation allylique est très souvent compétitive avec l'insertion des α -oléfines[160]. Mais nous espérons que l'utilisation du ligand phosphazène va permettre de relever les différences entre les barrières d'activation grâce à l'encombrement stérique généré par le ligand que nous avons mis en lumière dans le chapitre précédent.

10.2 Flu(P(Ph₂))N(Ph)MMe₂ (M=Y,La,Eu), comparaison de la réactivité vis-à-vis du propène

Comme pour le complexe [Flu(P(Ph₂))N(Ph)MMe₂]⁺, la réactivité du propène avec le complexe a été simulée en calculant les états de transition d'insertion 1,2 et 2,1 et les activations vinyliques et allyliques. Nous nous concentrerons tout d'abord sur la première étape pour tous les métaux puis sur le profil réactionnel des trois premières étapes.

10.2.1 Première étape

10.2.1.1 Profil réactionnel

Les complexes présentant une quasi-symétrie, nous considérerons les réactions possibles du propène seulement sur le bras m . Les énergies libres caractéristiques des réactions envisagées sont regroupées dans le tableau 10.3. Les complexes neutres ont une énergie d'activation pour l'insertion 1,2 du propène (24-25 kcal.mol⁻¹) proche du complexe de zirconium cationique (26.76 kcal.mol⁻¹). Toutefois, la différence entre l'activa-

tion la plus favorable et l'insertion la plus favorable est inférieure à 5 kcal.mol⁻¹ pour les trois complexes neutres. De surcroît, cette différence est inférieure à 2 kcal/mol⁻¹ pour les deux lanthanides. ΔG^0 est très exergonique pour les activations alors que les réactions d'insertion sont presque athermiques (ΔG^0 proche de zero). Donc les réactions sont proches cinétiquement, et les activations sont thermodynamiquement favorables. Par conséquent, avec les atomes d'yttrium, de lanthane et d'euporium comme centres métalliques l'insertion de la double liaison du propène est en compétition avec l'activation d'une liaison C-H du propène. La polymérisation efficace du propène par ces complexes est peu probable. Enfin, lors de la première étape, la différence entre l'insertion 1,2 et 2,1 est pour tous les métaux inférieure à 4 kcal.mol⁻¹.

	Zr		Y		La		Eu	
	ΔG^\ddagger	ΔG^0	ΔG^\ddagger	ΔG^0	ΔG^\ddagger	ΔG^0	ΔG^\ddagger	ΔG^0
ins _{1,2}	26.76	-2.22	23.92	-2.96	24.8*	-3.09	24.98*	-3.21
ins _{2,1}	29.98	0.06	27.71	-0.28	27.12	-0.22	27.71	X
act _{all}	33.77	-12.36	27.54	-14.53	26.16	-16.73	26.89	-14.83
act _{vin}	34.42	-6.72	28.58	X	28.55	-16.17	28.64	X
Δ^*	7.01		3.62		1.36		1.91	

*=out

TAB. 10.3: Principales énergies libres des états de transition des réactions d'insertion et d'activation (en kcal.mol⁻¹)

10.2.1.2 Centre M-N-P-Flu

Comme pour le complexe cationique, les distances et les angles (tab (10.4)) du centre M-N-P-C₁ ne sont pas affectés lors des états de transitions. Les principales différences sont visibles au niveau des hapticités du ligand fluorényle (fig 10.2). Comme pour le complexe cationique de zirconium, le fluorényle du complexe d'yttrium se décoordonne et devient η^2 . Les fluorényles des complexes d'éléments *f* deviennent aussi η^2 lors des activations, mais reste η^5 lors des insertions. Les variations de charge de l'azote et du phosphore durant les états de transition (tab 10.5) sont invariantes ($\Delta < 0.05$), et les variations des cinq carbones centraux du ligand fluorényle sont analogues pour les complexes d'yttrium et de zirconium. Enfin, les charges sont quasi-invariantes lors de l'insertion du propène dans les complexes de lanthanide alors que les réactions d'activation entraînent une modification faible des charges du ligand.

10.2 Flu(P(Ph₂))N(Ph)MMe₂ (M=Y,La,Eu), comparaison de la réactivité vis-à-vis du propène

		N-M	N-M-C ₁	N-P	P-C ₁	N-P-C ₁	ΣC ₁	C ₁ -M	C ₂ -M	C ₃ -M	C ₄ -M	C ₅ -M
Zr	Reac	2.15	69.2	1.68	1.80	96.6	355.1	2.42	2.52	2.64	2.66	2.61
	Ins	2,19	68.1	1.68	1.79	96.3	354.3	2,42	3,38	3,88	3,51	2,67
	Act	2,19	66.8	1.69	1.79	95.1	348.1	2,45	3,51	4,13	3,76	2,78
Y	Reac	2.38	64.5	1.66	1.78	102.5	356.3	2.64	2.72	2.91	2.98	2.85
	Ins	2.40	63.8	1.66	1.78	102.7	355.4	2.67	3.59	4.12	3.73	2.86
	Act	2.37	62.6	1.67	1.78	101.1	352.7	2.71	2.93	3.89	4.30	3.72
La	Reac	2.56	59.7	1.66	1.78	103.8	357.2	2.86	2.91	3.10	3.18	3.07
	Ins	2.64	59.1	1.65	1.78	103.7	359.3	2.82	3.08	3.34	3.30	2.99
	Act	2.56	58.1	1.66	1.77	103.2	355.3	2.94	3.90	4.37	3.90	3.02
Eu	Reac	2.45	62.3	1.66	1.78	103.3	356.5	2.75	2.80	2.99	3.07	2.96
	Ins	2.53	61.4	1.66	1.77	103.0	359.8	2.72	3.09	3.41	3.30	2.90
	Act	2.44	60.4	1.66	1.78	101.5	354.0	2.81	3.02	3.94	4.33	3.77

TAB. 10.4: Paramètre géométrique des réactifs et des états de transition pour le complexe avec les différents métaux (distance en Å et angle en °)

		δM	δN	δP	δC ₁	δC ₂	δC ₃	δC ₄	δC ₅	δC _n	δC _m
Zr	Réac	1.97	-1.14	2.04	-0.64	-0.11	-0.13	-0.13	-0.09	-1.27	-1.26
	Ins	1,82	-1,14	2,05	-0,76	-0,04	-0,07	-0,04	-0,12	-1.24	-1.05
	Act	1,71	-1,14	2,04	-0,73	-0,09	-0,03	-0,07	-0,02	-1.24	-1.14
Y	Réac	1.82	-1.17	2.02	-0.69	-0.11	-0.12	-0.11	-0.08	-1.37	-1.37
	Ins	1.64	-1.15	2.03	-0.76	-0.02	-0.07	-0.06	-0.09	-1.34	-1.11
	Act	1.57	-1.18	2.04	-0.75	-0.07	-0.05	-0.07	-0.02	-1.34	-1.20
La	Réac	2.51	-1.25	2.01	-0.72	-0.12	-0.14	-0.13	-0.09	-1.49	-1.49
	Ins	2.48	-1.23	2.01	-0.75	-0.09	-0.11	-0.11	-0.11	-1.45	-1.19
	Act	2.49	-1.27	2.01	-0.78	-0.03	-0.08	-0.11	-0.06	-1.46	-1.30
Eu	Réac	2.04	-1.20	2.02	-0.70	-0.11	-0.13	-0.12	-0.08	-1.40	-1.41
	Ins	1.85	-1.16	2.02	-0.74	-0.07	-0.09	-0.08	-0.10	-1.36	-1.11
	Act	1.85	-1.21	2.04	-0.76	-0.07	-0.05	-0.07	-0.02	-1.37	-1.23

TAB. 10.5: Charge atomique naturelle du réactif et des états de transition d'insertion et d'activation les plus favorables

La charge de l'yttrium diminue lors de l'approche du propène dans les mêmes proportions que pour le zirconium. La charge est plus affectée lors de l'activation allylique. La charge de l'euprium diminue aussi, mais il n'y a pas de différence entre activation et insertion. Toutefois cette variation de charge est du même ordre que lors de l'insertion avec l'yttrium. Enfin, la charge du lanthane est invariante lors des états de transition. Ainsi le complexe neutre d'yttrium se comporte comme le complexe cationique de zirconium. L'approche du propène n'entraîne que la décoordination du ligand fluorényle vers η^2 , ce qui se traduit par un renforcement de l'interaction Zr-C₁ qui résulte en la formation d'une liaison. Pour les complexes de lanthanides, les géométries et les charges du complexe ne sont quasiment pas affectées par l'approche du propène. Il en est de même pour les interactions au second ordre. L'ouverture du ligand lors de l'activation

est accompagnée d'un faible changement de charge, ce qui présage d'un effet essentiellement stérique dû à l'adduit par les trois carbones du propène lors de l'activation allylique.

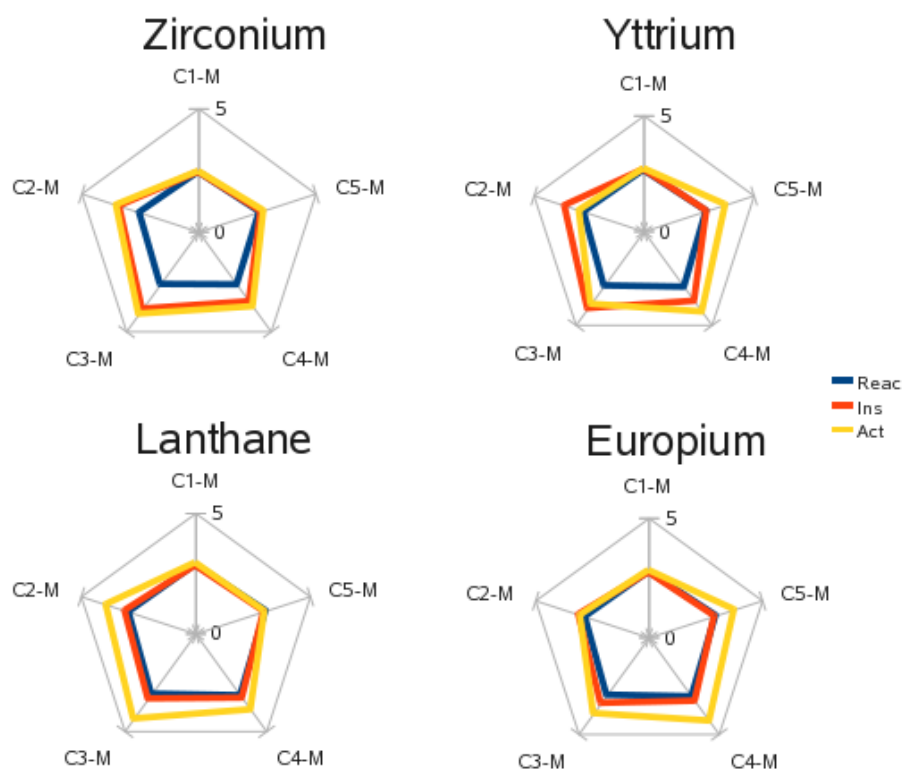


FIG. 10.2: Hapticité dans le réactif et les états de transition d'insertion et d'activation les plus favorables pour les différents métaux représenté par les distances Zr-C (Å) du zirconium avec les 5 carbones centraux du ligand fluorényle

10.2.1.3 Comparaison des états de transition

Tout d'abord, examinons les différences lors de la réaction d'insertion 1,2. Au niveau électronique, la répartition des charges est favorable pour le processus de métathèse pour tous les métaux (fig 10.3). La charge de l'atome d'yttrium est inférieure à celle de l'atome de zirconium. Pourtant l'énergie ΔG^\ddagger dans le complexe d'yttrium est plus favorable que dans le complexe de zirconium. Cette contradiction s'explique par l'interaction au second ordre qui indique une meilleure stabilisation de la double liaison du propène par l'yttrium qui est plus ionique. L'analyse au second ordre localise une liaison Y-C₁, mais cette liaison est délocalisée sur le ligand (BDY-C₁→Flu >80 kcal.mol⁻¹). La liaison M-C_m est toujours présente et elle est en interaction avec la double liaison du propène (donation de 60 kcal.mol⁻¹). En contrepartie, il y a une donation supérieure à 80 kcal.mol⁻¹ du propène vers les orbitales atomiques virtuelles de l'atome d'yttrium. La géométrie de l'état de transition est intermédiaire entre l'adduit et le produit, elle est très similaire à celle du complexe de zirconium.

10.2 Flu(P(Ph₂))N(Ph)MMe₂ (M=Y,La,Eu), comparaison de la réactivité vis-à-vis du propène

Les complexes en europium et en lanthane présentent une barrière d'activation équivalente à celle de l'yttrium. Les analyses au second ordre pour les lanthanes sont difficilement interprétables à cause du caractère très ionique des éléments *f* et de la faible interaction des deux métaux avec le ligand. Nous pouvons toutefois observer que l'état de transition est tardif pour le lanthane. L'analyse au second ordre révèle la formation d'une liaison C_m-C_b et le passage de la double liaison du propène à une simple liaison. L'interaction entre C_b et le lanthane est inférieure à 20 kcal.mol⁻¹. Dans le complexe d'euporium, l'analyse au second ordre localise toujours la double liaison du propène et la simple liaison Eu-C_m. Cette dernière est en interaction de 71 kcal.mol⁻¹ avec la double liaison du propène. En contrepartie, la double liaison du propène et l'euporium ont une interaction de 70 kcal.mol⁻¹. En parallèle, aussi bien pour l'euporium que pour le lanthane, l'interaction des atomes d'azote et de phosphore avec le métal est pratiquement cinq fois plus important que dans le réactif.

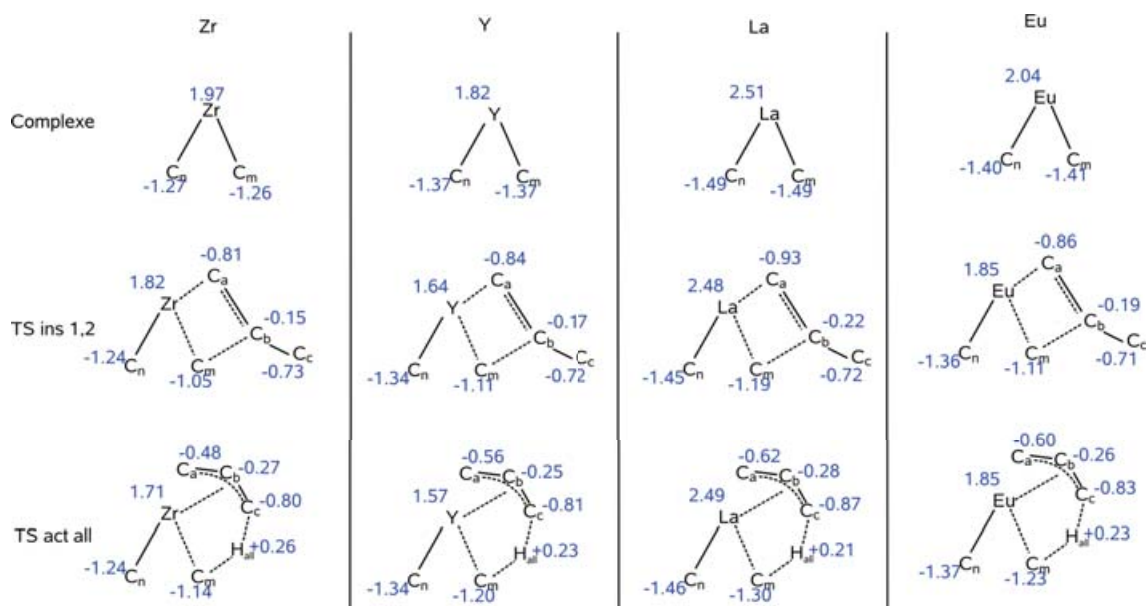
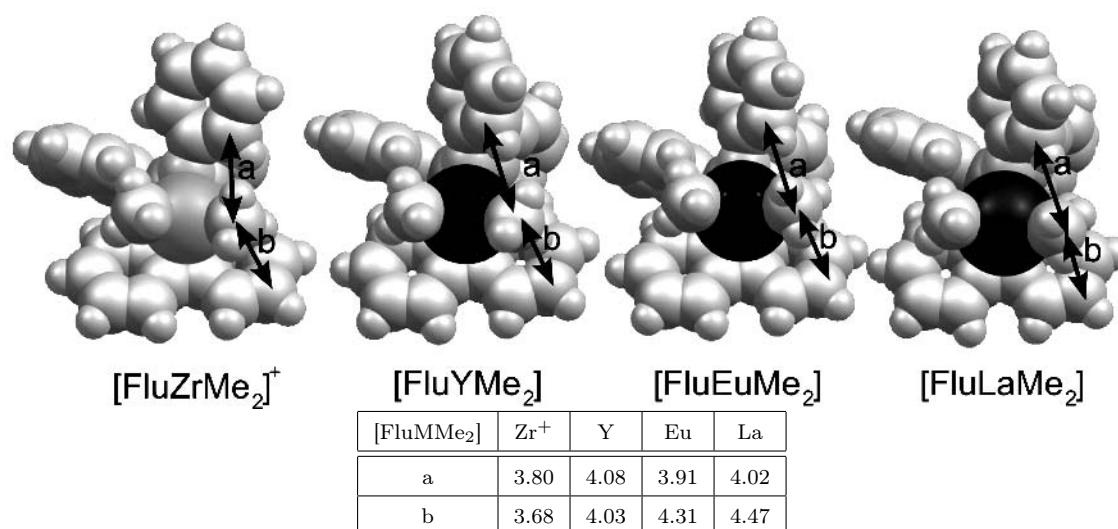


FIG. 10.3: Répartition des charges atomique naturelle dans le complexe avant et pendant les 2 états de transition pour les différents métaux

Au niveau des états de transition des activations allyliques, la répartition des charges est plus favorable pour le complexe de lanthane, suivi de celui d'euporium, puis de zirconium. Malgré la plus mauvaise répartition des charges, la barrière pour le complexe d'yttrium est meilleure que celle du complexe de zirconium. Nous attribuons cela à la différence stérique engendrée par le rayon des atomes métalliques. En effet, l'augmentation du rayon métallique permet une approche du propène plus aisée (fig 10.4).



a et b distance en Å entre le carbone du méthyle et deux carbones du ligand

FIG. 10.4: Illustration “spacefill” des quatre complexes

10.2.2 Deuxième étape et Troisième étape

Les deux étapes suivantes ne sont présentées que d’un point de vue énergétique.

10.2.2.1 Deuxième étape

Nous avons considéré que l’insertion 1,2 sur le bras *m* a été effectuée lors de la première étape, même si la faible différence ($< 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) entre les barrières d’activation et d’insertion ne nous permet pas de conclure. Nous considérons alors les insertions et les activations sur le produit de la première étape avec un méthyle sur le bras *n* et un isobutyle sur le bras *m*.

Synthèse des données énergétiques :

Pour les quatre métaux, l’insertion est plus favorable que l’activation. Pour les complexes d’yttrium et de lanthane, les réactions d’insertion du propène sont les plus favorables sur le bras *m* (isobutyle). Pour le complexe d’euprium, l’insertion la plus favorable est sur le bras *n* (méthyle). Toutefois, les insertions sur les deux bras sont isoénergétiques. Nous pouvons donc considérer que lors de cette étape, nous aurons la possibilité d’insérer un deuxième monomère dans la chaîne en croissance, ce qui correspond à la deuxième “vraie” étape de la polymérisation.

Les réactions d’activations les plus favorables sont toutes sur le bras *m*. Cependant, la différence entre l’activation et l’insertion les plus favorables (Δ^*), est inférieure à 5 kcal.mol^{-1} (tab 10.6). Ainsi l’activation d’une liaison C-H du propène est compétitive avec l’insertion de la double liaison du propène. Comme pour la première étape, les énergies des états de transition d’activation de liaison C-H du propène sont échelonnées. Cette énergie est croissante du lanthane, vers l’euprium, puis vers l’yttrium et est la

10.2 Flu(P(Ph₂))N(Ph)MMe₂ (M=Y,La,Eu), comparaison de la réactivité vis-à-vis du propène

plus importante pour le zirconium. Ce comportement est identique à la première étape et nous lui attribuons les mêmes causes.

	Zr			Y			La			Eu		
		ΔG^\ddagger	ΔG^0		ΔG^\ddagger	ΔG^0		ΔG^\ddagger	ΔG^0		ΔG^\ddagger	ΔG^0
ins ⁿ	1,2	24.68	-1.52	1,2 ^{out}	24.47	0.01	1,2	24.3	-3.5	1,2 ^{out}	24.72	-0.28
ins ^m	2,1	26.05	-3.87	1,2 ^{out}	24.17	-5.6	1,2 ^{out}	27.2	-1.74	1,2 ^{out}	24.92	-6.11
act _n	<i>all</i>	36.65	-	<i>all</i>	29.75	-	<i>all</i>	27.77	-9.41	<i>all</i>	28.59	-
act _m	<i>vin</i>	30.43	-11.32	<i>vin</i>	27.37	-8.21	<i>vin</i>	25.79	-9.41	<i>all</i>	26.76	-18.16
Δ^*		5.75			3.2			1.49			2.04	

TAB. 10.6: Principales énergies libres des états de transition des réactions d'insertion et d'activation de la 2^{ème} étape (en kcal.mol⁻¹)

10.2.2.2 Troisième étape

	Zr		Eu			Y		La			
		ΔG^\ddagger	ΔG^0		ΔG^\ddagger	ΔG^0		ΔG^\ddagger	ΔG^0		
1,2 ^{out}	26.72	-3.12	2,1	27.14	-2.77	1,2 ^{out}	26.31	-0.44	1,2 _n	25.84	-6.58
<i>vin</i>	30.78	-0.02	<i>all</i>	28.44	-18.65	1,2 ^{out}	28.51	-	1,2 _m	30	-
Δ^*	4.06		Δ^*	1.3		<i>all</i> _n	30.32	-	<i>vin</i> _n	27.42	-7.63
						<i>vin</i> _m	27.84	-8.65	<i>vin</i> _m	36.86	-
						Δ^*	1.53		Δ^*	1.58	

TAB. 10.7: Principales énergies libres des réactions d'insertion et d'activation 3^{ème} (en kcal.mol⁻¹)

Nous avons effectué la troisième étape hypothétique. Pour l'euporium et le zirconium, cette étape correspond alors à la “vraie” deuxième étape de la polymérisation (possibilité d'insertion d'un deuxième monomère). Pour les complexes en yttrium et en lanthane, cette étape peut conduire à l'insertion d'un troisième monomère sur le bras *m*, ou au démarrage de la polymérisation sur le bras *n*.

Les énergies des barrières d'activations sont proches des deux précédentes étapes (tab 10.7). Les activations sont encore plus compétitives, avec une différence entre les plus favorables activation et insertion inférieure à 2 kcal.mol⁻¹. Nous pouvons considérer que l'insertion du propène et l'activation d'une liaison C-H sont isoénergétiques pour les complexes d'euporium, d'yttrium et de lanthane. Concernant le lanthane et l'yttrium, la troisième étape est plus favorable à l'insertion d'un premier monomère sur le bras *n* qu'à la croissance de la chaîne sur le bras *m*.

10.2.3 Bilan et Conclusion

Le bilan énergétique des trois premières étapes d'insertions pour les quatre métaux est représenté dans un profil réactionnel dans la figure 10.5. Dans les profils, les énergies des états de transitions sont accompagnées de la valeurs ΔG^* (différence entre activation et insertion les plus favorables). Comme nous avons vu dans les paragraphes précédents, cette valeur indique que le catalyseur avec l'yttrium, l'euporium et le lanthane a plus de risque d'être désactivé par une réaction d'activation d'une liaison C-H du propène. Deux causes en sont responsables. Leurs rayons covalents importants ainsi que leurs fortes ionicités permettent à l'activation allylique d'être compétitive face à l'insertion. Ceci met en évidence le rôle du ligand fluorényle. En effet, en zirconium, l'haptacité du fluorényle étant importante, l'approche du propène provoque sa décoordination. Cette décoordination est d'autant plus importante dans le cas de l'activation allylique pour laquelle il est nécessaire que les trois carbones du propène forment un adduit avec le zirconium. Dans le cas des complexes neutres, la taille du site actif permet l'approche du propène sans décoordination du ligand fluorényle (car pas de gêne stérique). Ceci se traduit par des barrières d'activation plus basse pour toutes les réactions envisagées. Donc du seul point de vue du ΔG^* , l'yttrium, l'euporium et le lanthane ne sont pas des bons métaux dans le complexe, Flu[M], si nous envisageons la polymérisation du propène.

Toutefois, nous pouvons observer qu'au terme de la troisième étape, l'insertion du propène est thermodynamiquement et cinétiquement équivalente entre l'euporium et le zirconium, et elle est plus favorable pour le lanthane et l'yttrium. De plus, ΔG^* diminue à chaque étape pour le zirconium alors qu'il est constant pour les trois autres métaux. Ainsi l'utilisation de métaux plus ionique et plus gros rend plus favorable l'insertion du propène mais en contrepartie l'activation C-H devient plus compétitive.

Nous avons vu dans la partie précédente, que lors de la comparaison entre le ligand fluorényle et indényle, que les facteurs stériques du ligand jouent un rôle important sur la valeur du ΔG^* . Plus il y a de gêne stérique sur le centre réactif, plus le ΔG^* augmente. Ainsi les métaux étudiés dans cette partie peuvent être de bon candidat pour l'amélioration du catalyseur si nous pouvions augmenter le ΔG^* , par exemple en augmentant les effets stérique sur le centre réactif. Notamment, l'yttrium est un bon candidat car il présente, d'une part, un ΔG^* intermédiaire entre le zirconium et le lanthane, et d'autre part, une cinétique et un thermodynamique plus favorable que le zirconium.

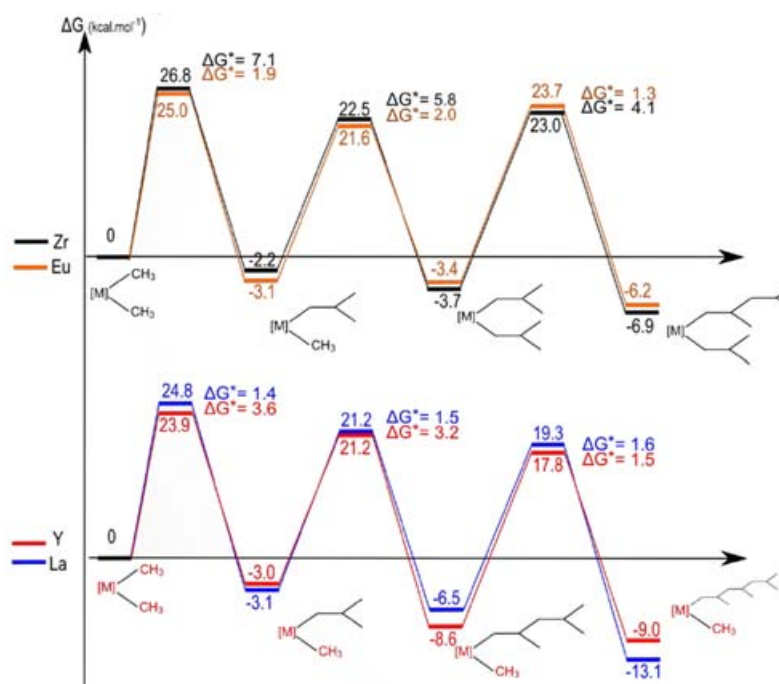


FIG. 10.5: Comparaison des profils réactionnels des 3 premières étapes d'insertion du propène dans le complexe Flu[M]Me₂ (avec M=Zr, Eu, Y, La)

10.3 IndLaMe₂ et réactivité vis-à-vis du propène

Afin de confirmer l'effet stérique du ligand indényle, nous allons étudier la réactivité du complexe IndLaMe₂. En effet, si l'augmentation de la taille de centre métallique élimine les différences relevées entre les deux complexes dans le cas du zirconium, alors cela confirmera l'hypothèse stérique.

Les énergies caractéristiques sont regroupées dans le tableau 10.6. Les barrières d'activations sont moins de 4 kcal.mol⁻¹ plus élevées dans le complexe IndLaMe₂ que dans le complexe FluLaMe₂. La différence entre insertion et activation est équivalente dans les deux complexes. Comme pour le zirconium, le bras *n* est toujours favorisé, mais la différence de réactivité avec le bras *m* est moins prononcée que dans le cas du zirconium.

première étape :			deuxième étape :			troisième étape :		
	bras	ΔG^\ddagger		bras	ΔG^\ddagger		bras	ΔG^\ddagger
ins _{1,2} ⁱⁿ	<i>n</i>	25.16	ins _{1,2} ^{out}	<i>n</i>	28.15	ins _{1,2} ⁱⁿ	<i>n</i>	25.84
ins _{1,2} ⁱⁿ	<i>m</i>	27.44	ins _{1,2} ⁱⁿ	<i>m</i>	29.26	ins _{1,2} ⁱⁿ	<i>m</i>	30.00
act ^{vin}	<i>m</i>	29.19	act ^{all}	<i>m</i>	30.83	act ^{vin}	<i>n</i>	27.42

FIG. 10.6: Barrières d'activation successive de réactivité du propène sur IndLaR₂

La géométrie du ligand phosphazène est proche entre indényle et fluorényle (tab

<i>Paramètres Géométriques</i>	<i>N-M</i>	<i>N-P</i>	<i>P-C₁</i>	<i>C₁-M</i>	<i>C₂-M</i>	<i>C₃-M</i>	<i>C₄-M</i>	<i>C₅-M</i>		
IndLaMe ₂	2.58	1.66	1.79	2.85	2.94	3.03	3.05	2.94		
Ins 1,2 bras <i>n</i>	2.61	1.66	1.79	2.85	3.02	3.18	3.17	2.96		
Ins 1,2 bras <i>m</i>	2.67	1.65	1.79	2.85	2.98	3.14	3.17	2.99		
FluLaMe ₂	2.56	1.66	1.78	2.86	2.91	3.10	3.18	3.07		
<i>Charges Naturelles</i>	δM	δN	δP	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5	δC_n	δC_m
IndLaMe ₂	2.10	-1.22	2.02	-0.67	-0.29	-0.37	-0.13	-0.13	-1.42	-1.42
Ins 1,2 bras <i>n</i>	2.49	-1.26	2.01	-0.70	-0.30	-0.36	-0.13	-0.16	-1.17	-1.45
Ins 1,2 bras <i>m</i>	2.49	-1.25	2.00	-0.69	-0.33	-0.37	-0.13	-0.14	-1.45	-1.17
FluLaMe ₂	2.51	-1.25	2.01	-0.72	-0.12	-0.14	-0.13	-0.09	-1.49	-1.49

 TAB. 10.8: Paramètres géométriques et charge naturelle du complexe IndLaMe₂ et des TS d'insertion 1,2 (1^{ère} étape)

10.8). La charge naturelle du lanthane est plus faible avec le ligand indényle (2.10) qu'avec le ligand fluorényle (2.51). L'haptacité de l'indényle est différente de celle du fluorényle. Les distances entre les atomes de carbones du ligand et le métal sont plus courtes. La charge du carbone C₁ est plus faible, et en parallèle les charges naturelles des carbones C₂, C₃ augmentent. Globalement, le ligand est plus proche du métal, ce qui se traduit par une interaction plus délocalisée du ligand vers le métal.

Géométriquement, le remplacement du ligand fluorényle par un ligand indényle induit des modifications équivalentes en lanthane et en zirconium. Au niveau électronique, ce changement affecte de la même façon les interactions métal-ligand dans les complexes de lanthane et de zirconium. Toutefois, la différence de charge du métal est plus importante pour le lanthane.

Au niveau des états de transition d'insertion du propène, l'haptacité du ligand indényle est η^5 et les distances Zr-C ne varient pas contrairement au complexe [IndZrMe₂]⁺ pour lequel cette distance augmente légèrement. Les charges naturelles du ligand phosphazène sont peu affectées par l'approche du propène tandis que la charge du métal augmente.

Donc, le réactif est proche pour les deux métaux, et l'effet sur le bras phosphazène et sur le métal est faible. Durant les états de transition, le ligand indényle dans le complexe de lanthane ne se décoordonne pas et reste η^5 . Durant les états de transition avec le complexe indényle de zirconium, le ligand se décoordonne η^{1-2} . En première approximation, les barrières énergétiques du complexe en lanthane n'augmentent que peu (< 2-3 kcal.mol⁻¹) contrairement au complexe de zirconium pour lequel l'augmentation est de l'ordre de 5-6 kcal.mol⁻¹ minimum.

Donc, les effets stériques sont confirmés. En effet, la substitution du fluorényle par un indényle affecte plus le complexe de zirconium que celui du lanthane au niveau des états de transition. Au niveau du lanthane, l'approche du propène ne provoque pas

l'ouverture du ligand contrairement au complexe de zirconium.

Cette étude de IndLaMe₂ confirme le rôle stérique du ligand. Il serait intéressant de trouver un compromis pour obtenir un effet stérique intermédiaire qui déstabiliserait les activations mais pas les insertions. Le ligand indényle présente la plus grande différence entre activation et insertion, mais avec le zirconium les barrières sont hautes et en lanthane, cette différence est faible à cause du grand rayon covalent de La.

Ainsi dans la recherche d'un complexe actif en catalyse, nous suggérerions une étude du complexe IndYMe₂ avec un substituant de l'azote plus stériquement encombrés comme un 2,6-diisobutyle-phényle. En effet, le rayon covalent de l'yttrium est compris entre ceux du zirconium et des lanthanides. De plus, par rapport au complexe en zirconium, les états de transition sont plus favorables, et par rapport aux lanthanides, la différence de barrière d'activation est plus marquée entre insertion et activation. Donc un substituant de l'azote plus encombré stériquement permettrait de marquer la différence entre insertion et activation sans trop augmenté les barrières d'activations de l'insertion du propène.

10.4 FluMMe₂, réactivité de l'éthylène

Les catalyseurs de polymérisation des oléfines sont souvent étudiés par rapport à leurs activités comparées entre le propène et l'éthylène. Il en résulte presque toujours qu'une meilleure activité est obtenue pour la polymérisation de l'éthylène. Cependant, il existe quelques complexes pour lesquels ce n'est pas le cas. Par exemple, un complexe de Miller, un CGC N-Si-Oct de Zirconium[150, 161, 162] présente une meilleure activité en polymérisation du propène qu'en éthylène. Ce complexe peut-être considéré comme un cousin des complexes FluMMe₃ (fig 10.7,a). Ils ont un atome d'azote en interaction avec l'atome de zirconium et un ligand Oct qui est un ligand Flu étendu par deux "oreilles" cyclohexanes. Miller a comparé l'activité de son complexe dans la polymérisation du propène et de l'éthylène[161] avec deux ansa-métallocènes, un CGC moins encombré (fig 10.7,b) et un métallocène classique Cp₂ZrCl₂. Les deux métallocènes sont inspirés des travaux d'Ewen et Ravazzi[139], l'un possède un ligand fluorényle et l'autre un ligand Oct (fig 10.7, c&d). Il en résulte que seul le complexe *a* possède l'originalité de présenter une meilleure activité en propène qu'en éthylène. De plus le polypropylène est obtenue avec une syndiotacticité presque parfaite (>99%).

Ainsi nous avons voulu faire une étude de l'activité de l'éthylène avec le complexe CGC FluMMe₂. Les complexes que nous étudions possèdent deux différences principales avec ceux de Miller. Ils possèdent deux sites potentiellement actifs et un ligand en hapticité différente. Toutefois la différence d'encombrement entre les ligands fluorényle et Oct et la différence entre fluorényle et indényle ne sont pas comparables. Alors qu'entre fluorényle et indényle, la modification avait un effet direct sur le site actif,

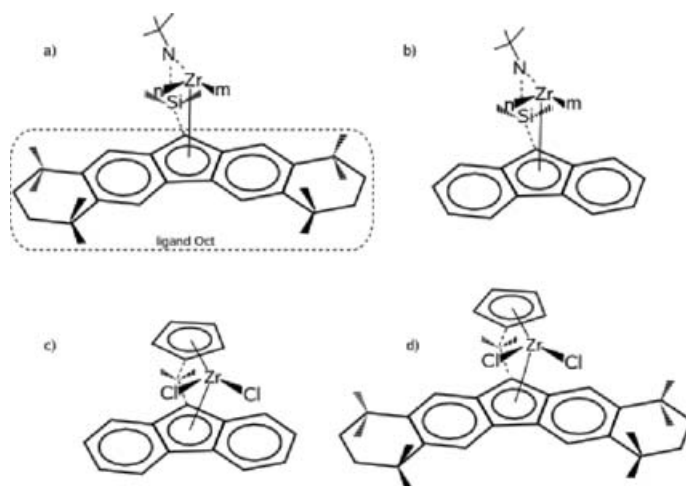


FIG. 10.7: Miller

entre fluorényle et Oct, la différence s'effectue loin du centre actif de la molécule. Miller a effectué une étude sur l'influence du ligand. Il compare les ligands Flu, Tet et Oct [163]. Il observe expérimentalement que l'activité des complexes les plus encombrés est meilleure. Il attribue cette propriété à la différence d'interaction entre le contre-ion (le MAO) et le centre métallique. Cette différence d'interaction est engendrée par la gêne stérique du ligand. En effet, le MAO est volumineux et donc il gêne l'approche du propène dans la sphère de coordination du métal. Ainsi un ligand plus stérique suffit à éloigner le MAO et permet une meilleure insertion du propène. Dans une autre étude, il effectue une étude de différents ligands (Cp, Cp*, Flu, Tet, Oct) [164], et conclut à une différence de propriétés essentiellement stériques. Dans notre cas, nous n'avons pas d'influence du contre-ion. Il est un bon candidat pour une meilleure activité en propène qu'en éthylène par sa filiation avec les complexes *a* et *b*.

La réactivité de l'éthylène est plus simple. Il n'y a qu'une possibilité d'insertion et seule l'activation vinylique peut avoir lieu. Le complexe étant quasi-symétrique, pour la première étape, nous n'avons étudié la réactivité que sur le bras *n*. Les principales énergies sont regroupées dans le tableau 10.9. Les barrières d'activation ΔG^\ddagger sont très inférieures à celles observées en réactivité du propène. De plus, la différence entre activation et insertion est bien plus marquée ($>7.89 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que lors de la réactivité du propène. Lors de la deuxième et troisième étape, l'insertion est plus favorable sur le bras le plus substitué (bras *n*). La différence de barrières d'activation d'insertion entre les deux bras est toutefois inférieure à 5 kcal.mol^{-1} .

Les barrières d'activation d'une deuxième insertion sur un même bras sont plus faibles pour l'éthylène que pour le propène. La différence est inférieure à $6.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (pour l'yttrium). Il manque des références pour faire le lien entre cette différence de barrière et la différence d'activité attendue. La polymérisation par le catalyseur en fluorényle pourrait montrer une activité proche entre l'éthylène et le propène.

10.5 Conclusion :

		Zr		Y		Eu		La			
		ΔG^\ddagger	ΔG^0	ΔG^\ddagger	ΔG^0	ΔG^\ddagger	ΔG^0	ΔG^\ddagger	ΔG^0		
1ère étape :	ins ⁿ	22.28	-8.11	19.07	-8.45	19.88	-8.5	19.51	-8.97		
	act _n	36.81	-6.43	28.62	-5.83	29.4	-	27.4	-7.05		
	Δ^*	14.53		9.55		9.52		7.89			
		Zr	Y	Eu	La			Zr	Y	Eu	La
		ΔG^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔG^\ddagger			ΔG^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔG^\ddagger
2ème étape :	ins ⁿ	21.14	19.04	20.63	22.73	3ème étape :	ins ⁿ	16.2	16.64	16.67	19.03
	ins ^m	24.81	21.38	21.92	21.2		ins ^m	20.4	20.64	18.32	17.56
	act _n	33	28.37	28.84	26.19		act _n	31.65	28.00	25.61	25.43
	act _m	38.32	30.89	31.41	28.78		act _m	33.72	30.18	30.01	24.98
	Δ^*	11.86	11.85	8.21	4.99		Δ^*	15.45	11.36	8.97	7.42

TAB. 10.9: Principales énergies libres des réactions d'insertion et d'activation des trois 1^{ère} étapes (en kcal.mol⁻¹)

10.5 Conclusion :

La théorie nous a permis d'explorer la réactivité potentielle de complexes qui n'ont pas encore été obtenus expérimentalement. Au départ, nous nous sommes posés la question de savoir si les complexes $[\text{FluZrMe}_2]^+$ et $[\text{IndZrMe}_2]^+$ possédaient la capacité de polymériser le propène. Nous avons étudié durant trois étapes l'insertion du monomère. Les deux complexes présentent une insertion de la double liaison du propène plus favorable que l'activation d'une liaison C-H du propène. Par contre, le profil réactionnel général est plus favorable dans le cas du complexe $[\text{FluZrMe}_2]^+$ car dans le complexe $[\text{IndZrMe}_2]^+$, la présence du DIPP en substituant de l'atome d'azote entraîne une gêne stérique défavorable à l'approche du propène. Toutefois, le complexe $[\text{IndZrMe}_2]^+$ est plus sélectif entre l'insertion 1,2 et 2,1 grâce à la gêne stérique entre le méthyle du propène en position 2,1 et le DIPP. Ainsi, la différence de réactivité n'est pas attribuée à un effet électronique du ligand, mais à un effet stérique.

Dans un deuxième temps, pour tenter de contourner le problème de l'obtention des formes cationiques des complexes $[\text{FluZrBn}_3]$ et $[\text{IndZrBn}_3]$, nous avons théoriquement substitué le zirconium par trois métaux d⁰ (l'yttrium, l'euporium, et le lanthane) et étudié la réactivité dans la polymérisation du propène du complexe $[\text{FluMMe}_2]$. Avec ces trois complexes, les barrières d'activation de toute les réactions sont plus basses qu'avec le complexe cationique de zirconium. Deux raisons combinées sont à l'origine de cet avantage. Tout d'abord, ces métaux sont plus ioniques et entraînent une meilleure répartition des charges durant les états de transitions. Puis, le rayon covalent de ces métaux est supérieur à celui du zirconium. En conséquence, le site actif est agrandi ce qui facilite l'approche et la réactivité du propène. D'ailleurs, l'activation allylique est compétitive avec l'insertion du propène. Ainsi, malgré des barrières d'activation plus

basses, ces métaux ne sont pas de bons candidats pour la polymérisation du propène.

Finalement, en miroir des expériences menées par Miller, nous avons voulu comparer l'activité du complexe $[\text{FluZrMe}_2]^+$ entre la polymérisation du propène et de l'éthylène. L'activité attendue du complexe est meilleure en éthylène. Toutefois, pour évaluer cette différence, nous devrions mener une étude de la polymérisation du complexe OctSiNZrCl_2 de Miller qui permettrait de faire un lien entre théorie et expérience.

Conclusion générale

Cette thèse illustre par la théorie deux aspects de la chimie des ligands bifonctionnels. La méthode théorique proposée, la théorie de la fonctionnelle de la densité, donne une reproduction fidèle des complexes organométalliques expérimentaux étudiés. Ainsi, elle a pu être appliquée pour étudier le comportement σ -accepteur des acides de Lewis et pour étudier la réactivité d'un catalyseur à géométrie contrainte.

Ainsi le premier aspect étudié est la coordination de ligands amphiphiles sur des métaux du groupe X et XI. Nous avons tout d'abord pris parti dans un débat à propos du degré d'oxydation du métal lors de son interaction avec un ligand Z. Nous avons montré par la combinaison de différente analyse que l'interaction métal - acide de Lewis (E) est présente, mais qu'elle est faible et ne modifie pas le degré d'oxydation. Ainsi nous avons confirmé théoriquement l'existence d'un or d^{10} plan carré. Puis nous avons tenté des réponses sur la modulation de l'interaction $M \rightarrow E$ dans des complexes isoélectronique en faisant varier le centre métallique et l'acide de Lewis. Nous avons exploré l'interaction du ligand avec différents métaux du groupe X et XI. Nous avons pu mettre en avant le caractère plus basique de l'or et du platine qui forme l'interaction la plus forte avec le bore, suivie par le nickel et le palladium. L'argent et le cuivre ont une interaction très faible, quasiment inexistante avec le cuivre. La combinaison des études des orbitales moléculaires et NBO, ainsi que la simulation du spectre UV-visible met en avant l'implication du bore sur le niveau de l'orbitale d du métal impliqué dans l'interaction. Nous avons assisté les expérimentateurs dans la résolution de la dynamique de l'inversion de l'hélicité bien que nous n'ayons pas pu conclure entre deux mécanisme aussi favorables l'un que l'autre. Ensuite, à partir du complexe DPBAuCl et TPBAuCl, nous avons entrepris l'étude de la série des acide de Lewis du groupe XIII. Maintenant que l'interaction est mieux comprise, en collaboration avec les expérimentateurs, cette étude pourrait se poursuivre sur la réactivité de ces complexes qui n'a pas encore été explorée.

En deuxième lieu, nous avons exploré la réactivité d'un complexe à géométrie contrainte. L'activité en polymérisation du propène a été évaluée de façon totalement prédictive à partir de deux complexes expérimentaux de zirconium d^0 qui n'ont pas pu être activés. Par une étude étape par étape, nous avons étudié la possibilité d'effectuer les deux premières insertions du propène dans le complexe $[\text{FluZrMe}_2]^+$ et $[\text{IndZrMe}_2]^+$.

Nous avons considéré les réactions d'insertion du monomère, mais aussi les réactions d'activation d'une liaison C-H du propène qui pourraient désactiver dans la polymérisation. Malgré la similitude entre les deux complexes, nous avons pu montrer qu'une différence d'activité est attendue à cause de facteurs stériques. Pour pallier ces effets, nous avons ensuite exploré des complexes isoélectroniques d^0 avec l'yttrium et deux lanthanides. Ces trois métaux ayant un rayon covalent plus important, les effets stériques ont disparu abaissant les barrières, mais parallèlement, les réactions parasites sont devenues plus compétitives. Cette étude conclut à la possibilité de polymériser, ou tout au moins d'oligomériser le propène par le catalyseur cationique. Toutefois, l'utilisation d'un métal plus ionique et d'un substituant de l'azote plus encombré pourrait présenter un compromis entre une activité plus importante et des réactions secondaires acceptablement compétitives. Nous avons ensuite comparé la polymérisation entre le propène et l'éthylène pour les complexes avec un ligand fluorényle en réaction à une publication de Miller présentant un catalyseur présentant une meilleure activité catalytique pour le propène. Nos conclusions ne s'appuyant pas sur des données expérimentales, il est difficile de donner des conclusions plus tranchées. Il semble indispensable d'effectuer une étude similaire sur un composé proche de celui étudié ici, afin d'étalonner les barrières nécessaires pour éviter les réactions secondaires.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger. *Ann. Physik*, **1926**, 384, 361–378.
- [2] M. Born et R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, **1927**, 389, 457–484.
- [3] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89–110.
- [4] W. Pauli. *Phys. Rev.*, **1940**, 58, 716–722.
- [5] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **1930**, 35, 210–211.
- [6] V. Fock. *Z. Phys., D At. Mol. Clust.*, **1930**, 31, 126–148.
- [7] A. Szabo et N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [8] R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, **1928**, 32, 186–222.
- [9] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69.
- [10] G. G. Hall. *Proc. Roy. Soc.*, **1951**, A205, 541–552.
- [11] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57–64.
- [12] S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, A 200, 542–554.
- [13] P. C. Hariharan et J. A. Pople. *Theor. Chem. Acc.*, **1973**, 28, 213.
- [14] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1927**, 23, 713–716.
- [15] E. Fermi. *Z. Phys., D At. Mol. Clust.*, **1928**, 48, 73–79.
- [16] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864–B871.
- [17] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133–A1138.
- [18] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098–3100.
- [19] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822–8824.
- [20] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785–789.
- [21] *numéro entier*, *Chem. Rev.*, **2000**, 100.
- [22] H. Hellman. *J. Chem. Phys*, **1935**, 3, 61.
- [23] D. R. Hamann, M. Schülter, et C. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 43, 1494–1497.
- [24] P. Durand et J. C. Barthelat. *Theor. Chim. Acta*, **1975**, 38, 283–302.

- [25] W. C. Emler, Y. S. Lee, K. S. Pitzer, et N. W. Winter. *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 976–983.
- [26] Y. S. Lee, W. C. Emler, et K. S. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 5861–5873.
- [27] D.A. McQuarrie et J.D. Simon. *Molecular thermodynamics*. University Science Books, 1999.
- [28] G. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 762.
- [29] [<http://www.chem.wisc.edu/nbo5/>].
- [30] J. P. Foster et Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7211–7218.
- [31] A. E. Reed, R. B. Weinstock, et F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 735–747.
- [32] A. E. Reed et F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 4066–4074.
- [33] A. E. Reed, L. A. Curtiss, et F. Weinhold. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899–926.
- [34] E. D. Brady, D. L. Clark, J. C. Gordon, P. J. Hay D. W. Keogh, R. Poli, et J. G. Watkin. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6682–6690.
- [35] R.F.W. Bader. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 893.
- [36] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules : A quantum theory*. Oxford University Press, 1990.
- [37] M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, et D. Bourissou. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 119, 8737.
- [38] A.F. Hill. *Organometallics*, **2006**, 25, 4741.
- [39] G. Parkin. *Organometallics*, **2006**, 25, 4744.
- [40] V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, et G. Parkin. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2588.
- [41] S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.H Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, et D. Boursissou. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1.
- [42] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, , et D. Bourissou. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16729.
- [43] M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, . Maron, et D. Bourissou. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 121, 3506.
- [44] M. Sircoglou, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, et D. Bourissou. *Organometallics*, **2008**, 27, 1675.
- [45] R.B. King. *Adv. Chem. Ser.*, **1967**, 62, 203.
- [46] M.L.H. Green. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 500, 127.
- [47] J.M. Burlitch, M.E. Leonowicz, R.B. Petersen, et R.E. Hughes. *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1097.

- [48] J.M. Burlitch, J.H. Burk, M.E. Leonowicz, et R.E. Hughes. *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1702.
- [49] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, et D. J. Williams. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2759.
- [50] I. R. Crossley et A. F. Hill. *Organometallics*, **2004**, 23, 5656.
- [51] M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, et D. J. Williams. *Organometallics*, **2004**, 23, 913.
- [52] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, et D. Rabinovich. *Dalton Trans.*, **2004**, 1626.
- [53] I. R. Crossley, A. F. Hill, et A. C. Willis. *Organometallics*, **2006**, 25, 289.
- [54] J. S. Figueroa, J. G. Melnick, et G. Parkin. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7056.
- [55] K. Pang, S. M. Quan, et G. Parkin. *Chem. Commun.*, **2006**, 5015.
- [56] S. Senda, Y. Ohki, T. Hirayama, D. Toda, J. L. Chen, T. Matsumoto, H. Kawaguchi, et K. Tatsumi. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9914.
- [57] I. R. Crossley, A. F. Hill, et A. C. Willis. *Organometallics*, **2007**, 26, 3891.
- [58] I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, et A. C. Willis. *Organometallics*, **2008**, 27, 381.
- [59] I. R. Crossley et A. F. Hill. *Dalton Trans.*, **2008**, 201.
- [60] K. L. Pang, J. M. Tanski, et G. Parkin. *Chem. Commun.*, **2008**, 1008.
- [61] M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M.D. Spicer, et A. R. Kennedy. *Chem. Commun.*, **1996**, 1975.
- [62] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, et D. Bourissou. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1611.
- [63] S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, Judith A. K. Howard, Philip W. Dyer, K. Miqueu, et D. Bourissou. *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 731.
- [64] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, et D. Bourissou. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12056.
- [65] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, et D. Bourissou. *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 1461.
- [66] J. H. Enemark et R. D. Feltham. *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, 13, 339.
- [67] Sébastien Bontemps. *Ligands ambiphiles phosphine-borane : synthèse et coordination*. PhD thesis, Chimie organométallique et de coordination : Toulouse 3, 2006.
- [68] C.D. Good et D.M. Ritter. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 1162.
- [69] I. *Theor. Chem. acta*, **2009**, 123, 67.

- [70] J. Cirera, E. Ruiz, et S. Alvarez. *Inorg. chem.*, **2008**, 47, 2871.
- [71] M.A. Carvajal, J.J. Novoa, et S. Alvarez. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1465.
- [72] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [73] K. Burke, J. P. Perdew, et W. Yang. *Electronic Density Functional Theory : Recent Progress and New Directions*. 1998.
- [74] P. C. Hariharan et J. A. Pople. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, 28, 213.
- [75] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, et H. Preuss. *Mol. Phys.*, **1993**, 80, 1431.
- [76] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, et H. Preuss 1990. *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77, 123.
- [77] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, et G. Frenking. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208, 111.
- [78] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, et J. A. Pople. *Gaussian 03*. Wallingford, CT, 2004.
- [79] P. Carretta et A. Lascialfari. *NMR MRI, muSR and Mossbauer spectroscopies in molecular magnets*. Springer, 2007.
- [80] R. V. Parish. *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. Plenum, New York, 1984.
- [81] L. S. Moore, R. V. Parish, R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, et M. N. Fraile. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 23.
- [82] S. K. Bhargava, F. Mohr, M. Takahashi, et M. Takeda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74, 1051.
- [83] H. Irving et R. J. P. Williams. *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192.

- [84] R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- [85] D.R. Lide, editor. *HandBook of Chemistry and Physics, 89th Edition*. 2008.
- [86] C. Jamorski, M. E. Casida, et D. R. Salahub. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 5134.
- [87] K. Burke et E. K. U. Gross. *Density Functional : Theory and Applications*. Springer : Berlin, 1998.
- [88] M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, et D. J. Williams. *Organometallics*, **2003**, 22, 3831.
- [89] P. J. Bailey, A. Dawson, C. McCormack, S. A. Moggach, I. D. H. Oswald, S. Parsons, D. W. H. Rankin, et A. Turner. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8884.
- [90] G. Frenking, S. Fau, C. M. Marc, et H. Grützmacher. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6648.
- [91] A. el guerraze, H. Anane, C. Serrar, A. Es Sofi, L. Al Mokhtar, et A. Jarid. *Theochem*, **2004**, 709, 117.
- [92] A. Timoshkin et G. Frenking. *Organometallics*, **2008**, 27, 371.
- [93] V. Jonas, G. Frenking, et M.T. Reetz. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8741.
- [94] W. E. Piers. *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 13.
- [95] M. Bochmann. *Topics in Catalysis*, **1999**, 7, 9.
- [96] W. E. Piers, Y. M. Sun, et L. W. M. Lee. *Topics in Catalysis*, **1999**, 7, 133.
- [97] G. Erker. *Chem. Commun.*, **2003**, 1469.
- [98] G. Erker. *Dalton Trans.*, **2005**, 1883.
- [99] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, et V. B. Shur. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4739.
- [100] H. Sinn et W. Kaminsky. *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99.
- [101] Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, et G. P. A. Yap. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5132.
- [102] B. Temme, J. Karl, et G. Erker. *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 919.
- [103] Y. H. Kim, T. H. Kim, B. Y. Lee, D. Woodmansee, X. Bu, et G. C. Bazan. *Organometallics*, **2002**, 21, 3082.
- [104] B. Y. Lee, X. Bu, et G. C. Bazan. *Organometallics*, **2001**, 20, 5425.
- [105] J. C. Thomas et J. C. Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5100.
- [106] C. C. Lu et J. C. Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5272.
- [107] J. C. Thomas et J. C. Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8870.
- [108] I. Amer et H. Alper. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3674.

- [109] A. Nakazato, I. Saeed, T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda, J. Zednik, et J. Vohlidal. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2005**, 43, 4530.
- [110] F.G. Fontaine et D. Zargarian. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8786.
- [111] H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Koehler, et G. Mueller. *Organometallics*, **1985**, 4, 231.
- [112] A. Fischbach, P. R. Bazinet, R. Waterman, et T. D. Tilley. *Organometallics*, **2008**, 27, 1135.
- [113] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, et R. A. Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 223.
- [114] H. Braunschweig, K. Gruss, et K. Radacki. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7782.
- [115] R. A. Fischer, A. Miehr, H. Hoffmann, W. Rogge, C. Boehme, G. Frenking, et E. Herdtweck. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1466.
- [116] G. Linti, G. Li, et H. Pritzkow. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 626, 82.
- [117] M. S. Ulf Vogel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1491.
- [118] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, J. K. Day, L. L. Ooi, S. J. Coles, et M. B. Hursthouse. *Organometallics*, **2005**, 24, 5879.
- [119] E. Leiner, O. Hampe, et M. Scheer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 584.
- [120] H. Braunschweig, K. Gruss, et K. Radacki. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8595.
- [121] R. A. Fischer, E. Herdtweck, et T. Priermeier. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 934.
- [122] M. Esser, B. Neumüller, W. Petz, J. Uddin, et G. Frenking. *ZAAC*, **2000**, 626, 4.
- [123] R.A. Fischer et J. Wei. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2830.
- [124] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Muller, K. Radacki, D. Rais, et K. Uttinger. *Chem. Eur.J.*, **2007**, 13, 7171.
- [125] Y. Chauvin et J.L. Hérisson. *Makromol. Chem.*, **1971**, 141, 161.
- [126] Y. Chauvin. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1973**, 276, 169.
- [127] H.V. Pechmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1898**, 31, 2950.
- [128] H. Staudinger. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1920**, 53, 1073.
- [129] K. Ziegler. *Angew. Chem.*, **1952**, 64, 323.
- [130] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, G. Mazzanti, et G. Moroglio. *J. Am. Chem.Soc.*, **1955**, 77, 1708.
- [131] brevet U.S n°2.825.721, Phillips, 1953.

- [132] G. Wilkinson, M. S. Rosenblum, et M. L. Whiting. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
- [133] E. O. Fisher et R. Jira. *Naturforsch*, **1953**, 8b, 217.
- [134] D.S. Breslow and N.R. Newburg. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.
- [135] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, et U. Giannini. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.
- [136] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, et R. Woldt. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 390.
- [137] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, et F. Wild. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 507.
- [138] F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, et H. H. Brintzinger. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 233.
- [139] J. A. Ewen, R. L. Jones, et A. Razavi. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6255.
- [140] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, et J. E. Bercaw. *Organometallics*, **1990**, 9, 867.
- [141] J. Okuda. *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 1649.
- [142] J. Klosin, W. Kruper, P. N. Nickias, G. R. Roof, P. De Waele, et K. A. Abboud. *Organometallics*, **2001**, 20, 2663.
- [143] A. Ashe, X. G. Fang, et J. W. Kampf. *Organometallics*, **1999**, 18, 1363.
- [144] S. J. Brown, X. Gao, D. G. Harrison, L. Koch, R. E. V. H. Spence, et G. P. A. Yap. *Organometallics*, **1998**, 17, 5445.
- [145] D. van Leusen, D. J. Beestra, B. Hessen, et J. H. Teuben. *Organometallics*, **2000**, 19, 4084.
- [146] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. von Koblinski, A. J. P. White, et D. J. Williams. *Dalton Trans.*, **2004**, 938.
- [147] G. Altenhoff, S. Bredeau, G. Erker, G. Kehr, O. Kataeva, et R. Fröhlich. *Organometallics*, **2002**, 21, 4084.
- [148] L. Truffandier, C. J. Marsden, C. Freund, et D. Bourissou B. Martin-Vaca. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1939.
- [149] H. Staudinger et J. Meyer. *Helv. Chim. Acta*, **1919**, 2, 635.
- [150] L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, et S. A. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16716.
- [151] L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, et S. A. Miller. *Polyhedron 2005*, 24, 1314., **2005**, 24, 1314.

- [152] Christelle FREUND. *Approche de systemes geometriquement constraints a motif phosphazene*. PhD thesis, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2005.
- [153] P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, et D. Bourissou. *Organometallics*, **2007**, 26, 6793.
- [154] D. Andrea, U. Haeusserman, M. Dolg, H. Stoll, et H. Preuss. *Theor. Chim. Acta.*, **1990**, 77, 113.
- [155] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, et H. Preuss. *Mol. Phys.*, **1993**, 80, 1431.
- [156] L. Maron et O. Eisenstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1036.
- [157] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, et R. A. Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5614.
- [158] T. Ziegler et E. Folga. *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 333.
- [159] D. BarbierBaudry, F. Bouyer, A.S. Madureia Bruno, et M. Visseaux. *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, 20, 24.
- [160] Noémie BARROS. *Etude théorique de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides*. PhD thesis, Université de Montpellier, 2007.
- [161] L.J. Irwin et S.A. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9972.
- [162] E.D. Schwerdtfeger et S.A. Miller. *Macromolecules*, **2007**, 40, 5662.
- [163] C.J. Price, H.Y. Chen, M.L. Launer, et S.A. Miller. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 956.
- [164] C.J. Price, P. D. Zeits, J. H. Reibenspies, et S.A. Miller. *Organometallics*, **2008**, 27, 3722.

Titre : Coordination et Réactivité des ligands Bifonctionnels, une étude théorique

Auteur : Maxime MERCY

Directeur de thèse : Pr. Laurent MARON

Laboratoire : Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets

Institut National des Sciences Appliquées

135 avenue de Rangueil, 31077 TOULOUSE CEDEX 4 - FRANCE

Lieu et date de soutenance : INSA toulouse, le 4 mars 2010

Résumé :

L'étude théorique de deux types de ligands bifonctionnels a été menée par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). La première étude, effectuée en collaboration avec une équipe expérimentale, met en avant le mode de coordination de ligands Z supportés par des ligands amphiphiles sur des complexes métalliques d^{10} . Notamment, nous avons étudié la nature de l'interaction métal→acide de Lewis à l'aide d'une combinaison de plusieurs méthodes théoriques (OM, NBO, AIM). La variation de cette interaction a été étudiée par la modulation du centre métallique (métaux du groupe X et XI) ainsi que du ligand (triphosphine, diphosphine) et de l'acide de Lewis (atome du groupe XIII). La deuxième partie concerne l'étude de la réactivité en polymérisation des oléfines d'un complexe à géométrie contrainte possédant un ligand phosphazène directement lié à un fluorényle ou un indényle. D'une façon prédictive, nous avons exploré les profils réactionnels de différents complexes d^0 (Zr, Y, La, Eu). Nous avons montré la forte influence des facteurs stériques engendrés par les ligands, et aussi par le rayon métallique.

Mots-clés : bifonctionnel amphiphile polymérisation
 coordination réactivité DFT

Title : Coordination and reactivity of bifunctional ligands, a theoretical study

Summary :

The theoretical study of two different bifunctional ligands was carried out by density functional theory (DFT). The first study, conducted in collaboration with an experimental team, put forward the coordination mode of Z-ligand supported by amphiphilic ligands on d^{10} metal complexes. In particular, we studied the nature of the interaction metal→Lewis acid, by combining several theoretical methods (OM, NBO, AIM). The variation of this interaction has been studied by varying metal center (metals from groupe X and XI), ligand (triphosphine, diphosphine) and Lewis acid (atom group XIII). The second study concerns the study of the catalyzed polymerization of olefins by a constrained geometry complexes with a phosphazene ligand directly attached to a fluorenyl or an indenyl. As a predictive point of view, we explored the reaction profiles of different d^0 complexes (Zr, Y, La, Eu). We have shown the strong influence of steric factors caused by the ligands, and also by the metallic radius.

Keywords : bifunctional amphiphilic polymerization
 coordination reactivity DFT
