



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Marc DEVILLARD

Le jeudi 18 décembre 2014

Titre :

Dérivés ambiphiles :
chimie de coordination d'un phosphine-alane,
synthèse et réactivité de phosphine-boréniums

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Didier BOURISSOU, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse
Dr. Ghenwa BOUHADIR, Maître de Conférences de l' Université de Toulouse

Rapporteurs :

Narcis AVARVARI, Directeur de Recherche CNRS, Angers
Jean-Baptiste SORTAIS, Maître de Conférences de l'Université de Rennes

Autre(s) membre(s) du jury :

Dr. Mark R. CRIMMIN, Chercheur, Imperial College de Londres
Prof. Rémi CHAUVIN, Professeur de l'Université de Toulouse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail : Messieurs Narcis Avarvari et Jean-Baptiste Sortais pour avoir accepté de rapporter mon travail, Monsieur Rémi Chauvin d'avoir accepté d'être président du jury et Monsieur Mark R. Crimmin pour son expertise scientifique.

Je voudrais ensuite remercier mes deux encadrants. Tout d'abord Didier, merci de m'avoir accueilli au sein du LBPB il y a quatre ans pour mon stage de master 2 et ensuite pour la thèse. Je te remercie de tes conseils scientifiques et de la rigueur avec laquelle tu m'as appris à travailler, j'espère en avoir gardé un peu. Je te remercie aussi pour les collaborations que tu as organisées au cours de ma thèse qui ont été une motivation pour moi à faire au mieux et qui ont nourri les discussions scientifiques. Je te remercie surtout de ta gentillesse et de ta disponibilité. Lorsque je ne savais plus quelle direction prendre, que j'étais un peu perdu, tu m'as toujours donné des pistes.

Ghenwa, heureusement que tu étais là ! Je te remercie, tout d'abord, de m'avoir suivi quotidiennement dans le travail de recherche, de m'avoir orienté et donné des idées pour aller toujours un cran plus loin. Je te remercie de m'avoir formé avec la rigueur et la passion qui te caractérisent. Je te remercie aussi d'avoir supporté mon caractère de chien quand j'étais au fond du seau et de m'avoir toujours remonté le moral. Je te remercie énormément d'être franche et honnête, de parler des choses sans détour de manière que travailler avec toi a été un grand plaisir.

Je voudrais remercier Blanca qui a toujours été disponible et si gentille et Abder, qui remonte le moral de tout le monde et détend l'atmosphère en faisant des blagues. Héhéheyyyyyyyyyyyyy ! A oui, je remercie aussi Julien qui est toujours là pour rire, faire du bruit et mettre une ambiance de fête au labo ! Je remercie aussi Nicolas qui s'est installé il n'y a pas longtemps au labo pour son humour et ses conseils et David, pour nos discussions sur la cursive extérieure à propos de tout et n'importe quoi.

Je remercie le Professeur Uhl de m'avoir accueilli dans son laboratoire à Münster pour une petite période ainsi que ses étudiants, Jana, Christian, Hans, Jens de m'avoir montré comment travailler avec des molécules à roulettes (comme dirait Rinoi) et pour les bières que l'on a bu tous ensemble. Du côté d'Amsterdam, je voudrais remercier Chris Slootweg et Emmanuel Nicolas pour leur gentillesse et leur réactivité dans notre travail de collaboration. Je remercie aussi Sébastien Bontemps qui a toujours été dispo quand j'ai eu besoin d'aide et Olivier Baslé qui m'a aidé quand je galérais avec les phosphine-boranes ainsi que Karinne Miquieu pour les calculs théoriques.

J'ai une pensée pour les doctorants et post-docs passés au labo qui m'ont marqué. Bien sûr Noel Nebra, un peu comme yoda pour moi (« yé pléfèle lé képap »), tu m'as beaucoup apporté par tes conseils. Je suis vraiment heureux que tu aies obtenu le concours de CR, surtout parce que maintenant tu es au labo tout le temps (☺). Fanny, je te remercie de l'ambiance que tu as mise dans le bureau, de ta bonne humeur au quotidien et de ton énergie espagnole. Nicolas Lassauque, j'ai apprécié échanger des livres avec toi et refaire le monde en buvant des bières, bonne chance à la ferme. Thibault, tu as vraiment organisé la vie festive du labo pendant un moment avec tes idées farfelues (comme la journée de la moustache), apparemment tout se passe bien pour toi, on se revoit aux vieilles charrues ! Jérôme, t'as à peu près un humour aussi pourri que le mien, c'est peut-être pour ça que l'on s'est bien entendus, j'espère que ça roule pour toi. Amparo, la grâce naturelle. Eric !!, mon canadien préféré, « je suis trop trop fatigué, je rentre à la maison faire des vidéo jeux ». Norio, j'espère pouvoir venir te dire bonjour un de ces quatre à Saitama ! Ricardo (Demi-lune) merci pour tous les conseils de

paillasse que tu m'as donné, je garde en tête ta méthode spéciale de cristallisation ! Dimitri, si tu n'avais pas été chimiste, tu aurais sans doute percé en tant qu'imitateur ! Manue, toi, tu aurais pu faire du rap, t'as sans doute un meilleur flow que Joey Starr, représente le Poitou-Charentes ! Olivier ! Le roi du PB ! Faouzi (monsieur le président), le type qui peut lancer quinze catalyses en une journée et faire quinze colonnes (j'exagère peut-être un peu).

Je voudrais aussi remercier tous les étudiants actuels du laboratoire avec une pensée toute particulière pour la team LBPB. Tout d'abord, merci à toi, Fériel, d'avoir été une collègue de paillasse aussi cool pendant les deux dernières années, de m'avoir supporté. Maintenant que ton sujet est lancé, tout va rouler sans problème (rilaaaaaaaaax). Richard, si ton labo était un X-Wing, tu serais sans doute le pilote. Tu vas voir, la chimie de coordination, c'est pas mal non plus ! Frankiki ! C'était chouette la fin de la thèse avec toi, reste motivé pour l'organisation des apéros ! Hie, Noel ! What's up with « la papaya » ? Amos, thanks for your advices, related to english speaking and chemistry and thanks a lot to push me into glass bottles with a longboard (☺). Max, bon courage pour ton post-doc à Amsterdam ! Gwen! Encore un an et c'est fini, tu tiens le bon bout, lâche rien (tu vas voir la rédaction c'est le plus fun) ! Dian dian, I hope everything will be fine for you, in two years you will be a master of catalysis (and, whenever you want you can cook again for me, I am 100 % ok). Abdallah, ok l'Ag c'est bien mais vas-y doucement, nous active pas tout le bâtiment, on en a besoin pour travailler. Sitze, if I would be as good as you to speak in public, I would have tried to become president, not chemist☺. Hey Marta, arrête le cuivre, ça sert seulement faire la cuisine ☺.

Je tiens tout particulièrement à remercier Yannick (Yaya) pour son amitié depuis que l'on s'est retrouvés ensemble à Toulouse et Natalia, qui m'as soutenu et qui me manque puisqu'elle est au Japon alors que j'écris ces lignes (attention à l'overdose de sushis !).

Merci également à tous les membres du personnel technique et administratif. Olivier (Volpat') qui s'est toujours montré disponible à me donner des tubes à pression en y ajoutant une blague salace. Merci à Serah et Maryse de m'avoir aidé à comprendre des papiers administratifs obscures et à les remplir (hé Maryse, je me suis un peu amélioré en trois ans, non ?). Merci à Olivier TDB, toujours disponible en cas problème de synthèse, Isabelle, toujours prête à réparer nos conneries dans la boîte à gant et Mister Lenk, qui voyage d'équipe en équipe pour préparer des produits. Merci aussi à Christian P. pour la spectrométrie de masse et pour tous les petits problèmes informatiques. Merci, tout particulièrement à Sonia et Nathalie qui m'ont initié à la cristallographie avec patience ainsi qu'aux RMNistes, Caroline, Pierre et Marc de l'université et Yannick et Christian du LCC.

Bon, la chimie c'est bien beau, mais il y a d'autres choses. Il y a d'abord la famille qui m'a toujours soutenu dans les moments difficiles et encouragé. J'ai donc une pensée spéciale pour mes parents qui ont toujours été là pour moi et pour mes deux frères, qui me sont tellement chers. J'ai aussi une pensée pour le reste de la famille, mes grand-parents, pour Clodette, ma voisine préférée.

Il y a aussi tous les potes, là pour discuter ou jouer de la guitare, pour oublier un peu le labo. Gargoulov, Guigui, Foufton, Marc, Mado, Alexis, Romain, Barbara, Julien, Nicolas, Adèle, Matisse, Laurent, je vous remercie tous.

Sommaire

Introduction générale	1
Applications des dérivés ambiphile	3
A. En optique.....	2
B. En catalyse	3
C. Capture de petites molécules	4
D. Stabilisation d'intermédiaires réactionnels.....	5
E. Les dérivés ambiphiles comme ligands pour les métaux de transitions	6
Objectif du travail de thèse	9
Références bibliographiques	12

Chapitre I : Synthèse et réactivité de boréniums stabilisés intramoléculairement par une phosphine..... 13

Contexte.....	14
A. Objectif du travail.....	14
B. Adduits de Lewis supportés par le fragment naphthyle.....	15
Etude de l'interaction donneur-accepteur P→B en position peri d'un noyau naphthalène	19
A. Synthèse et caractérisation de trois phosphine-boranes à espaceur naphthalène.....	19
1. Choix du fragment acide de Lewis.....	19
2. Synthèse et caractérisation des phosphine-boranes	20
3. Comparaison des données expérimentales.....	22
B. Description quantitative de l'interaction P → B	23
C. Conclusion.....	25
Etude de phosphine-boréniums : contexte	26

A.	Exemples historiques et stabilisation intramoléculaire	27
B.	Méthodes de préparation des boréniums.....	29
C.	Différent types de stabilisation.....	30
1.	Stabilisation dans des systèmes fortement conjugués	30
2.	Stabilisation cinétique du cation bore.....	31
3.	Stabilisation en position peri d'un noyau quinoline.....	32
4.	Stabilisation avec une phosphine.....	33

Synthèse et caractérisation d'une famille de boréniums stabilisés par le phosphore en position peri d'un noyau naphthalène..... 34

A.	Introduction d'un groupement amino sur le bore	35
1.	Synthèse et caractérisation du précurseur phosphine-borane	35
2.	Discussion quant à la structure du phosphine-borane 6.....	36
3.	Coordination du phosphine-borane 6 à l'or(I)	37
4.	Synthèse et caractérisation du borénium.....	38
5.	Discussion quant à la nature de 6^+	40
B.	Vers les alkyl- et aryl-boréniums.....	41
1.	Synthèse et caractérisation des phosphine-boranes	41
2.	Synthèse et caractérisation des alkyl- et aryl-boréniums.....	43
3.	Discussion des données analytiques obtenues pour 6^+ , 7^+ et 8^+	45
C.	Variation sur le squelette carboné.....	46
1.	Préparation d'un phosphine-borane à espaceur acénaphthalène	46
2.	Préparation du borénium en acénaphthalène.....	48
3.	Discussion quant aux données expérimentales obtenues	50
D.	Variation de la nature de la base de Lewis vers un fragment diphénylphosphine	50
1.	Synthèse et caractérisation des phosphine-boranes	51
2.	Discussion quant aux données analytiques obtenues.....	53
3.	Préparation des boréniums stabilisés par le fragment diphénylphosphine.....	53
4.	Discussion quant aux variations effectuées dans le système	54
E.	Détermination de l'acidité de Lewis du bore.....	55
1.	Quelques méthodes décrites	55

2. Variation du contre-anion en vue des études de réactivité	58
3. Estimation de l'acidité par la méthode de Gutmann	60
4. Estimation de l'acidité des boréniums par RMN ¹⁹ F.....	64
F. Réactivité des boréniums	66
1. Activation du dihydrogène.....	66
2. Protonolyse de la liaison B-Mes.....	71
Conclusion et perspectives.....	75
Références bibliographiques	76
Partie expérimentale.....	80

Chapitre II : Coordination d'un phosphine-alane aux métaux chlorures..... 119

Contexte.....	120
A. Objectif du travail.....	120
B. Quel mode de coordination pour quel modèle	121
1. Acide de Lewis pendant (I).....	121
2. Interaction avec un co-ligand (II)	123
3. Ionisation du métal de transition par abstraction d'un co-ligand (III)	124
C. Le ligand monophosphine-alane Mes ₂ PC(=CHPh)Al <i>t</i> Bu ₂	129
1. Présentation du dérivé ambiphile.....	130
2. Synthèse du dérivé ambiphile.....	130
3. Utilisation en réactivité de type « FLP »	132
Coordination du ligand phosphine-alane aux métaux chlorures.....	136
A. Coordination au Rh(I) et Pd(II)	136
1. Stratégie.....	136
2. Synthèse et caractérisation en solution des complexes de Rh(I) et Pd(II).....	136

3. Caractérisation à l'état solide et discussion.....	137
B. Coordination à l'or(I)	138
1. Coordination à un fragment d'or(I) riche	138
2. Génération d'un complexe d'or(I) cationique électrophile	140
C. Réactivité du complexe 5.....	143
1. Réactivité du complexe 5 vis-à-vis du phosphine-alane 1.....	143
2. Utilisation en catalyse	147
3. Coordination à un fragment d'or(I) pauvre	150
Conclusion et perspectives	154
Références bibliographiques	155
Partie expérimentale et théorique	158

Chapitre III : Interaction donneur-accepteur du métal vers l'aluminium supportée par un bras phosphine167

Contexte.....	168
A. Objectif du travail.....	168
B. Introduction historique	169
1. Découverte des ligands Z.....	169
2. Les métallaboratrans à ligand polyazoylborane.....	171
3. Recherche d'un formalisme.....	173
C. Vers une meilleure compréhension de l'interaction donneur-accepteur.....	174
1. Cas d'une série isoélectronique des groupes X et XI.....	174
2. Cas des mono et diphosphine-borane.....	176
3. Comparaison avec les phosphine-gallanes	177
4. L'aluminium comme ligand Z.....	179

Coordination d'un monophosphine-alane induisant une interaction donneur-accepteur du metal vers l'aluminium 182

- A. Coordination aux fragments Au-R par déplacement d'une phosphine..... 184
 - 1. Préparation des complexes (L)AuR et leur réactivité vis-à-vis du ligand 1..... 184
 - 2. Mise en évidence par RMN de la connectivité (1)AuMe 185
 - 3. Vers une triarylphosphine plus encombrée 187
- B. Coordination du monophosphine-alane à deux complexes d'or(I) faiblement coordinés 188
 - 1. Coordination à un fragment [Au(C₆F₅)] 188
 - 2. Coordination à un alcynure d'or(I) 191
 - 3. Mise en évidence qualitative de la force de l'interaction Au → Al 193
 - 4. Vers une description quantitative de l'interaction donneur-accepteur de l'or(I) vers l'aluminium 194
- C. Coordination au platine(0)..... 195
 - 1. Synthèse et caractérisation du complexe..... 196
 - 2. Discussion quant à la nature du complexe 6 198
- D. Réactivité du complexe [(1)Pt(PPh₃)] 6 vis-à-vis du dihydrogène 198
 - 1. Utilisation des ligands ambiphiles pour l'activation de H₂ par les métaux de transition 198
 - 2. Synthèse et caractérisation du complexe 200

Conclusion..... 202

Références bibliographiques 203

Partie expérimentale et théorique 206

Conclusions générales et perspectives 219

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au « Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction de Dr. Ghenwa Bouhadir et de Dr. Didier Bourissou (LHFA, Toulouse). Les études théoriques ont été réalisées par Dr. Karinne Miqueu, directrice de recherche à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Dr. Chris Slootweg, professeur assistant à la VU University of Amsterdam et Dr. Emmanuel Nicolas.

Conditions générales de manipulation

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées : le dichlorométhane, le pentane, l'acétonitrile et le chloroforme sur hydrure de calcium ; le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique, le benzène et le toluène sur sodium. Le THF, le pentane, le dichlorométhane, toluène et diéthyloxy ont également pu être séché avec le purificateur de solvant MBraun SPS-800 sur des colonnes filtrantes remplies de tamis moléculaire de 0.4 nm. Les chromatographies sont réalisées sur colonne de silicagel (60-100 Mesh) ou sur plaques préparatives Merck Silicagel 2mm, avec indicateur de fluorescence F_{254nm}.

Appareillage

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

RMN en solution : Bruker Avance 300, 400 et 500

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles, et exprimés en ppm. Les références sont le tétraméthylsilane pour le ¹³C et le ¹H, le CCl₃ pour le ¹⁹F, l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ³¹P. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), br (broad, signal large).

Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron, Sonia Ladeira et Rémy Brousses sur diffractomètres Bruker-AXS CCD-1000 et Bruker Kappa APEX II, Bruker-AXS APEX-II au niveau de la Structure fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97^[1] et SHELXL-97.^[2]

Point de fusion :

Appareil digital Electrothermal Stuart SMP40.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant les méthodes d'ionisation chimique (CH₄) et par électrospray (ESI) sur un spectromètre Waters LCT.

Microanalyse :

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC, Toulouse) et sur un Microanalyseur Flash EA1112 CHNS/O Thermo Electron (Centre régional de mesures physiques de l'Ouest, Rennes).

Etudes théoriques

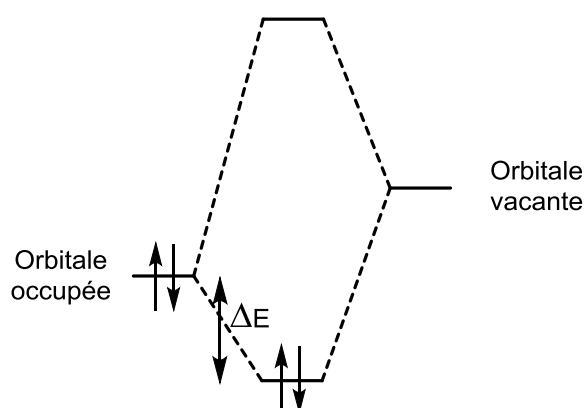
Les études théoriques ont été réalisées avec le logiciel de calcul Gaussian 09.^[3] Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles et les bases détaillées dans les Parties expérimentales de chaque chapitre. Quand cela s'est avéré nécessaire, des orbitales de polarisation ont été ajoutées sur les atomes lourds.

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

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

Des calculs de type NBO^[4,5] (Natural Bond Orbital) ont été effectués afin de décrire les différentes interactions étudiées. Il s'agit d'un traitement mathématique des fonctions propres, obtenu après un calcul itératif, permettant de localiser les doublets électroniques soit sur deux centres (liaison), soit sur un centre (paire libre). Un tel calcul permet de représenter les fonctions propres initiales sous une forme localisée correspondant au modèle de Lewis. Une paire libre, localisée sur un seul centre, est développée sur les orbitales atomiques de l'élément concerné. Une orbitale σ ou π est développée sur les orbitales atomiques s, p, d des deux centres impliqués dans la liaison. Un tel calcul permet entre autre de :

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



Descripteurs expérimentaux de l'état de valence

Tout au long de ce manuscrit, différents descripteurs expérimentaux de l'état de valence de l'acide de Lewis (bore ou aluminium) seront utilisés lors de l'interprétation des données structurales et spectroscopiques. Il convient de les présenter dès maintenant afin d'appréhender plus aisément les discussions des données analytiques.

En solution, la spectroscopie RMN est un outil très puissant à la description des changements de valences du phosphore et du bore. De manière générale, l'engagement du doublet libre d'une

phosphine dans une interaction donneur-accepteur avec un acide de Lewis conduit au déblindage du noyau du phosphore. Ce déblindage entraîne un déplacement à champ faible du signal observé en RMN ^{31}P . Les zones de déplacements chimiques concernés étant très dépendantes des substituants du phosphore, le déplacement chimique du phosphore dans un composé sera toujours comparé, nous regarderons donc des variations de déplacement chimique. Dans le cas du bore, la lecture des données RMN est plus directe puisqu'il est facile d'identifier un bore tricoordiné d'un bore tétracoordiné sur la seule base de la zone de déplacement chimique dans laquelle résonne le noyau de l'atome. On attribue de manière générale la zone à champ fort, entre -20 et 10 ppm, aux bores tétracoordinés et la zone à champ faible, entre 60 et 80 ppm, aux bores tricoordinés. Les situations intermédiaires seront discutées au cas par cas.

A l'état solide, deux descripteurs principaux seront utilisés pour estimer la force d'une interaction entre un atome donneur et un acide de Lewis sur la base des données structurales issues d'une analyse par diffraction des rayons X (DRX). Tout d'abord, la longueur de la liaison entre les deux atomes est indicative de sa force. Elle sera comparée à la somme des rayons de van der Waals^[6] ou covalents des deux atomes.^[7] Il est généralement accepté qu'un contact peut-être envisagé entre deux atomes si la distance qui les sépare est inférieure à la somme de leurs rayons de van der Waals. Pour qu'une interaction forte soit considérée, cette distance doit être proche de la somme des rayons covalents des deux atomes. Par souci de clarté, nous utiliserons le facteur r qui est égal au rapport de la distance mesurée par DRX entre les deux atomes sur la somme de leurs rayons covalents. Ainsi, une interaction entre deux atomes A et B est considérée d'autant plus forte que le facteur r de la liaison est proche de 1.

$$r = \frac{d(AB)_{\text{expérimentale}}}{\Sigma(Rc(A) + Rc(B))}$$

Le deuxième descripteur utilisé est la pyramidalisation de l'acide de Lewis. Cette pyramidalisation, dans le cas du bore ou de l'aluminium, résulte d'un changement d'hybridation de l'atome de sp^2 à sp^3 lorsqu'il est engagé dans une interaction avec un donneur d'électrons. On considère que, plus l'interaction est forte et plus l'atome est pyramidalisé. La somme des angles autour de l'acide de Lewis est formellement de 360° dans un environnement trigonal plan et diminue lorsqu'il est en interaction avec un nucléophile.

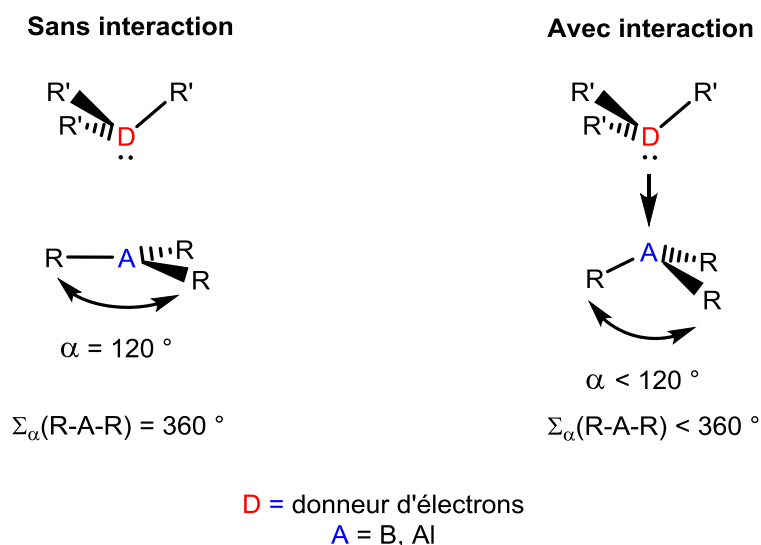


Figure 1. La pyramidalisation comme un descripteur géométrique de l'interaction

Abbréviations et sigles

Ar	Aryle
Alk	Alkyle
AIM	Atoms In Molecules
BCP	Bond Critical Point
CDCl ₃	<i>d</i> -chloroforme
C ₆ D ₆	<i>d</i> ⁶ -benzène
CD ₂ Cl ₂	<i>d</i> ² -dichlorométhane
CI	Ionisation chimique
Cp	Cyclopentadiényle
<i>t</i> Bu	<i>tertio</i> -Butyle
Cy	Cyclohexyle
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des rayons X
ESI	Ionisation par Electrospray
Et	Ethyle
Flu	Fluorène
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
IE	Impact électronique
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
HOTf	Acide trifluorométhanesulfonique
<i>i</i> Pr	Isopropyle
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
m.p.	Température de fusion
Me	Méthyle
Mes	Mésityle
MeOH	Méthanol
NBO	Natural Bonding Orbital
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
NHC	Carbène N-hétérocyclique
NTf ₂	tri(fluoromethylsulfonyl)imide
OM	Orbitale moléculaire
Ph	Phényle
R _c	Rayon covalent
R _{vdW}	Rayon de van der Waals
RMN	Résonance magnétique nucléaire
t.a.	Température Ambiante
THF	Tétrahydrofurane
tmeda	Triméthylethylene diamine
TMS	Triméthylsilane
UV	Ultra-violet
vdW	Van der Waals

Références bibliographiques

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [2] G. M. Sheldrick, *Göttingen* **1997**.
- [3] G. E. . M. Frisch, J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, V. . M. Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, H. B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Hratchian, X. Li, M. . P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M. . N. Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, J. A. . T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, E. K. . Peralta, Jr. J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark. M.; Heyd, J. J.; Brothers, J. . Kudin, N.; Staroverov, V. N; Kobayashi, R.; Normand, S. S. . T. Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, J. J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, et al., **2009**.
- [4] J. K. Glendening, E. D. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, **2001**.
- [5] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, R. A. E., J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, **2013**.
- [6] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871–885.
- [7] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.

Introduction générale

Ce travail porte sur les dérivés ambiphiles au sens de Lewis. Ces molécules combinent deux sites électroniquement complémentaires, un site donneur d'électrons qui possède un doublet libre et un site accepteur d'électrons qui possède une lacune électronique. Au sein d'un dérivé ambiphile, la base et l'acide de Lewis sont reliés par un squelette que l'on appelle « espaceur ». Ces espèces peuvent exister sous plusieurs formes. En effet, en l'absence de contraintes géométriques ou stériques au sein de la molécule, les deux sites sont liés inter- ou intra-moléculairement par une interaction de type donneur-accepteur, on parle d'adduits de Lewis. Dans le cas où ces deux fragments sont empêchés d'interagir pour raisons stériques ou géométriques, les deux sites sont formellement « libres » au sein de la molécule que l'on appelle alors une « paire de Lewis frustrée ».

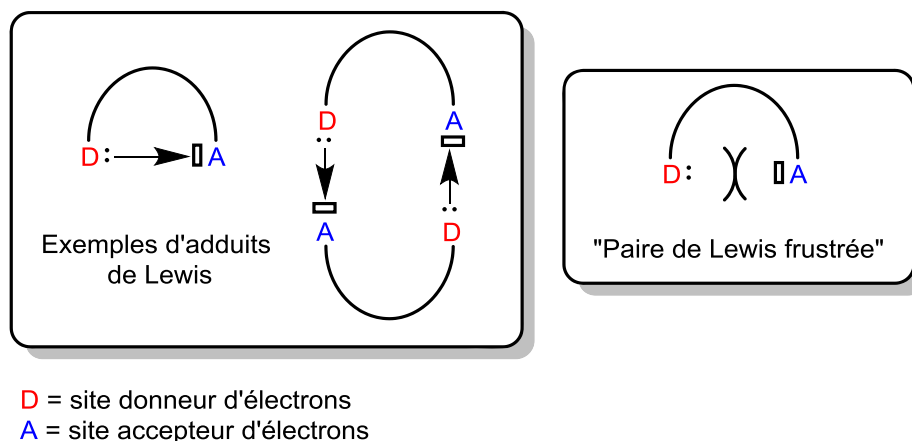


Figure 1. Adduits de Lewis et "Paires de Lewis Frustrées"

Comme nous allons le voir dans la suite, les dérivés ambiphiles au sens de Lewis ont trouvé de nombreuses applications en chimie moléculaire.

APPLICATIONS DES DERIVES AMBIPHILES

A. En optique

Lorsqu'ils sont traversés par une onde lumineuse de forte intensité, certains matériaux modifient cette onde en fréquence et peuvent faire interagir plusieurs ondes entre-elles. Ces phénomènes appartiennent au domaine de l'optique non linéaire qui a trouvé de nombreuses applications comme, par exemple, l'accélération du traitement et de la transmission des données voyageant par fibre optique. Les cristaux non linéaires font partie des matériaux présentant ce type de propriété et sont en général des sels inorganiques. Néanmoins, de plus en plus de matériaux organiques comportant des systèmes π étendus et conjugués sont utilisés comme des alternatives bon marché et faciles à préparer.

Le groupe de Marder a étudié des dérivés ambiphiles comportant un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons de type dimésitylboryle. Au sein de ces molécules, le site donneur est lié au site accepteur BMe₂ par un espaceur insaturé permettant la communication électronique entre les deux fragments.^[1,2] Il montra que certaines de ces molécules ambiphiles présentent en fait

des propriétés en optiques non linéaires et, du fait de leur simplicité de préparation, présentent une alternative intéressante aux systèmes connus. Les plus efficaces sont celles qui possèdent un écart HOMO-LUMO faible (comme dans le cas du fragment donneur diméthylamine par exemple) du fait de leur forte polarisation (contribution importante d'une forme canonique zwitterionique à l'état fondamental de la molécule amphiphile).

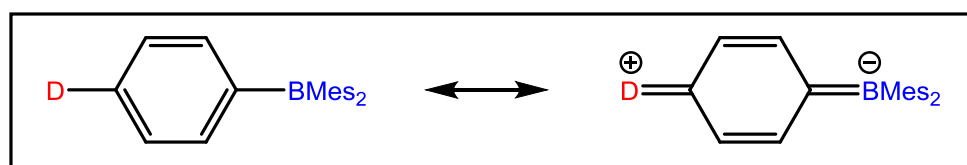
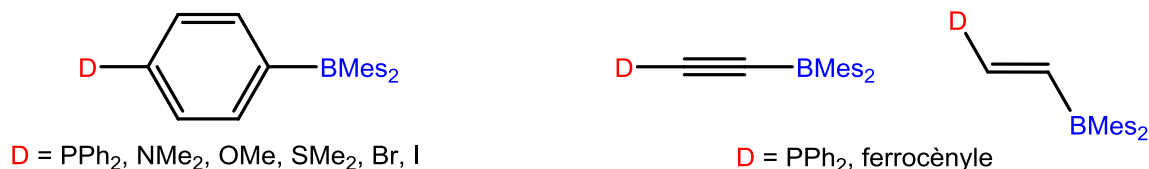


Figure 2. Dérivés ambiphiles décrits par Marder et formes canoniques du dérivé ambiphile à espaceur *p*-phénylène

Cette approche «push-pull» fut étendue à des systèmes cycliques de types cyclohétéroborines, combinant un atome de bore et un élément du groupe 15 ou 16.^[3,4]

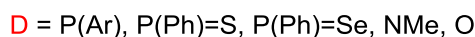
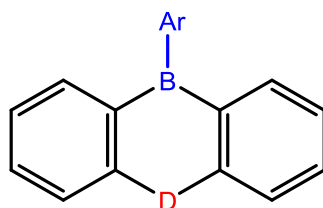


Figure 3. Cyclohétéroborines décrits par Kawashima

B. En catalyse

Une découverte importante de la chimie des dérivés ambiphiles est leur utilisation par Corey, Bakshi et Shibata en tant que catalyseurs bifonctionnels pour la réduction énantiosélective des cétones. Se basant sur les travaux préliminaires du groupe d'Itsuno,^[5] ils découvrirent que l'ajout d'une quantité catalytique d'oxaborolidine chirale à un mélange du réducteur BH₃ et d'une cétone accélère considérablement la réduction du carbonyle qui devient énantiosélective.^[6] En plus d'être un catalyseur très efficace, cet oxaborolidine est tout à fait accessible puisqu'il est préparé par simple couplage déshydrogénant entre un β-amino-alcool chiral et BH₃.

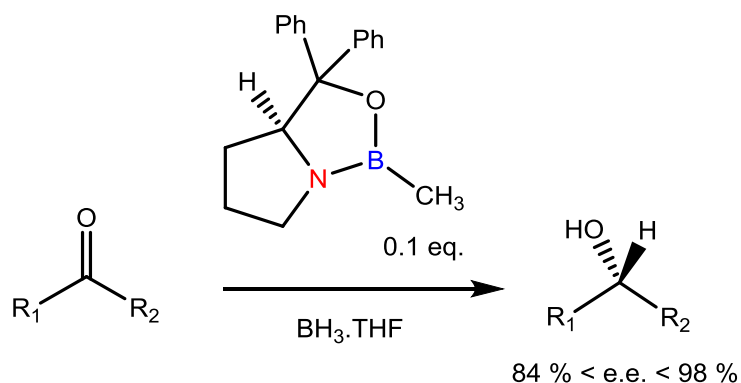


Figure 4. Réduction énantiosélective des cétones catalysée par une oxaborolidine

Suite à des études mécanistiques, ils montrèrent que l'activité supérieure de ce système réside dans l'action concomitante de l'amine et du bore au sein du catalyseur ambiphile. Tandis que l'amine renforce le caractère hydrure de BH_3 par complexation, la coordination de la cétone au bore exacerbe l'électrophilie du carbone (assistance électrophile). Cette activation duale conduit à un intermédiaire réactionnel à six chaînons favorable.^[7]

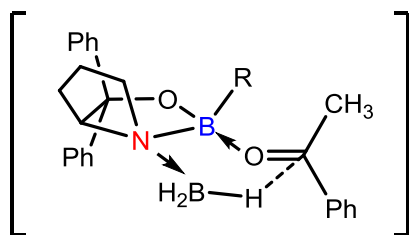


Figure 5. Intermédiaire à six chaînons postulé

C. Capture de petites molécules

L'utilisation du dihydrogène pour l'hydrogénation en l'absence d'un système métallique est un enjeu de la chimie actuelle. En effet, l'hydrogénation nécessite une première activation du dihydrogène thermodynamiquement stable (104 kcal/mol) puis son transfert sur un substrat organique, ce type de réactivité étant connu pour les métaux de transition qui possèdent différents degrés d'oxydations accessibles (séquence d'addition oxydante / élimination réductrice).

En 2006, le groupe de Stephan décrit l'activation et le transfert du dihydrogène par une « paire de Lewis frustrée » de type phosphine-borane. Ce résultat est tout à fait remarquable car il représente le premier exemple d'activation réversible du dihydrogène ne mettant pas en jeu un métal de transition.^[8] Le phosphine-borane utilisé est capable d'activer H_2 de façon hétérolytique conduisant à la formation d'un zwitterion contenant un groupement phosphonium et un groupement borate. Par simple chauffage, H_2 est libéré.

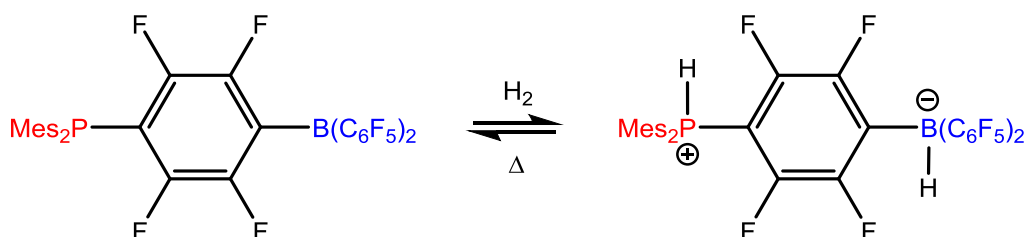


Figure 6. Activation réversible du dihydrogène par un phosphine-borane

La transfert du dihydrogène sur un substrat organique est aussi possible et le système s'est montré actif pour la réduction catalytique des imines, nitriles et aziridines sous pression d'H₂.^[9]

Depuis, de nombreux systèmes combinant une base de Lewis et un acide de Lewis du groupe 13, souvent le bore, se sont montrés capables d'activer des substrats insaturés comme le dioxyde de carbone ou bien les alcynes.^[10,11] Certains se sont aussi révélés actifs en catalyse d'hydrogénation de systèmes insaturés.^[12]

D. Stabilisation d'intermédiaires réactionnels

Notre groupe montra que les dérivés ambiphiles sont capables de piéger des molécules très réactives comme des intermédiaires réactionnels. De cette manière, des phosphazides (intermédiaires de la réaction de Staudinger) purent être isolés par action d'un phosphine-borane sur un azoture organique.

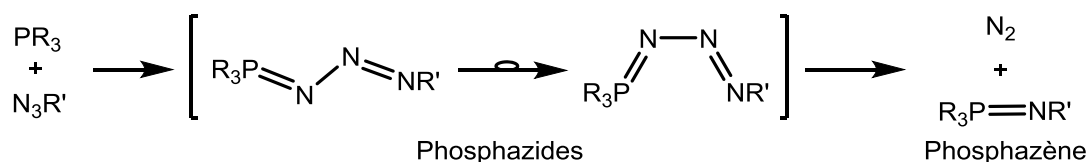


Figure 7. Réaction de Staudinger

Ici, l'interaction N_α → B est responsable de la stabilité thermique de la molécule.^[13] En effet, les phosphazides sont connus pour perdre spontanément une molécule de diazote pour conduire au phosphazènes correspondants. Stabilisés par le bore, cette perte de N₂ n'est observée qu'après un chauffage prolongé sous vide. De façon intéressante, les hétérodiènes cycliques à cinq chaînons obtenues s'isomérisent sous irradiation UV pour donner leur isomères cycliques à six chaînons dans lesquels l'interaction du N_β avec le fragment boryle est responsable de la stabilisation.

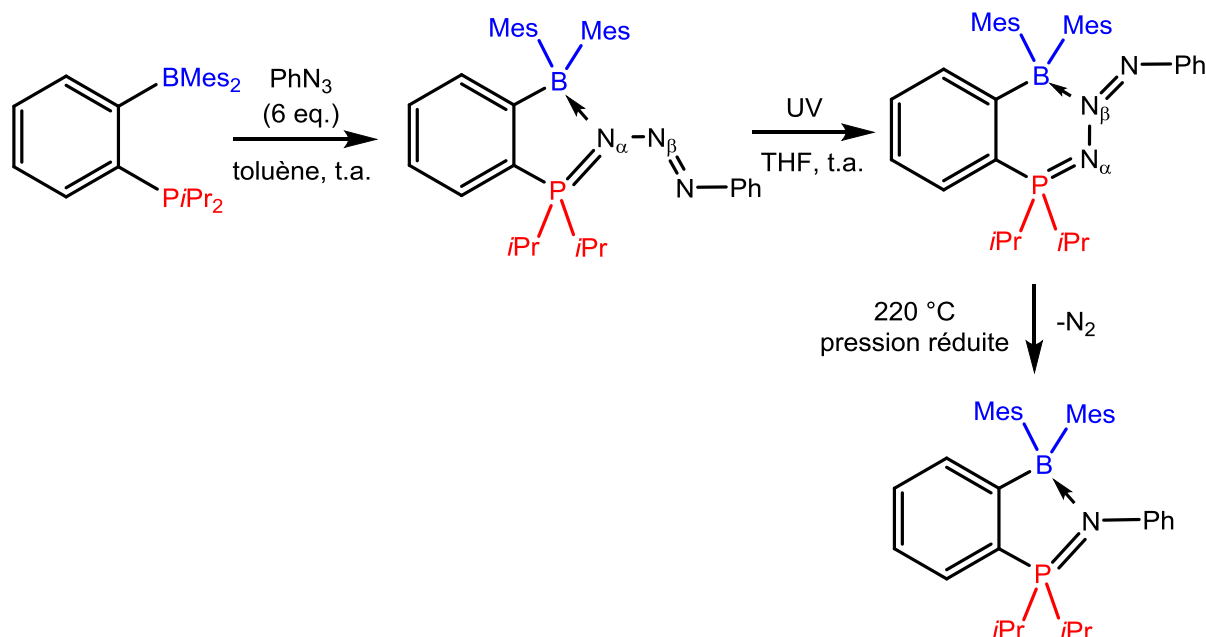


Figure 8. Piégeage d'un phosphazide par un phosphine borane

Le même phosphine-borane a permis d'isoler pour la première fois un zwitterion d'Huisgen, postulé comme étant la première espèce formée par réaction d'une phosphine avec un azodicarboxylate dans différentes transformations organiques (comme la réaction de Mitsunobu).^[14]

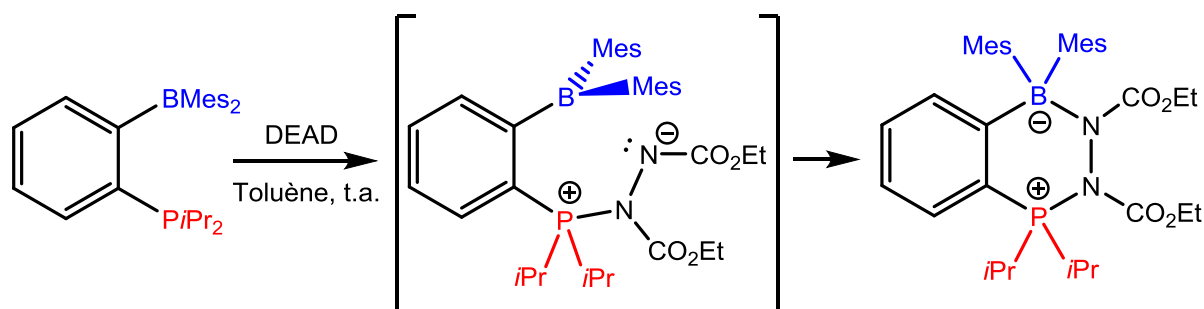


Figure 9. Formation d'un zwitterion de Huisgen stable

Il faut noter que l'efficacité du phosphine-borane à piéger des molécules insaturées par addition 1,2 dipolaire dépend fortement de la taille de l'espaceur carboné. Dans le cas de l'espaceur *ortho*-phénylène, l'addition conduit à la formation d'un cycle à six chaînons stable.

E. Les dérivés amphiphiles comme ligands pour les métaux de transitions.

L'utilisation d'un dérivé amphiphile comme ligand pour un métal de transition permet de maintenir l'acide de Lewis à proximité, voire dans la sphère de coordination du métal. L'assistance de la base de Lewis permet ainsi de favoriser l'établissement d'interactions de faibles énergies entre l'acide de Lewis et un co-ligand ou bien le métal lui-même.

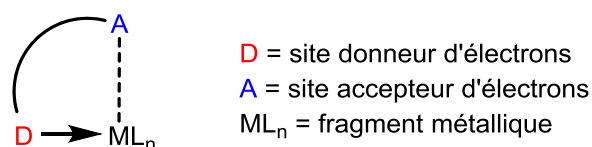


Figure 10. Schéma général de la coordination d'un ligand ambiphile à un métal de transition induisant une interaction intramoléculaire

Une des thématiques de notre groupe concerne l'étude de la coordination de ligand amphiphiles de type PE (E = élément du groupe 13, 14) comportant un espaceur de type *o*-phénylène. Ce système a été utilisé, entre autre, pour préparer le premier complexe d'or comportant une interaction donneur-accepteur Au → B. L'interaction est ici supportée par un bras phosphine et le complexe de géométrie en T résultant possède 14 électrons. Ce résultat est particulièrement important car ce type d'interaction n'avait jusqu'alors été observée que dans des complexes à géométries contraintes (ligands di ou tridentates) ou bien pour des complexes plus basiques (complexes anioniques ou complexes à plus de seize électrons).

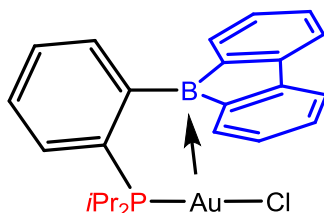


Figure 11. Interaction Au → B supportée par un seul bras phosphine

L'interaction entre le fragment acide de Lewis et le métal peut avoir un impact direct sur les propriétés des complexes résultants en catalyse. Récemment, des ligands monophosphine-boranes ont été évalués dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura au palladium.^[15]

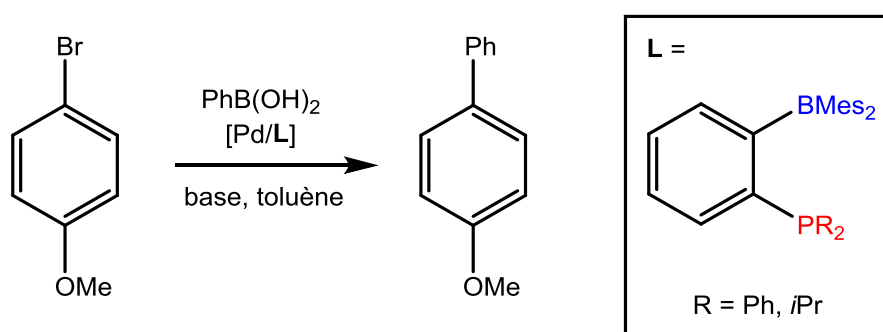
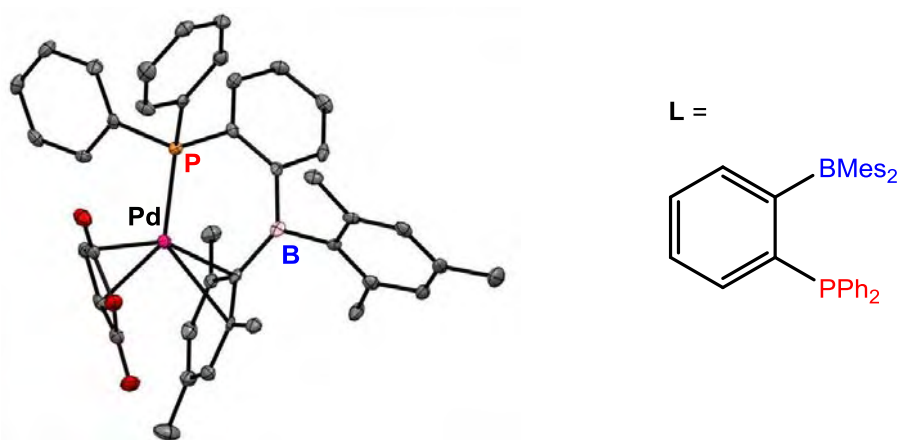


Figure 12. Réaction de couplage C-C catalysée par un complexe de Pd comportant un ligand phosphine-borane

Il s'avéra que l'acide de Lewis a un effet positif sur le processus catalytique, permettant même d'accéder aux produits de double couplage dans le cas des substrats de type 2,6-dichloropyridines.^[16] Des études montrèrent que ces ligands phosphine-boranes se comportent de façon analogue aux biarylphosphines de Buchwald vis-à-vis du palladium.^[17] En effet, à l'état solide, une coordination

secondaire η^2 -CC d'un groupement mésityle porté par le bore au palladium stabilise le fragment métallique à quatorze électrons. Cette coordination de l'aryle est sans doute à l'origine d'une meilleure stabilité du catalyseur et de l'effet positif du groupement boryle sur l'activité catalytique.



[(L)Pd(am)], am = anhydride maléique

Figure 13. Interaction η^2 -CC dans un complexe de Pd comportant un ligand phosphine-borane

L'utilisation de ligands ambiphiles peut aussi permettre les processus coopératifs entre le métal de transition et l'acide de Lewis. Le groupe de Peters utilisa cette approche pour étudier les propriétés d'une paire de Lewis consistant en un fragment borane et le nickel (0). Le bore est ici maintenu dans la première sphère de coordination du métal par l'assistance chélate de deux bras phosphine et une interaction directe avec le centre métallique. En fonction du groupement porté par le bore, cette interaction est plus ou moins forte ce qui a un impact important sur la réactivité. En effet, dans le cas du borane substitué par un phényle, cette interaction est forte et la paire de Lewis est alors inerte vis-à-vis du dihydrogène tandis que dans le cas du borane substitué par un groupement mésityle, l'interaction entre le nickel(0) et le bore est affaiblie pour des raisons stériques et la paire de Lewis labile est capable d'activer le dihydrogène de façon hétérolytique.

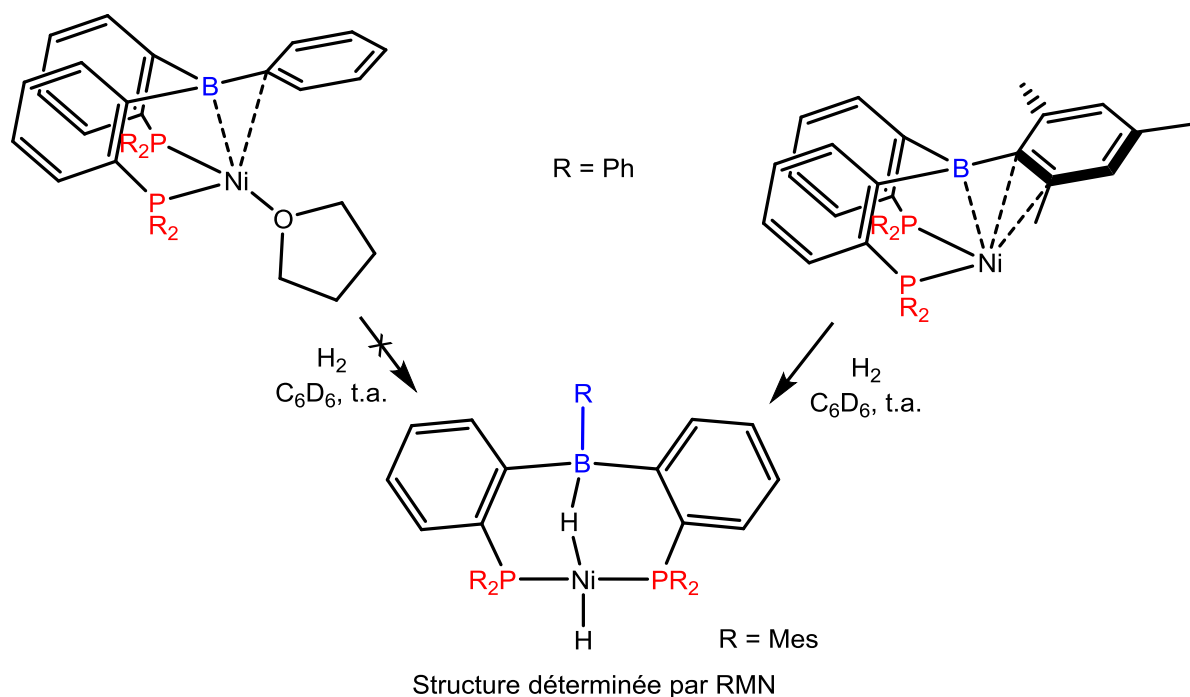


Figure 14. Complexes diphosphine-boranes du Ni(0) décrit par Peters et activation de H₂

La différence de réactivité entre ces deux complexes très similaires structurellement met bien en avant la grande importance d'un *design* fin du ligand ambiphile qui doit être adapté à la réactivité recherchée.

OBJECTIF DU TRAVAIL DE THESE

De notre côté, nous nous sommes intéressés à plusieurs facettes de la chimie des dérivés ambiphiles. Le premier chapitre porte sur l'étude d'adduits de Lewis de type phosphine-boranes et sur la préparation et l'étude en réactivité de cations du bore correspondants. Les deuxième et troisième chapitres sont, quant à eux, consacrés à la chimie de coordination d'un ligand monophosphine-alane.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'interaction donneur-accepteur P → B au sein d'une famille de phosphine-boranes. Les interactions donneur-accepteur sont omniprésentes et les décrire précisément d'un point de vue théorique ainsi que comprendre ce qui permet ou bien empêche leur établissement est particulièrement important d'un point de vue fondamental. Dans cette étude, nous avons choisi de connecter les fragments électroniquement complémentaires en position *peri* d'un noyau naphthalène, qui est rigide, de façon à contraindre l'interaction.

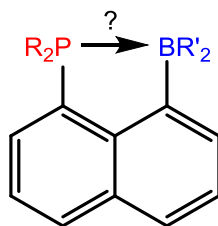


Figure 15. Phosphine-borane à espaceur 1,8-naphthyle

Nous avons cherché à décrire précisément la force d'une telle interaction ainsi que les conséquences électroniques et géométriques de son établissement sur l'acide et la base de Lewis. Nous nous sommes focalisés sur l'influence de l'acidité du groupement boryle ainsi que de son encombrement sur les descripteurs expérimentaux et théoriques de cette interaction.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu tirer profit de la modularité structurale de ce système pour préparer une famille de cations du bore stabilisés intramoléculairement par la phosphine en position *peri*. Les boréniums (cations du bore stabilisés par un ligand donneur à deux électrons) sont très intéressants, aussi bien d'un point de vue fondamental que pour des applications en réactivité. En effet, du fait de la présence de deux lacunes électroniques formelles sur le même atome de bore, ces espèces possèdent une électrophilie exacerbée et sont des substitués intéressants aux arylboranes perfluorés. Par l'utilisation de différentes techniques, nous avons cherché à évaluer l'électrophilie de ces boréniums et nous avons voulu étudier leur réactivité vis-à-vis de petites molécules.

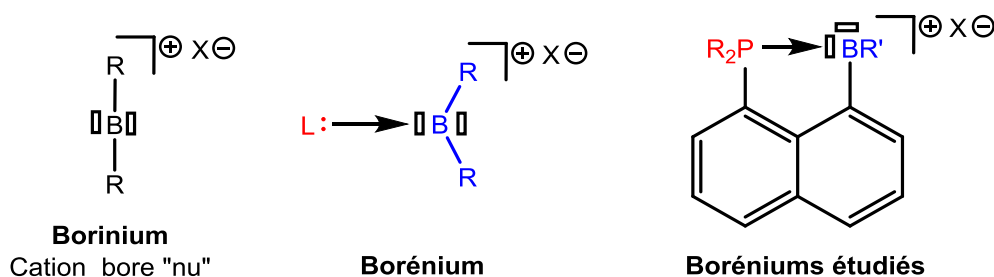


Figure 16. Schéma général d'un borinium / borénium et système étudié

Nous nous sommes ensuite tournés vers la chimie de coordination d'un ligand de type phosphine-alane. Contrairement aux phosphine-boranes, la chimie de coordination de ces dérivés ambiphiles est très peu développée du fait de la sensibilité des motifs et de la difficulté de préparation des ligands. Le ligand étudié possède un espaceur à un atome de carbone d'hybridation sp^2 et représente ainsi un modèle unique en son genre. Nous avons étudié son comportement vis-à-vis de différents fragments métalliques ainsi que la réactivité des complexes résultants.

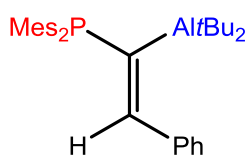


Figure 17. Ligand monophosphine-alane à espaceur C_{sp^2}

Nous nous sommes tout d'abord tournés vers des complexes de métaux de transition contenant un ligand chlorure avec une attention particulière à la chimie de coordination de l'or(I). Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés aux différents modes de coordination adoptés par le ligand ambiphile en fonction de la géométrie du fragment métallique considéré et de la nature des co-ligands. L'utilisation de telles espèces en catalyse a aussi fait partie de l'étude.

Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés σ -acceptrices d'un tel ligand vis-à-vis des métaux d^{10} . Nous avons estimé la capacité de l'aluminium à accepter un transfert de densité électronique de la part du métal de transition et nous nous sommes posés la question de l'influence des co-ligands sur la force de cette interaction. Finalement, nous avons étudié la réactivité des complexes résultants vis-à-vis de petites molécules.

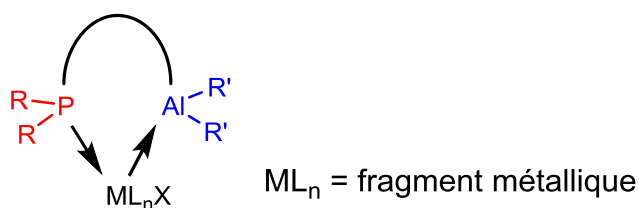


Figure 18. Interaction $M \rightarrow Al$ supportée par un bras phosphine

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1489–1492.
- [2] Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, C. Lap-Tak, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27–37.
- [3] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4373–4376.
- [4] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9137–9144.
- [5] A. Hirao, S. Itsuno, S. Nakahama, N. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 315–317.
- [6] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C. P. Chen, V. K. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925–7926.
- [7] E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986–2012.
- [8] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [9] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053.
- [10] C. M. Mömming, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280–12289.
- [11] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797.
- [12] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546.
- [13] M. W. P. Bebbington, S. Bontemps, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3333–3336.
- [14] S. Moebis-Sanchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2008**, 3435–3437.
- [15] R. Malacea, N. Saffon, M. Gómez, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8163–8165.
- [16] R. Malacea, F. Chahdoura, M. Devillard, N. Saffon, M. Gómez, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2274–2284.
- [17] T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5096–5101.

CHAPITRE I
Synthèse et réactivité de boréniums
stabilisés intramoléculairement par
une phosphine

CONTEXTE

A. Objectif du travail

Les interactions donneur-accepteur sont omniprésentes en chimie et les motifs structuraux qui contiennent des interactions entre une base et un acide au sens de Lewis sont extrêmement variés. Les adduits du bloc p, comme les amine-boranes,^[1] sont des exemples typiques de molécules dont la cohésion est maintenue par une interaction donneur-accepteur. Néanmoins on les retrouve aussi au sein des complexes de métaux de transition ainsi que dans les composés hypervalents.^[2] Bien que ce type d'interaction soit connu depuis très longtemps,^[3] leur description précise en termes de nature et de force constitue une problématique importante.

De notre côté, nous nous sommes intéressés à décrire, grâce à des outils expérimentaux et théoriques, la nature précise et la force de l'interaction mise en place entre une phosphine et un borane dans un système rigide. En effet, les fragments acide et basique au sens de Lewis ont été connectés par un fragment naphthyle (**Figure 1**), une plateforme carbonée qui s'est déjà montrée très précieuse pour l'isolation d'adduits de Lewis comme nous le verrons par la suite.

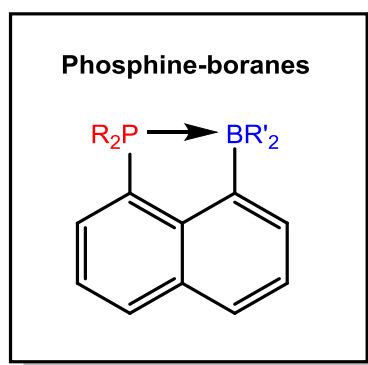


Figure 1. Adduits de Lewis PB étudiés

Dans la suite de notre étude, nous avons voulu étendre cette approche intramoléculaire à la génération de boréniums stabilisés par la phosphine. Les boréniums constituent une classe de cations du bore stabilisés par un ligand neutre donneur à deux électrons (**Figure 2**). Ces espèces sont très intéressantes du fait de leur grande déficience électronique qui leur confère une réactivité supérieure aux boranes neutres. Ils font partie de la famille des « super acides de Lewis ».

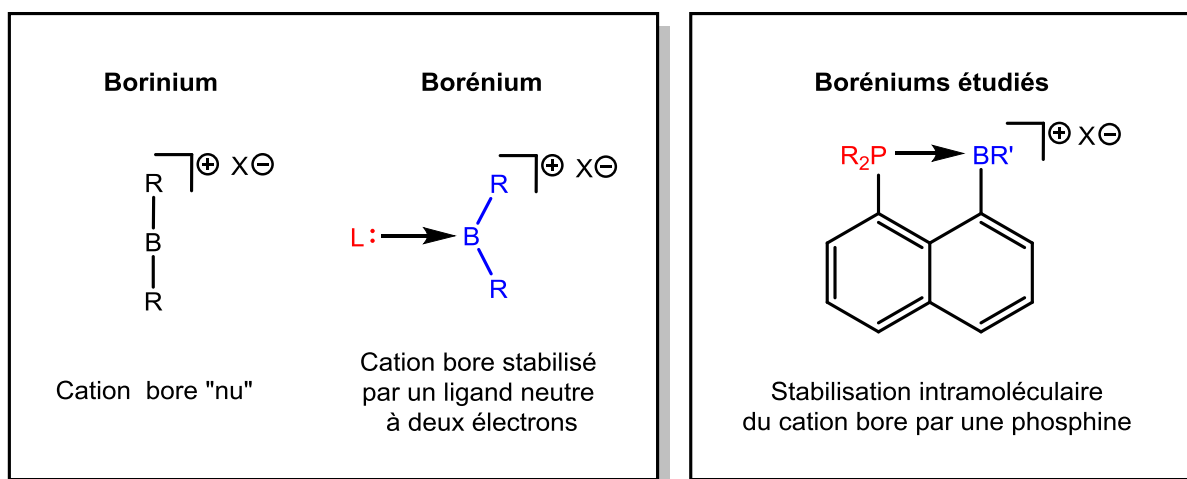


Figure 2. Schéma général d'un borinium / borénium et boréniums d'intérêt

Bien que de nombreux exemples de cations du bore ont maintenant été décrits et ont été structuralement caractérisés, les études sont en général très spécifiques et non comparatives.

Nous avons ainsi tiré profit de la grande modularité structurale du système précédemment étudié pour préparer une famille de boréniums. Ces cations ont été comparés, sur la base d'analyses expérimentales, de façon à rendre compte des paramètres qui influencent l'acidité du bore et de façon à confronter les méthodes qui permettent de l'estimer. Finalement, nous avons étudié la réactivité de telles espèces vis-à-vis de petites molécules.

Avant de détailler les résultats obtenus au cours de notre étude, nous allons dresser un court état de l'art de la chimie des adduits de Lewis du bloc p en position *peri* du noyau naphthalène.

B. Adduits de Lewis supportés par le fragment naphthyle

La chimie des paires de Lewis a connu un véritable regain d'intérêt durant la dernière décennie suite à l'introduction du concept de « paire de Lewis frustrée » par les groupes de Stephan et Erker. Ils montrèrent qu'une paire de Lewis dans laquelle les fragments acides et basiques ne peuvent pas interagir pour des raisons stériques ou bien géométriques est capable d'activer et de transférer le dihydrogène.^[4-6] Il a été montré plus tard que ce comportement n'est en fait pas limité aux « paires de Lewis frustrée ». En effet, beaucoup d'adduits de Lewis du bloc p sont réactifs vis-à-vis des petites molécules du fait d'un équilibre en solution entre forme « fermée » (avec interaction donneur-accepteur) et forme « ouverte » (sans interaction donneur-accepteur).^[7,8]

L'approche consistant à introduire l'acide et la base au sens de Lewis en position *peri* d'un noyau naphthalène a montré son efficacité pour l'étude des interactions donneur-accepteur. En effet, en l'absence de déformation, la distance séparant les deux fragments n'est que de 2.5 Å ce qui permet une interaction optimale entre les deux fragments électroniquement complémentaires.^[9] En 2000, le groupe de Cowley, utilisa ce squelette carboné pour stabiliser des adduits amine-alane, -gallane et -indane. Ces adduits entre une amine et un élément du groupe 13 furent comparés sur la base d'analyses par diffraction des rayons X.^[10] Au sein de l'amine-alane, l'interaction donneur-accepteur

entre l'azote et l'aluminium est forte comme l'indique la distance AlN à l'état solide ($d = 2.016(4) \text{ \AA}$) qui excède la somme des rayons covalents des deux atomes de seulement 5 %. En passant au gallium, l'interaction semble s'affaiblir légèrement, la distance GaN ($d = 2.071(7) \text{ \AA}$) excède alors de 7 % la somme des rayons covalents des deux atomes, ce qui est cohérent avec la plus faible acidité de Lewis du gallium en comparaison de l'aluminium. Finalement, dans le cas de l'indium, la liaison est beaucoup plus longue ($d = 2.404(7) \text{ \AA}$) ce qui s'explique par la plus grande taille de cet atome qui permet sa pentacoordination par formation d'un dimère. La cohésion de ce dimère est maintenue par deux ponts chlorures provenant chacun d'un fragment dichloroindium (**Figure 3**).

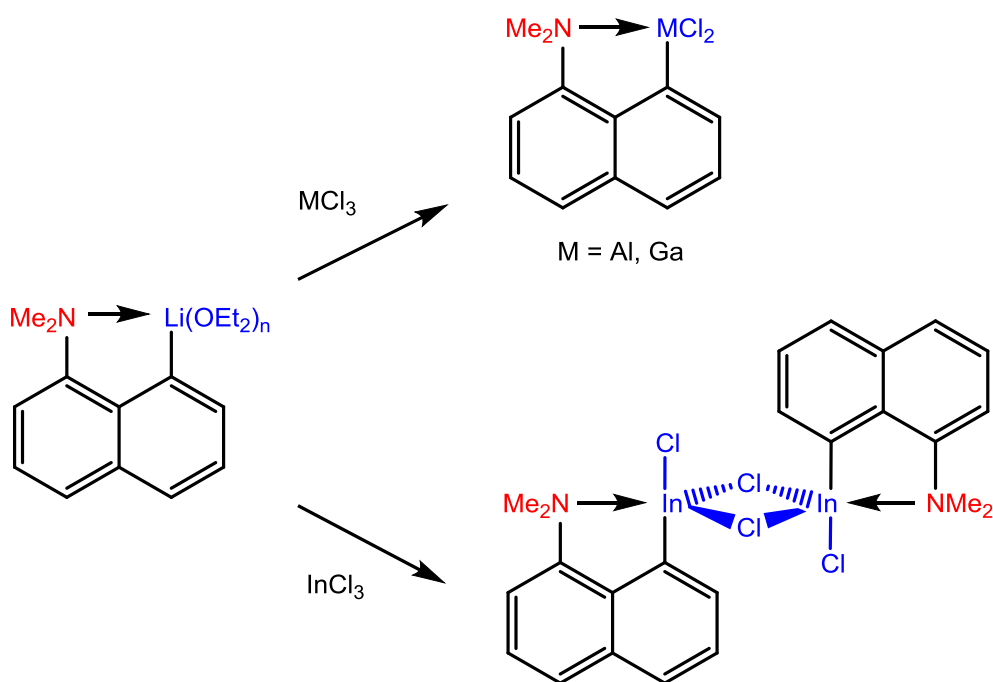


Figure 3. Synthèse des amine-alane, -gallane et -indane de Cowley

Un peu plus tard, le groupe de Schumann publia une étude plus large sur la préparation d'adduits amino-alane intramoléculaires dans des systèmes *o*-benzyle et 1,8-naphthyle. Ils caractérisèrent trois nouveaux adduits amino- et bis(amino)-alane en position *peri* du noyau naphthalène.^[11]

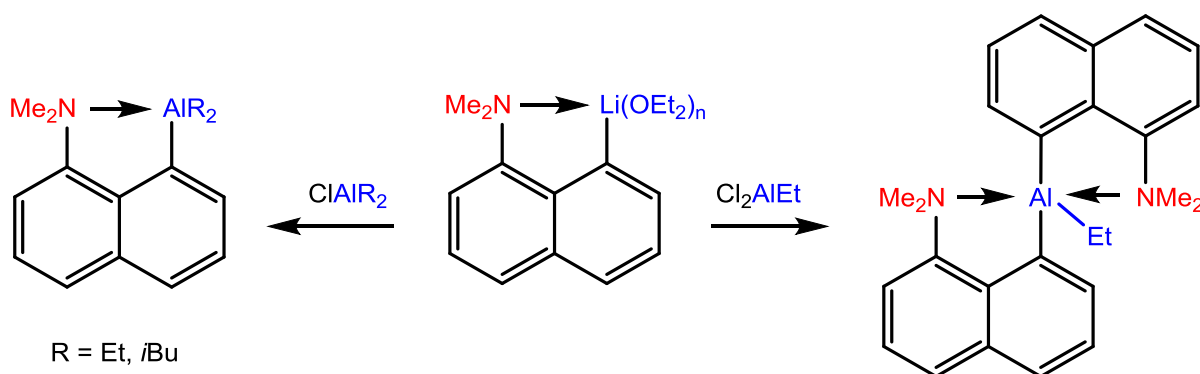


Figure 4. Amino et bis(amino)alane de Schumann

L'utilisation de l'espaceur naphthyle n'est pas limitée aux adduits du groupe 13. Par exemple, le groupe de Tamao décrit une famille de silylènes stabilisés et leur étude en réactivité vis-à-vis de

petites molécules (**Figure 5**).^[12,13] La stabilisation du silicium par une amine dans ce système conduit formellement à deux formes mésomériques extrêmes allant du complexe de silylène au sila-ylure d'ammonium. La contribution de ces formes à la structure électronique du composé a pu être mise en évidence par sa réactivité versatile en fonction du substrat.

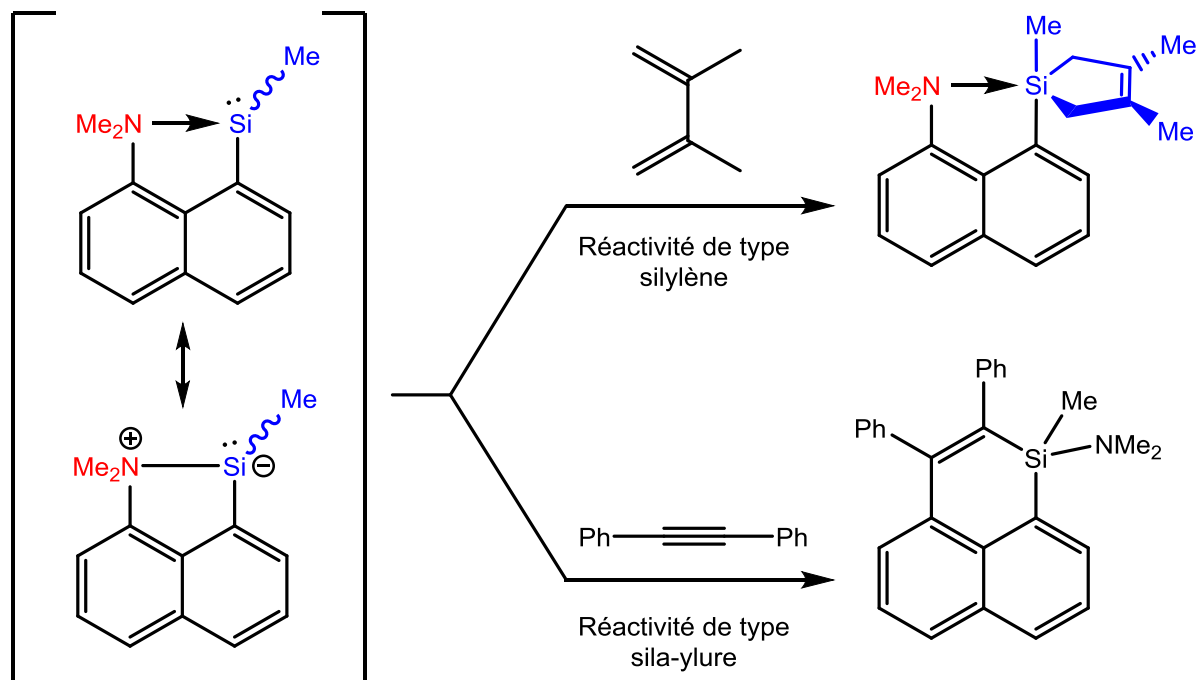


Figure 5. Deux description limites de l'interaction N / Si et réactivité

Utilisant un squelette carboné légèrement différent, l'acénaphthalène, le groupe de Kilian décrit récemment un exemple rare de complexe donneur-accepteur phosphine / dichlorophosphine (**Figure 6**).^[14] La réduction de ce composé par $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ puis le simple déplacement des ligands boranes par une amine secondaire permet d'accéder sélectivement au complexe phosphine / phosphinidène.^[15]

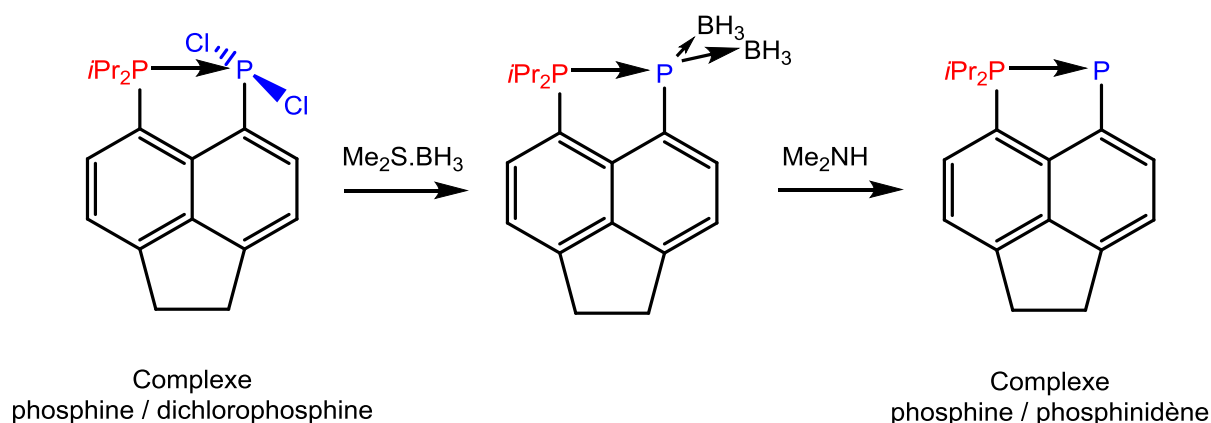


Figure 6. Système donneur-accepteur P / P décrit par Kilian

Les phosphine-boranes à espaceur naphthalène n'ont, quant à eux, pour ainsi dire pas été étudiés. Lorsque nous avons entamé notre étude, seuls trois composés de ce type avaient été décrits dans la littérature par les groupes de Sasamori et Tokitoh (**Figure 7**). Ces composés représentaient alors des

intermédiaires synthétiques de la préparation des 1-phospha-2-boraacénaphthalènes correspondants.^[16]

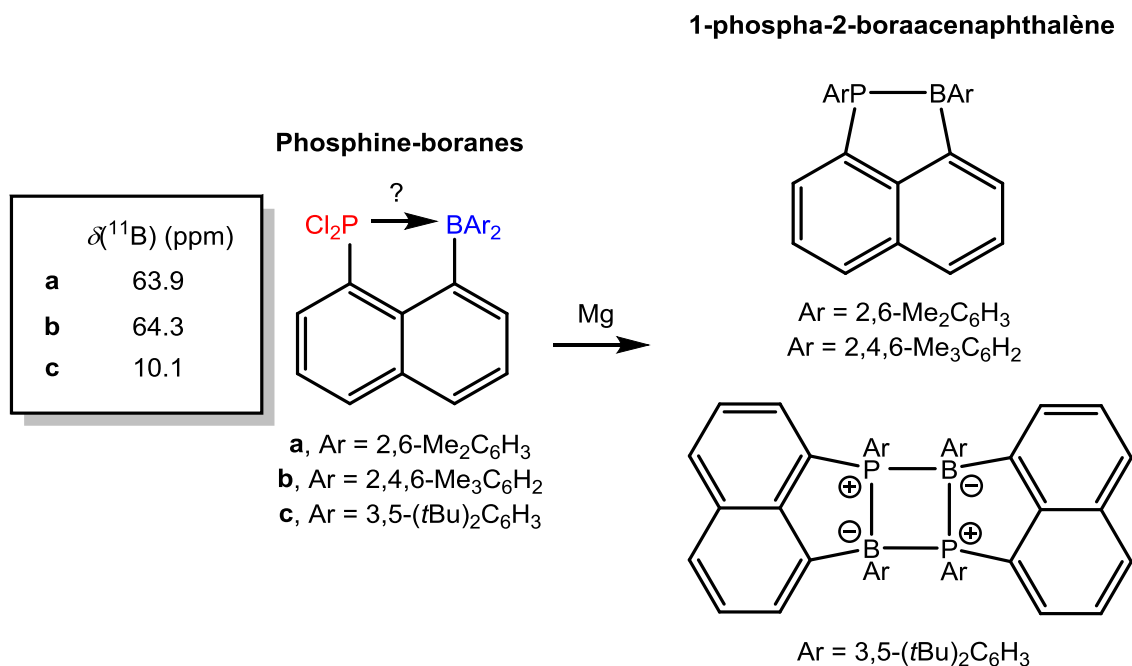


Figure 7. Synthèse des 1-phospha-2-boraacénaphthalènes et RMN ¹¹B des phosphine-boranes précurseurs

Sur la base de la RMN ¹¹B, qui permet de discriminer entre un bore tri et tetracoordiné, les auteurs proposèrent l'existence d'une interaction donneur-accepteur du phosphore vers le bore dans le dichlorophosphine-borane de départ comportant le fragment boryle le moins encombré (Ar = 3,5-(tBu)₂C₆H₃). Ils émettent l'hypothèse que la présence de groupement méthyles en *ortho* des aryles portés par le bore dans les composés **a** et **b** empêche l'établissement de cette interaction.

Peu de temps après la publication de notre étude, le groupe de Wang a décrit un phosphine-borane à espaceur 1,8-naphthyle présentant une très forte congestion stérique du fait de la présence de fragments basique (PPh₂) et acide (BMe₂) encombrés.^[17] A l'état solide et en solution, ce phosphine-borane est « fermé » et son inertie vis-à-vis de multiples substrats (H₂, O₂, CO₂, phenylacétylène) semble indiquer que l'interaction donneur-accepteur mise en jeu est forte. Il réagit néanmoins avec certains oxydants halogénés (PhICl₂ ou I₂), réactions qui conduisent à l'isolation du produit d'insertion formelle d'un oxygène entre le phosphore et le bore. Les auteurs expliquent la formation de ce produit par la formation intermédiaire d'un produit d'oxydation de la phosphine dans lequel le phosphore est lié à deux halogénures. Ce produit, très sensible à l'eau, se décompose par libération de deux équivalents d'halogénure d'acide pour donner le produit observé.

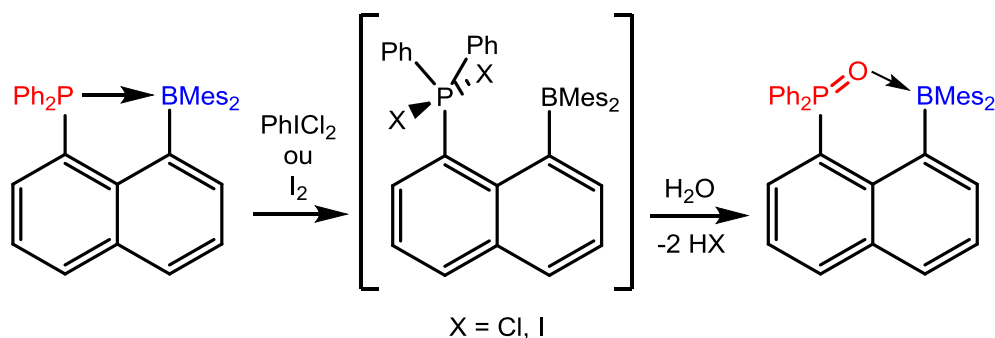


Figure 8. Réaction d'un phosphine-borane à espaceur naphthalène en présence d'un oxydant halogéné

Deux autres phosphine-boranes à espaceur naphthalène et acenaphthalène furent décrits par le groupe de Mebs.^[18] Etant donné que nous reviendrons sur cette étude dans la suite de ce chapitre, elle ne sera pas détaillée ici.

ETUDE DE L'INTERACTION DONNEUR-ACCEPTEUR P→B EN POSITION PERI D'UN NOYAU NAPHTHALENE

Par utilisation de l'espaceur naphthalène connu pour « forcer » l'interaction donneur-accepteur entre deux fragments électroniquement complémentaires en position *peri*, notre approche est inverse à celle utilisée dans la chimie des paires de Lewis frustrées. Par ce biais, nous avons voulu répondre aux questions suivantes : jusqu'à quel point l'encombrement stérique autour du bore permet-il l'établissement de l'interaction P→B ? Quelles sont les conséquences géométriques et électroniques de l'interaction sur les fragments acide et basique ? L'espaceur naphthalène est-il totalement rigide ou peut-il répondre à l'interaction en se déformant ? Pour répondre à ces questions, nous avons étudié l'impact de l'environnement stérique et électronique du bore sur l'interaction P→B. Ainsi, la base de Lewis a été gardée constante, et c'est la nature des substituants portés par le bore qui constitue la variable de cette étude. En ce qui concerne la base de Lewis, nous avons opté pour le fragment diisopropylphosphine, facile d'introduction sur le noyau naphthalène et très donneur.

A. Synthèse et caractérisation de trois phosphine-boranes à espaceur naphthalène

1. Choix du fragment acide de Lewis

Les trois fragments acides au sens de Lewis choisis sont le dicyclohexylboryle, le dimésitylboryle et le borafluorényle (**Figure 8**). Nous nous sommes tournés vers ces groupements pour deux raisons. Tout d'abord, ces trois fragments possèdent des différences notables en termes d'acidité et d'encombrement stérique. Le dimésitylboryle est le fragment le moins acide du fait de son encombrement stérique très important. Le groupement borafluorényle (boraf) est le plus acide du fait de l'antiaromaticité formelle de son système π délocalisé à 12 électrons. Le dicyclohexylboryle

possède une acidité intermédiaire dans la série. Deuxièmement, les phosphine-boranes à espaceur *o*-phénylène comprenant ces fragments boryles ont été étudiés en détails par notre groupe (en chimie de coordination), permettant donc une comparaison de l'influence de l'espaceur.^[19,20]

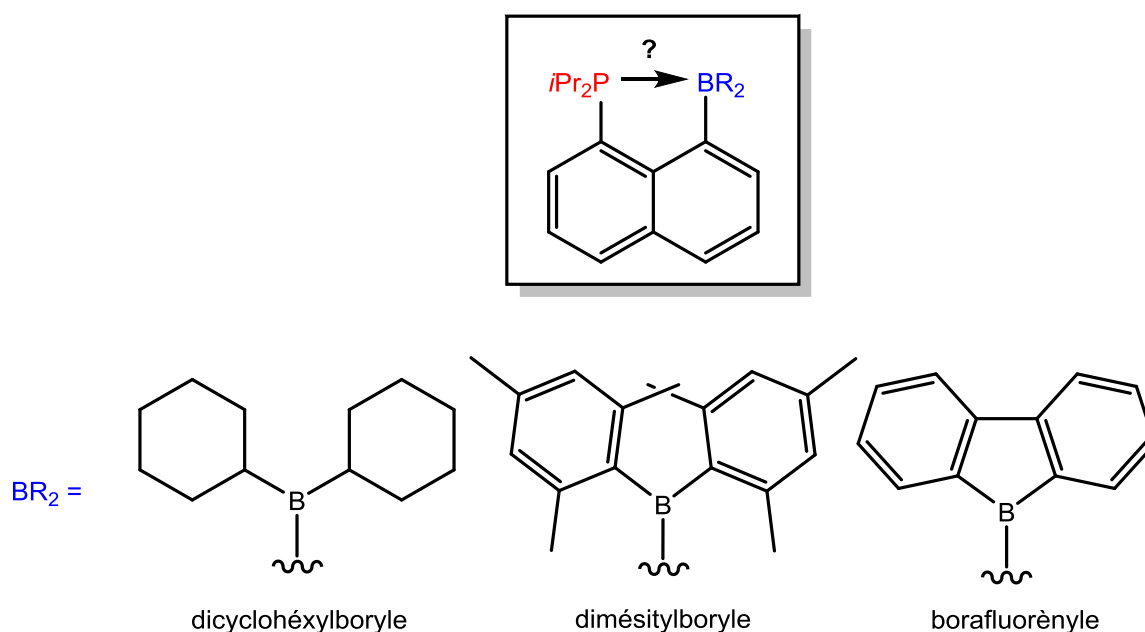


Figure 9. Schéma général du phosphine-borane ciblé et fragments boryles choisis

2. Synthèse et caractérisation des phosphine-boranes

La première étape de la synthèse des composés correspond à l'introduction de la phosphine sur le squelette carboné. Elle a été réalisée suivant une séquence d'échange halogène / lithium entre le butyl-lithium et le diidonaphthalène suivi d'un piégeage électrophile du lithien par la chlorodiisopropylphosphine.

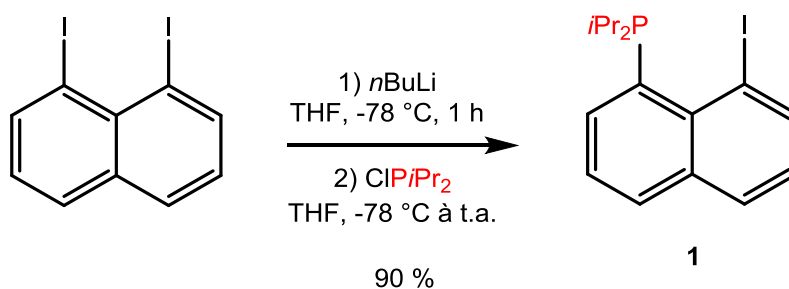


Figure 10. Synthèse du composé 1

La RMN ^{31}P du brut de la réaction révèle la présence d'une nouvelle espèce résonnant sous la forme d'un singulet à champ fort ($\delta = -7.9$ ppm) par rapport à la chlorodiisopropylphosphine ($\delta = 131$ ppm). Après évaporation du solvant et purification par chromatographie sur colonne de silice, le 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalène **1** est obtenu avec un bon rendement sous la forme d'une huile jaune intense.

L'introduction des fragments borés sur le naphthalène suit la même méthode de synthèse. Tout d'abord un échange halogène / lithium entre le composé **1** et le butyl-lithium est effectué dans

l'éther conduisant à la précipitation du sel de lithium. Ce sel est lavé puis traité par une quantité stoechiométrique d'halogénoborane à basse température dans le toluène.

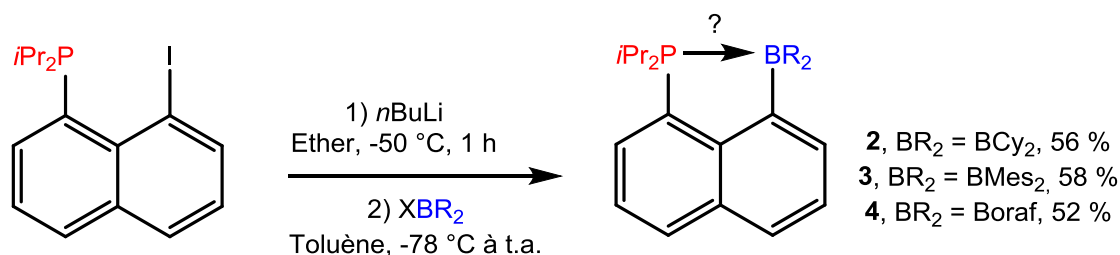


Figure 11. Synthèse des composés 2, 3 et 4

Pour chacune des réactions, le suivi par RMN ^{31}P montre la disparition du signal correspondant à l'espèce **1** et l'apparition d'un nouveau signal à champ faible (**2**, $\delta = 23.4\text{ ppm}$; **3**, $\delta = 17.1\text{ ppm}$; **4**, $\delta = 25.1\text{ ppm}$) ce qui pourrait indiquer que le doublet du phosphore est maintenant engagé. L'analyse des composés **2** et **4** par spectrométrie de masse fournit les formules générales correspondant aux deux produits attendus ce qui indique que la réaction a bien conduit à l'introduction du bore sur le noyau naphthalène. De plus, la RMN ^{11}B montre, dans les trois cas, la présence d'un signal à champ fort caractéristique des bores tétracoordinés (**2**, $\delta = 0.1\text{ ppm}$; **3**, $\delta = 16.2\text{ ppm}$; **4**, $\delta = -8.5\text{ ppm}$). Ces signaux sont très blindés en comparaison des boranes tricoordinés libres correspondants (BCy_3 , $\delta = 80.8\text{ ppm}$; BMes_3 , $\delta = 79.0$). Après purification, les composés **2**, **3** et **4** sont obtenus avec des rendements respectifs de 56, 58 et 52 %.

Les différentes données spectroscopiques en solution semblent indiquer l'existence d'une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$. De manière à obtenir des informations qualitatives sur la force de cette interaction et sur l'agencement des deux fragments acides et basiques au sein des complexes, des monocristaux de **2**, **3** et **4** obtenus à partir de solutions saturées dans le pentane à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) (les résultats sont regroupés dans le tableau, page suivante).

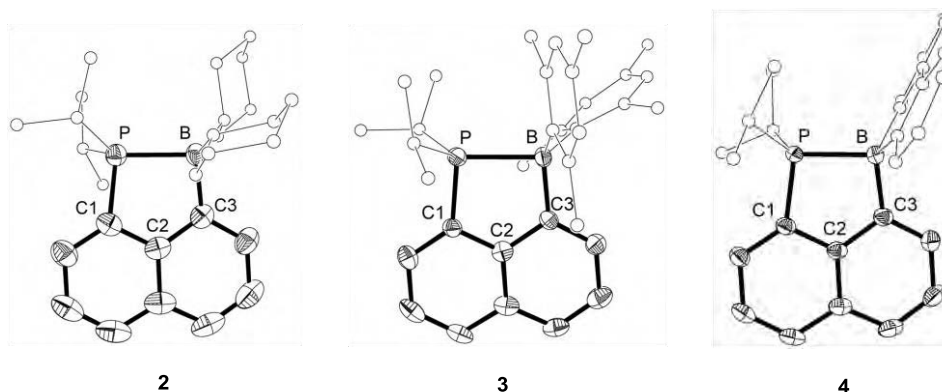


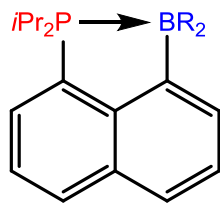
Figure 12. Structure à l'état solide des composés 2, 3 et 4 obtenues par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

L'analyse par DRX révèle, pour les trois composés, une distance P-B courte (**2**, $d = 2.076(2)\text{ \AA}$; **3**, $2.173(4)\text{ \AA}$; **4**, $2.011(2)\text{ \AA}$), bien inférieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes ($\Sigma R_{\text{vdW}} = 3.72\text{ \AA}$). Cette distance est seulement légèrement supérieure à la somme de leurs rayons

covalents ($\Sigma R_c = 1.91 \text{ \AA}$) et traduirait la présence d'une interaction forte entre les deux atomes qui semble augmenter dans l'ordre $4 > 2 > 3$. La pyramidalisation autour de l'atome de bore est elle aussi importante et augmente avec le raccourcissement de la distance PB (**2**, $\Sigma_\alpha(\text{C-B-C}) = 340.7(2)^\circ$; **3**, $\Sigma_\alpha(\text{C-B-C}) = 341.9(9)^\circ$; **4**, $\Sigma_\alpha(\text{C-B-C}) = 338.5(5)^\circ$). Dans les trois structures, l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ forte induit une déformation du noyau naphthyle. Tout d'abord, la valeur de l'angle PC1C2 diminue lorsque l'interaction devient plus forte (**2**, 109.4° ; **3**, 111.4° ; **4**, 109.0°) et il en va de même pour l'angle BC3C2 (**2**, 118.0° ; **3**, 119.4° ; **4**, 116.6°) indiquant que le noyau aromatique est assez flexible pour permettre le rapprochement des deux fragments. De plus, une déformation en dehors du plan du noyau aromatique est aussi observée avec un angle dièdre PC1C3B atteignant jusqu'à $13.1(1)^\circ$ dans le composé **3**.

3. Comparaison des données expérimentales

Les descripteurs expérimentaux de la force de l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ en solution (analyses RMN ^{31}P et RMN ^{11}B) et à l'état solide (analyse par DRX) ont été regroupés dans le tableau ci-dessous.



2, $\text{BR}_2 = \text{B}(\text{Cy})_2$
3, $\text{BR}_2 = \text{B}(\text{Mes})_2$
4, $\text{BR}_2 = \text{Boraf}$

	3	2	4
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	17.4	23.4	25.1
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	16	0.1	-8.5
d(PB) (Å)	2.173(4)	2.076(2)	2.011(2)
$\Sigma_\alpha\text{B}$ (°)	341.9(9)	340.7(2)	338.5(5)
PC1C2 (°)	111.4(3)	109.4(2)	109.0(2)
BC3C2 (°)	119.4(3)	118.0(2)	116.6(2)
PC1C3B (°)	2.6(2)	13.1(1)	11.9(2)

Tableau 1. Descripteurs spectroscopiques et géométriques de l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$

Ces résultats analytiques sont clairs et univoques. L'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ devient plus forte dans l'ordre $3 < 2 < 4$. En solution, lorsque cette interaction se renforce, le signal du phosphore est déplacé à champ faible ce qui est attribuable à son appauvrissement électronique. De manière inverse, le signal du bore est déplacé à champ fort ce qui est diagnostique d'un caractère borate de plus en plus prononcé. A l'état solide, la tendance est respectée avec un raccourcissement de la liaison PB et l'augmentation de la pyramidalisation du bore lorsque la force de l'interaction augmente.

L'espaceur naphthalène est, quant à lui, assez rigide pour contraindre les fragments à interagir, même dans le cas du fragment dimésitylboryle très encombré. Toutefois, son comportement est dual puisqu'il répond aussi à cette interaction en se déformant dans et en-dehors du plan de la molécule pour permettre une interaction optimale.

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la force de l'interaction au sein des trois adduits de Lewis et sur l'influence électronique de cette interaction sur les fragments acide et basique, nous avons fait appel aux calculs DFT. Ces calculs ont été réalisés par Karinne Miqueu de l'Université de Pau.

B. Description quantitative de l'interaction P → B

Afin de pouvoir comparer avec un modèle moins encombré que les trois phosphine-boranes préparés, le dérivé modèle 1-diméthylphosphino-8-diméthylborylnaphthalène **5** a été ajouté à l'étude théorique. Tous les calculs ont été réalisés au niveau de théorie B3PW91/6-31G**.

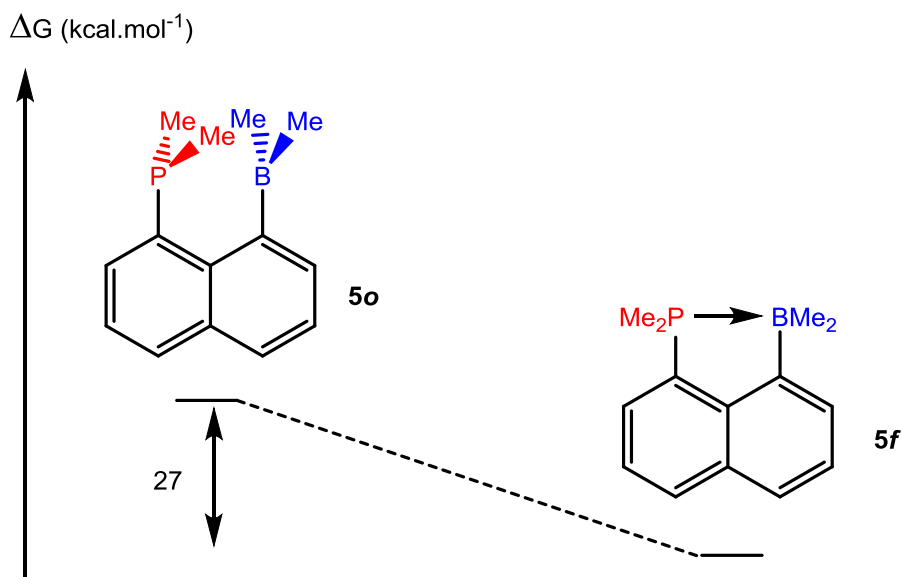


Figure 13. Formes ouverte et fermée du composé parent **5**

Pour le composé **5**, deux minima ont été trouvés sur la surface d'énergie potentielle. Ils correspondent à la forme ouverte du phosphine-borane **5o** (sans interaction P → B) et à sa forme fermée **5f** (avec interaction P → B). Dans la forme fermée **5f**, la distance PB est courte ($d = 2.025 \text{ \AA}$) et le bore est fortement pyramidalisé ($\Sigma_{\alpha}(\text{C-B-C}) = 340.4^{\circ}$). Au contraire, dans la forme ouverte **5o**, la distance PB ($d = 3.690 \text{ \AA}$) est grande et le bore est presque trigonal plan ($\Sigma_{\alpha}(\text{C-B-C}) = 358.8^{\circ}$). De plus, les substituants du phosphore pointent en direction du bore et la gêne stérique résultante se traduit par une forte déformation du noyau naphthalène. Ainsi, pour des raisons stériques et électroniques, la forme fermée est plus basse en énergie de 27 kcal.mol^{-1} par rapport à la forme ouverte. Par comparaison, la différence énergétique calculée pour le phosphine-borane analogue de **5** à espaceur *ortho*-phénylène n'est que de 3 kcal.mol^{-1} . La comparaison de ces deux systèmes montre bien à quel point l'espaceur liant l'acide et la base de Lewis a une influence importante sur la force de l'interaction donneur-accepteur.

L'examen de la surface d'énergie potentielle des composés **2**, **3** et **4** permet la localisation d'un minimum correspondant à la forme fermée des phosphine-boranes, la forme ouverte n'étant pas localisée. On peut rationaliser cette observation en considérant la grande congestion stérique qui existerait dans les formes ouvertes. La géométrie de chacun des composés a été optimisée et les données obtenues par DRX ont été reproduites fidèlement avec une déviation maximale de 0.1 \AA pour les distances PB et de 2° pour les angles.

Les structures ainsi optimisées ont été analysées par NBO (Natural Bond Orbital) et par AIM (Atom In Molecules). Les résultats ont été regroupés dans le tableau ci-dessous.

	3 , BR ₂ = B(Mes) ₂	2 , BR ₂ = B(Cy) ₂	4 , BR ₂ = Boraf
Analyses NBO			
WBI	0.74	0.81	0.88
NPA : P <i>i</i> Pr ₂	0.82	0.87	0.99
NPA : BR ₂	-0.21	-0.25	-0.43
%P dans σ _{PB} (%s / %p)	70.0 (30.6/69.3)	67.8 (32.4/67.5)	61.2 (31.2/68.7)
%B dans σ _{PB} (%s / %p)	30.0 (12.8/87.1)	32.2 (14.3/85.6)	38.8 (18.8/81.1)
Analyses AIM			
BCP (P-B)			
ρ(r) (e.bohr ⁻³)	0.06	0.08	0.10
∇ ² ρ(r) (e.bohr ⁻⁵)	-0.04	-0.08	-0.11
H(r)	-0.031	-0.050	-0.083
δ(P,B)	0.328	0.353	0.400

Tableau 2. Données théoriques obtenues par analyse NBO et AIM

L'analyse NBO apporte des informations quantitatives sur la force de l'interaction. L'analyse NPA (Natural Population Analysis) indique clairement un transfert électronique du fragment basique (P*i*Pr₂) vers le fragment acide (BR₂). De manière intuitive, la charge cationique sur le fragment basique augmente avec la force de l'interaction dans l'ordre **3** < **2** < **4** avec une déplétion atteignant 0.99 dans le cas de l'interaction la plus forte (composé **4**). De façon cohérente, la charge négative sur le fragment acide augmente dans le même ordre et varie de -0.23 pour le composé **3** à -0.43 pour le composé **4** correspondant à l'interaction la plus forte.

Pour les trois composés, une liaison σ_{PB} polarisée est détectée au premier ordre de perturbation. La contribution des orbitales du phosphore à cette liaison prévaut (elle varie entre 61.2 % et 70.0 %) et diminue dans l'ordre **3** < **2** < **4**. A l'inverse, la contribution des orbitales du bore augmente de 30.0 % pour le composé **3** à 38.8 % pour le composé **4**. De plus, la contribution de l'orbitale 2s du bore augmente dans l'ordre **3** < **2** < **4**. Ces données peuvent être rationalisées par un simple diagramme orbitalaire. En effet, l'augmentation de l'acidité de Lewis du bore entraîne une stabilisation de son orbitale 2p vacante. La différence énergétique entre cette orbitale et l'orbitale n_p doublement occupée sur le phosphore diminue permettant alors un mélange plus efficace et donc une stabilisation plus importante.

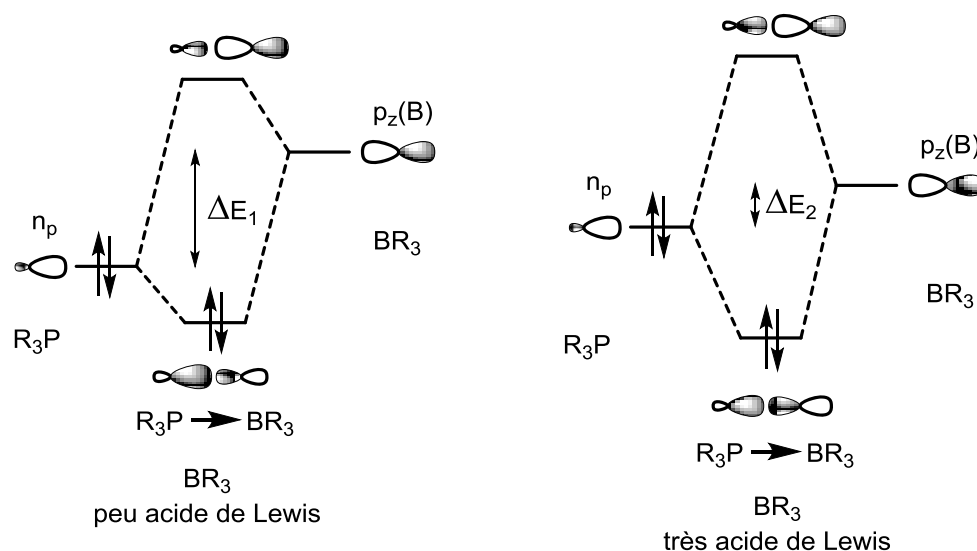


Figure 14. Diagrammes orbitaux simplifiés pour décrire l'interaction $P \rightarrow B$ dans le cas de fragments boryles peu ou très acide de Lewis

L'analyse des cartes de densité électronique des trois composés par AIM montre l'existence d'un chemin de liaison entre le phosphore et le bore ainsi qu'un point critique de liaison localisé pour les trois composés. La densité électronique $\rho(r)$ au point critique de liaison augmente de 0.06 e.bohr^{-3} pour **3** à 0.08 e.bohr^{-3} pour **2**, à 0.10 e.bohr^{-3} pour **4** ce qui est en accord avec le renforcement de l'interaction $P \rightarrow B$. Le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r)$ ainsi que la densité d'énergie électronique locale $H(r)$ à ce point critique de liaison informent sur le type de liaison mise en jeu. Pour les trois composés, ils sont petits et négatifs ce qui est cohérent avec le caractère donneur-accepteur de la liaison. Enfin, l'indice de délocalisation $\delta(P,B)$ (aussi appelé ordre de liaison) suit l'indice de liaison de Wiberg (WBI) et augmente dans l'ordre **3** > **2** > **4**, ce qui indique une fois de plus un renforcement de la liaison donneur-accepteur.

C. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons décrit trois exemples de phosphine-boranes à espaceur naphthalène et avons analysé la force de l'interaction donneur-accepteur au sein des trois composés grâce à de nombreux descripteurs expérimentaux et théoriques.

Dans les trois composés, l'interaction est forte et ceci même dans le cas du fragment dimésitylboryle très encombré. L'espaceur 1,8-naphthyle s'est révélé être une plateforme de choix pour cette étude car il contraint l'interaction donneur-accepteur mais répond aussi à la force de cette interaction en se déformant. Les descripteurs spectroscopiques, structuraux et théoriques de l'interaction $P \rightarrow B$ mettent clairement en évidence ce caractère dual de l'espaceur naphthalène et ils sont tous cohérents avec le renforcement de l'interaction lorsque l'acidité du fragment boryle augmente. De plus, les calculs théoriques nous ont permis d'aller un pas plus loin et de quantifier l'impact électronique de cette interaction donneur-accepteur sur les deux fragments ainsi que leurs contributions respectives à l'interaction.

ÉTUDE DE PHOSPHINE-BORENIAMS : CONTEXTE

Les boriniums, boréniams et boroniams représentent les trois classes de cations du bore.^[21] Les boriniums sont les « purs » cations du bore. Au sein du borinium, le bore est dicoordiné, linéaire et il est hybridé sp . Les boréniams sont formellement les plus acides des cations du bore et un nombre restreint de ces espèces a été structuralement caractérisé du fait de leur grande réactivité. Les boroniams sont des cations du bore stabilisés par un ligand neutre à deux électrons. Ainsi, le bore est tricoordiné et de géométrie trigonale plan. Ces espèces sont toujours très réactives mais la stabilisation de la charge sur le bore par le ligand les rend plus manipulables que leur homologues dicoordinés. Enfin, les boroniams représentent les cations du bore les moins acides puisque leur déficience électronique est stabilisée par deux ligands donneurs à deux électrons. Ces espèces de géométrie tétraédrique sont en général trop stabilisées pour être de bonnes candidates en réactivité, saturées électroniquement, elles sont souvent moins réactives que les boranes correspondant (nombre d'entre elles sont stables à l'air).

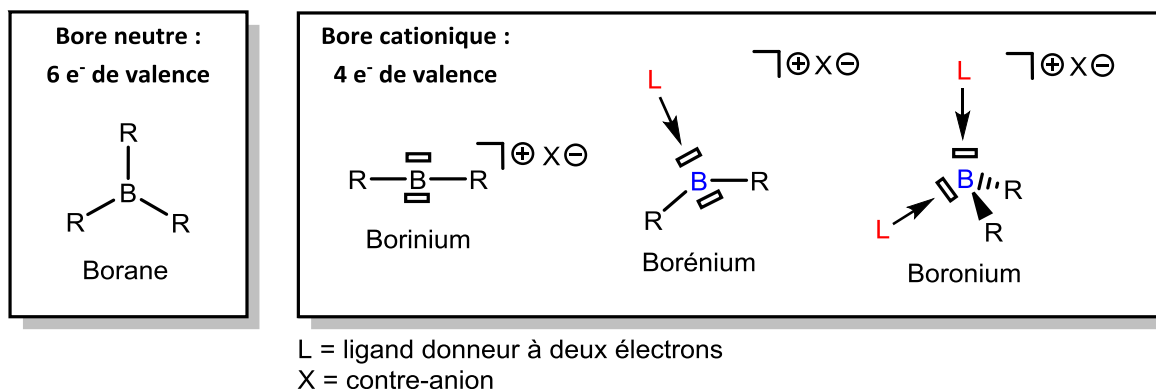


Figure 15. Schéma général d'un borane et des trois types de cations du bore

Comme nous le verrons par la suite, les boréniams sont des espèces dont la chimie est en plein développement. En effet, grâce à la déficience électronique exacerbée du bore, les boréniams ont une acidité similaire aux arylboranes perfluorés. Ils représentent ainsi une alternative intéressante au tris(pentafluorophényl)borane car leur environnement électronique et stérique peut être modulé en changeant les substituants portés par le bore ainsi que la base de Lewis utilisée pour le stabiliser. De nombreux exemples de boréniams ont été structuralement caractérisés mais leur réactivité reste assez peu étudiée et leur utilisation en catalyse est pour l'instant limitée à l'utilisation de catalyseurs générés *in situ* pour la borylation électrophile d'arènes et d'alcènes^[22,23] ou pour l'hydrosilylation de cétones.^[24] De plus, comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, les exemples décrits dans la bibliographie sont très ponctuels et aucune étude large visant à étudier l'acidité de ces espèces en fonction des substituants portés par le bore n'a été réalisée.

Nous nous sommes ainsi proposés dans un premier temps de préparer et de caractériser une famille de phosphine-boréniams à espaceur naphthalène. Ensuite nous avons voulu estimer expérimentalement l'acidité du bore en confrontant plusieurs méthodes décrites ou non dans la littérature. Finalement la réactivité de ces espèces cationiques vis-à-vis de petites molécules a été étudiée. Avant d'explicitier la préparation de ces cations du bore stabilisés, nous allons faire un état de l'art non exhaustif de la chimie des cations du bore de façon à replacer cette étude dans son

contexte. Cette introduction bibliographique sera focalisée sur les boréniums mais quelques exemples de boriniums seront aussi présentés.

A. Exemples historiques et stabilisation intramoléculaire

En 1948, Dibeler and Mohler observèrent le cation BH_2^+ lors de la décomposition du diborane par impact électronique en spectrométrie de masse (à l'époque, cette découverte prouvait que B_2H_6 n'est pas isostructural à l'éthane).^[25] Un peu plus tard, en 1955, le premier cation du bore en phase condensée fut caractérisé.^[26] Initialement décrit comme un adduit diammoniacal du diborane, il se révéla être en fait un dihydroboronium stabilisé par deux ligands ammoniac.^[27-33] Le borénium correspondant, stabilisé par un carbodiphosphorane, ne fut caractérisé structuralement que 55 ans plus tard dans le groupe d'Alcarazzo.^[34] La stabilité de cette espèce réside dans les fortes propriétés de σ - et π -donation du carbodiphosphorane.

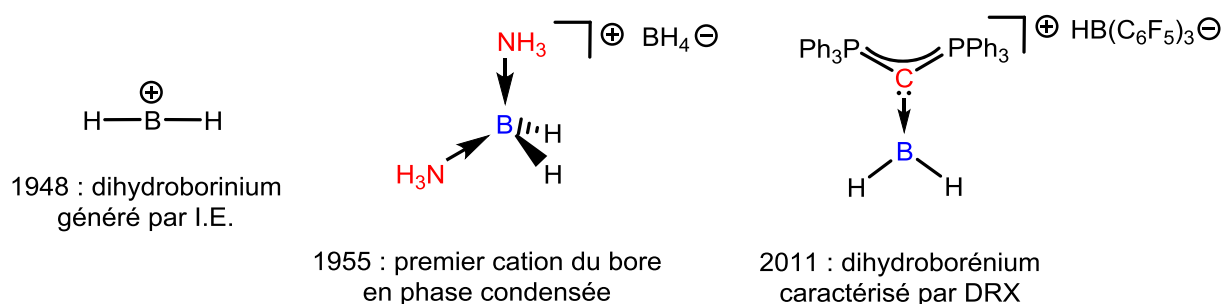


Figure 16. Dihydroborinium, dihydroboronium et dihydroborénium

En fait, avant 1985, les travaux pionniers de Nöth^[35] avaient permis la caractérisation structurale des deux seuls exemples de boriniums et des trois seuls exemples de boréniums.^[36] Pour les trois boréniums, le bore est inclus au sein d'un cycle à cinq chaînons qui contraint sa géométrie et il est lié à au moins un atome d'azote, stabilisant la déficience électronique par σ - et π -donation. Ces trois composés ont été synthétisés suivant des méthodes assez différentes que l'on retrouvera par la suite dans les études plus récentes. Alors que le composé **A** résulte du déplacement par la phénanthridine d'un ligand labile de type trifluorométhanesulfonate lié au bore, la synthèse du composé **B** passe par la formation d'un premier adduit entre l'acridine et le chloroborafluorène qui est ionisé par le trichloroaluminium pour conduire au sel de tétrachloroalate correspondant. Finalement, la voie d'accès au composé **C** est sans doute la plus originale puisqu'elle consiste en une simple protonation d'un azote d'un triaminoborane par l'acide triflique.

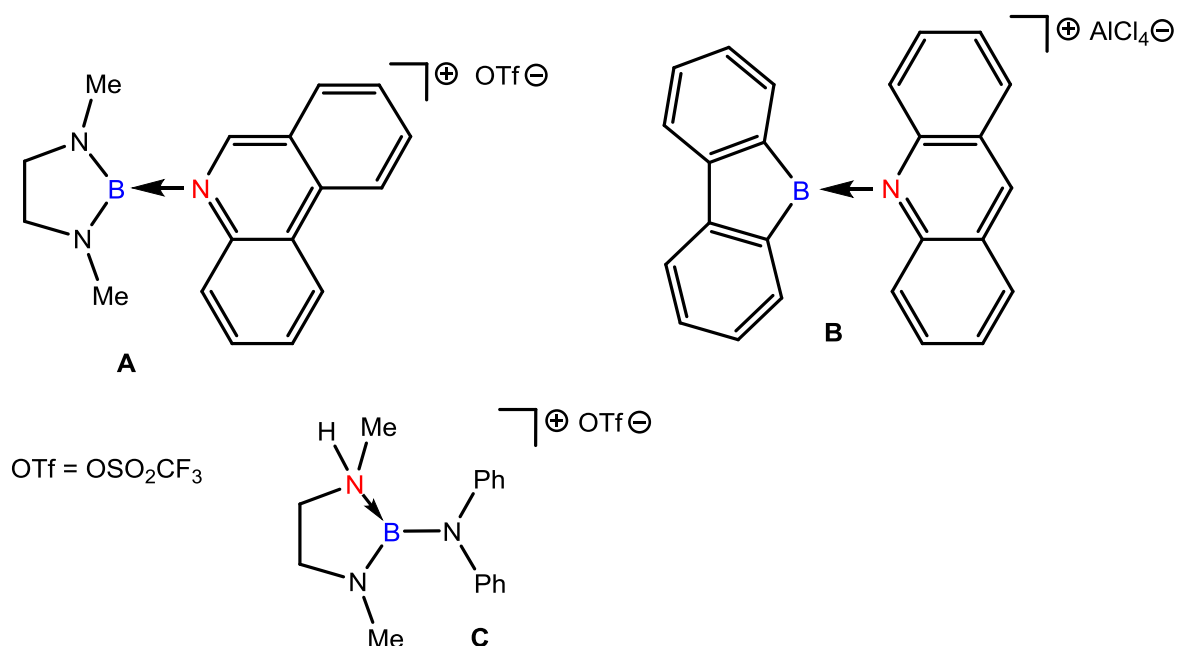


Figure 17. Les trois boréniums structuralement caractérisés avant 1985

Par la suite, les bases de Lewis azotés, aromatiques ou non, se sont révélées comme des ligands de choix pour stabiliser les cations du bore. Par exemple, le groupe de Jutzi décrit la préparation de deux chloro(η^1 -Cp*)boréniums stabilisés par l'acridine ou bien la phénanthridine. La méthode de préparation consiste, cette fois-ci, à déplacer un chlorure sur le dichloroborane correspondant par l'amine aromatique sans activation préliminaire de la liaison B-X. Malheureusement, les deux composés ne purent pas être caractérisés par DRX du fait de leur solvolysse en solvants polaires.^[36]

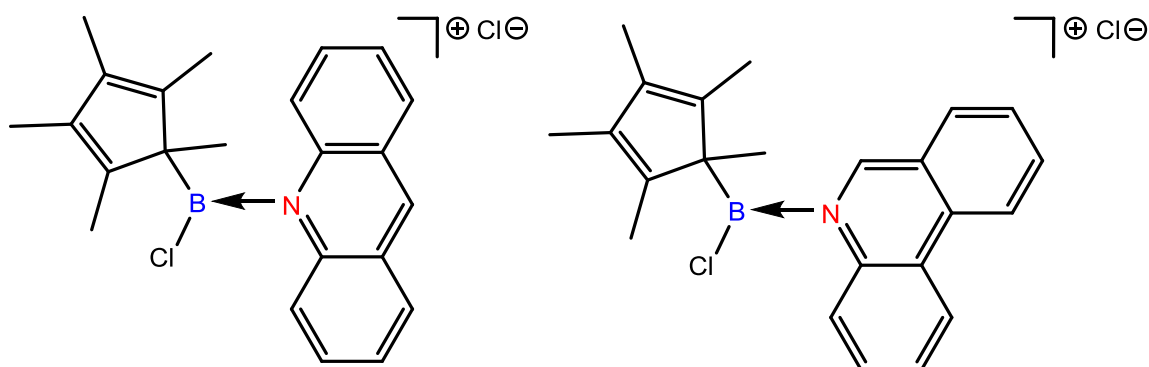


Figure 18. Boréniums décrits par Jutzi

Beaucoup plus récemment, le groupe de Gabbaï a décrit la préparation et la caractérisation à l'état solide des premiers exemples de diarylboréniums non cycliques.^[37] Les composés furent préparés par rupture hétérolytique d'une liaison B-F de diarylfluoroboranes en présence de DMAP (diméthylamino pyridine). Ils sont stables du fait de la protection cinétique apportée par les groupements aryles encombrés (mésityles et 4-amino-2,6-diméthyl-phényles).

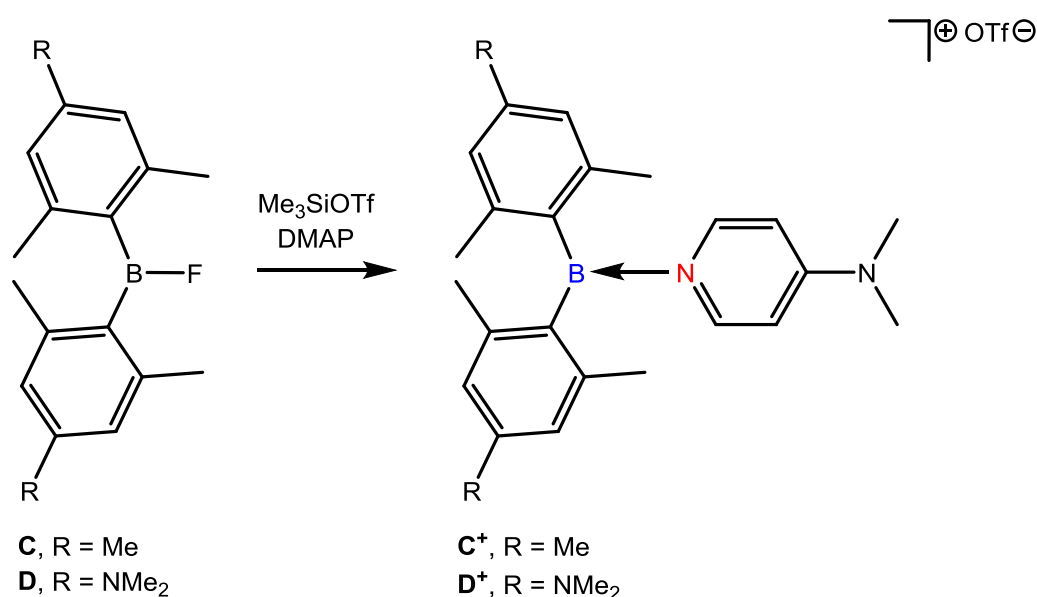


Figure 19. Diarylboréniums de Gabbai

Les deux composés C^+ et D^+ furent analysés par électrochimie. Comme attendu de cations du bore, leur potentiel de réduction s'avéra être bien moins négatif que celui des triarylboranes correspondant. De plus, la stabilisation de l'atome de bore par les groupements amino (composé D^+) fut clairement mise en évidence par comparaison des structures des composés C^+ et D^+ à l'état solide, par électrochimie et par des calculs de DFT.

B. Méthodes de préparation des boréniums

Les méthodes de préparation des boréniums sont maintenant assez nombreuses. Certaines sont peu communes, comme la génération du cation par protonation d'un azote en alpha du bore ou bien la formation d'un adduit de Lewis à partir d'une base et d'un borinium. Toutefois, il existe trois méthodes assez générales car applicables formellement pour tout borane contenant une liaison M-X (X est en général un halogène). Nous avons décrit ces trois méthodes dans les exemples précédents et il convient maintenant de les lister d'une façon plus schématique (**Figure 20**).

Ces trois méthodes consistent toutes en la rupture hétérolytique de la liaison B-X d'un adduit tricoordiné de type $\text{B}(\text{R})(\text{R}')(\text{X})$ ou bien tétracoordiné de type $\text{L} \rightarrow \text{B}(\text{R})(\text{R}')(\text{X})$. En partant d'un borane, la méthode la plus simple consiste en un simple déplacement nucléophile d'un halogène lié au bore par une base de Lewis (voie **a**), ce type de comportement étant particulièrement fréquent dans le cas des bases de type pyridine. Si la liaison B-X est trop forte, une première étape de métathèse en présence d'un sel d'argent peut être effectuée facilitant le déplacement nucléophile d'un ligand Y plus faiblement coordonné (voie **b**) (comme un triflate par exemple). Il est aussi possible de partir de l'adduit de Lewis préformé à partir d'une base de Lewis L et d'un borane. Dans ce cas, une réaction de métathèse en présence d'un sel d'argent (voie **c**) ou bien d'abstraction de l'halogénure lié au bore (voie **d**) conduit directement au borénium.

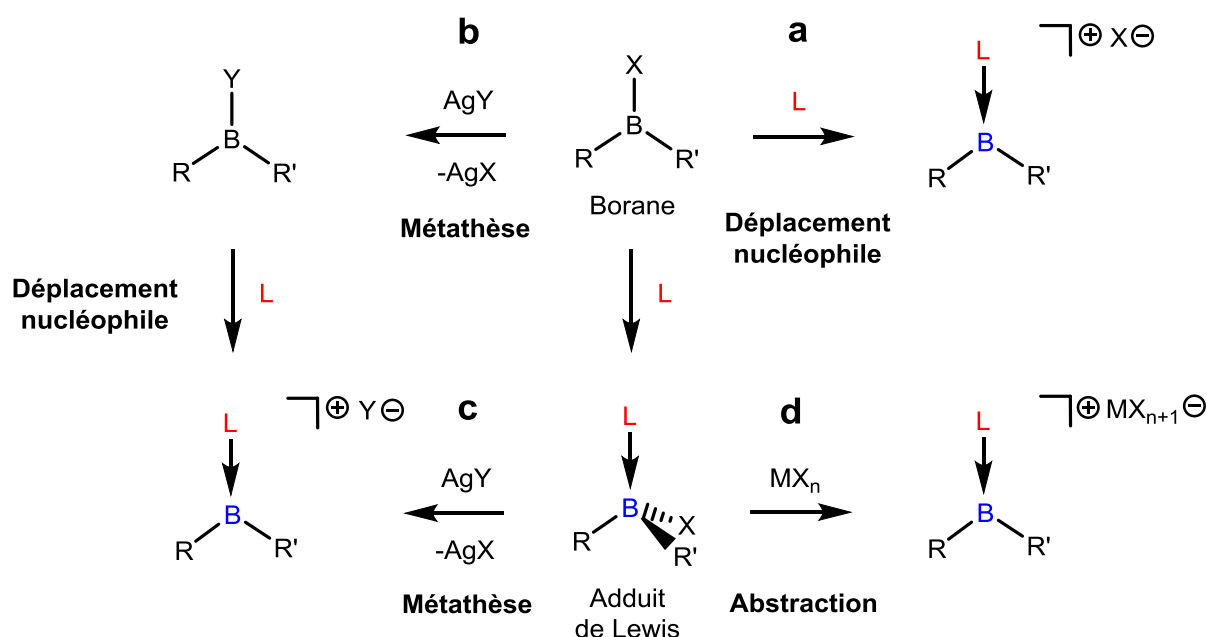


Figure 20. Méthodes générales de préparation des boréniums

C. Différent types de stabilisation

Dans les études récentes traitant de la préparation des cations du bore de type borénium et borinium, de multiples approches ont été développées pour permettre une bonne stabilisation de la déficience électronique du bore.

1. Stabilisation dans des systèmes fortement conjugués

Le groupe d'Ingleson a opté pour une stabilisation thermodynamique d'un dichloroborénium par délocalisation de la charge cationique dans un système π aromatique d'une acridine.^[38] Du fait de cette forte stabilisation, le composé $[(acridine)BCl_2][AlCl_4]$ se comporte en réactivité comme un borénium ou bien comme un carbocation en fonction du réactif considéré. En effet, en présence d'un deuxième équivalent d'acridine, le boronium $[(acridine)_2BCl_2][AlCl_4]$ est obtenu ce qui semble indiquer que la charge est bien localisée sur le bore. Pourtant, la réduction monoélectronique du même composé conduit à sa dimérisation par le carbone C9 de l'acridine. Cette réaction bimoléculaire indique qu'un radical carbocentré se forme transitoirement ce qui est une bonne indication en faveur d'un caractère cationique prononcé du carbone C9.

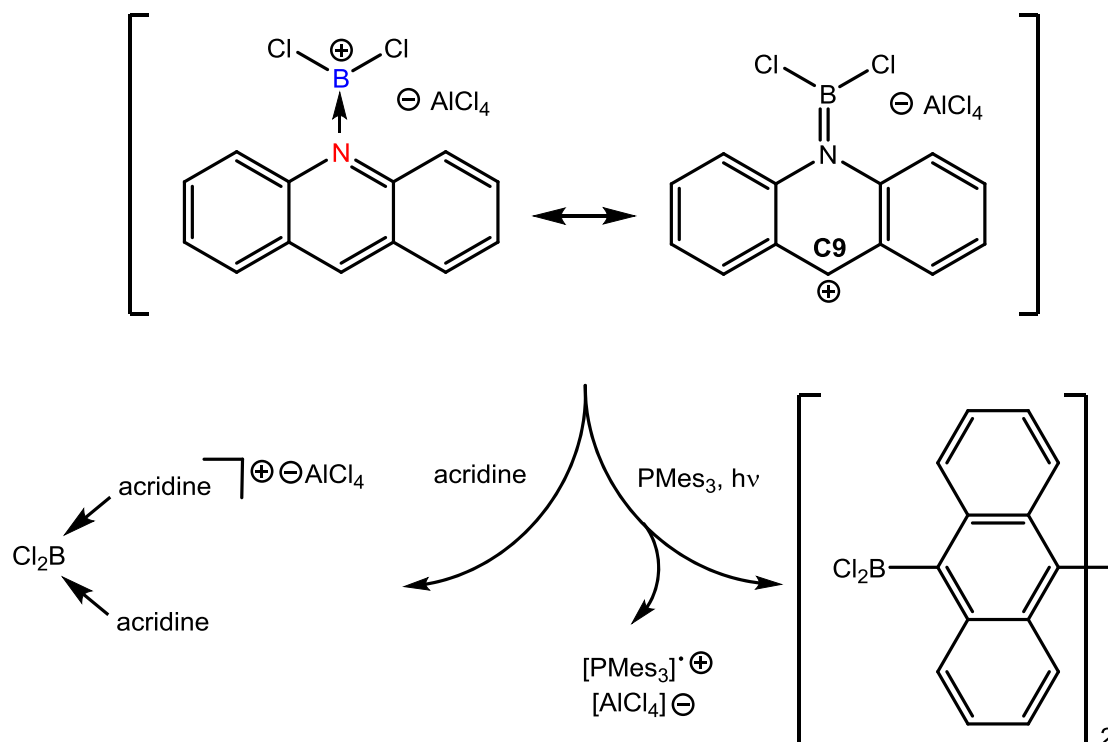


Figure 21. Borénium stabilisé par un système aromatique étendu

Le groupe de Jäckle a décrit récemment la préparation du premier borénium à chiralité planaire.^[39] Ici, le cation du bore est stabilisé intramoléculairement par un noyau pyridinique et le cycle à cinq chaînons résultant est rigide ce qui permet une bonne stabilité conformationnelle. Ce composé a été obtenu par une première étape de transmétallation à l'étain suivie d'une réaction de métathèse avec le sel de Krossing $[Ag(CH_2Cl_2)]\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}$. Ce cation chiral a été utilisé comme catalyseur dans la réaction d'hydrosilylation de cétones. Malgré une sélectivité assez faible, il reste le seul exemple en date d'utilisation d'un borénium en catalyse énantiosélective.

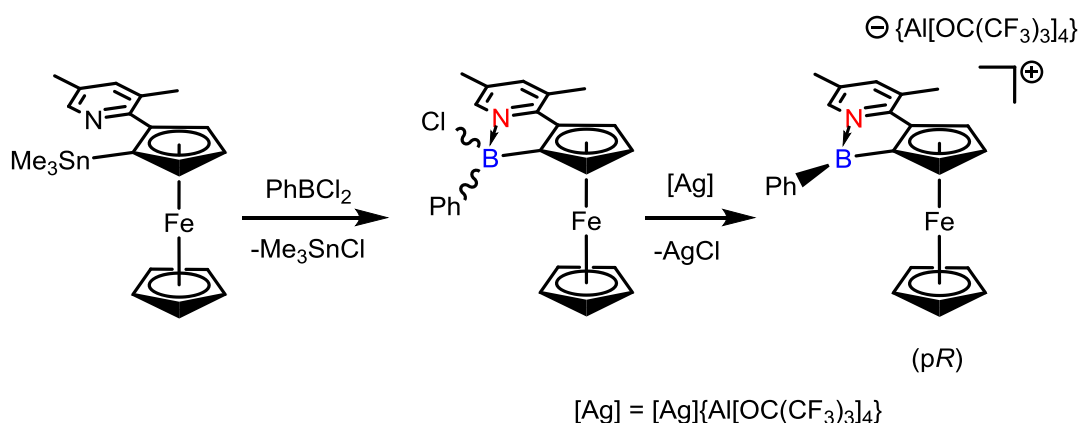


Figure 22. Borénium chiral de Jäckle

2. Stabilisation cinétique du cation bore

En 2014, le premier diarylboronium a été préparé et caractérisé par le groupe de Shoji.^[40] Cette fois-ci, la stabilisation du cation est essentiellement stérique et elle est assurée par deux groupements

mésityles très encombrants. Le dimésitylborinium préparé par simple abstraction du fluorure du fluorodimésitylborane a été obtenu sous la forme d'un sel de carborane ou bien de tetra(pentafluorophényl)borate. Ce composé réagit rapidement avec le dioxyde de carbone pour conduire au cation acylium et à un mélange complexe d'oligomères du mésityloxoborane.

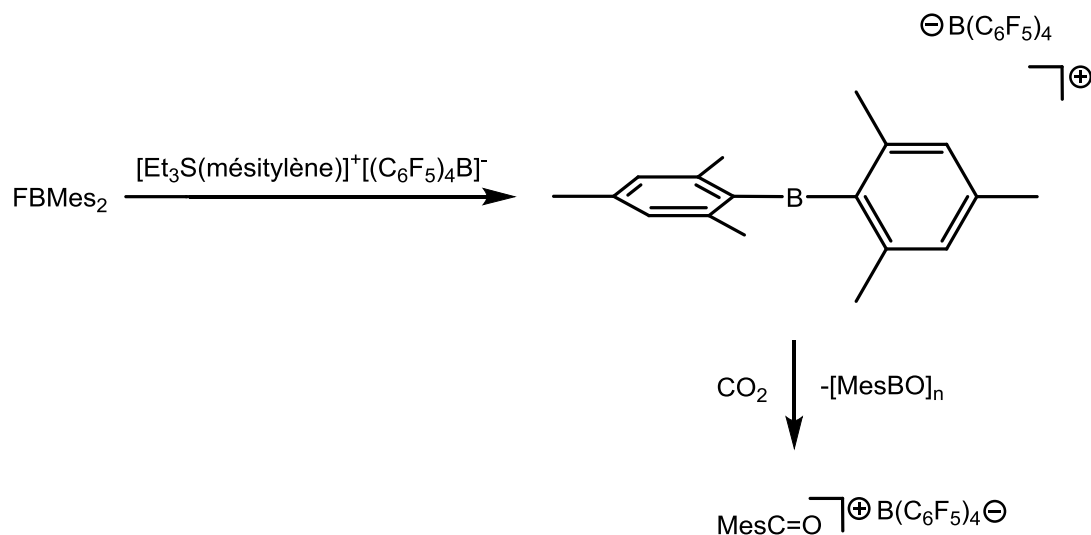


Figure 23. Synthèse du premier diarylborinium

3. Stabilisation en position *peri* d'un noyau quinoline

Durant notre étude de phosphine-borénium en position *peri* d'un noyau naphthalène, le groupe d'Ingleson a publié une étude sur des alkoxyboréniums stabilisés intramoléculairement par l'azote d'un noyau quinoline.^[41] Etant donné la relative similarité structurale des squelettes, il est intéressant d'en parler avant d'aborder les résultats obtenus avec le système que nous avons étudié.

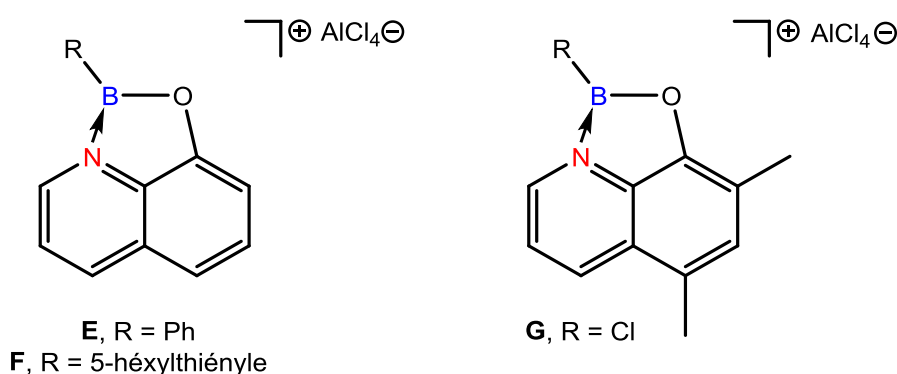


Figure 24. Trois alkoxyboréniums en position *peri* de la quinoline

La préparation des boréniums **E** et **F** résulte de l'abstraction d'un chlorure des chloroboranes correspondant par le trichlorure d'aluminium. Dans le cas du composé **G**, le noyau aromatique a du être décoré par des groupements méthyles afin d'empêcher stériquement la formation d'un adduit entre AlCl_3 et l'atome d'oxygène. Dans les espèces **E**, **F** et **G**, la stabilisation du bore est importante comme on peut l'attendre d'un bore lié à deux atomes π -donneur. Cette stabilisation est évidente d'après le déplacement du signal vers les champs forts en RMN ^{11}B (**E**, $\delta = 26.0$ ppm ; **G**, $\delta = 29.4$ ppm). La réactivité des composés **E** et **F** est sans précédent dans la chimie des cations du bore car ils

réagissent sélectivement avec le 3-héxyne pour conduire au produit de carboboration 1,2 correspondant. Ce type de réactivité n'était alors connu que pour les boranes très acides de Lewis portant des groupements aryles perfluorés pour la carboboration 1,1.

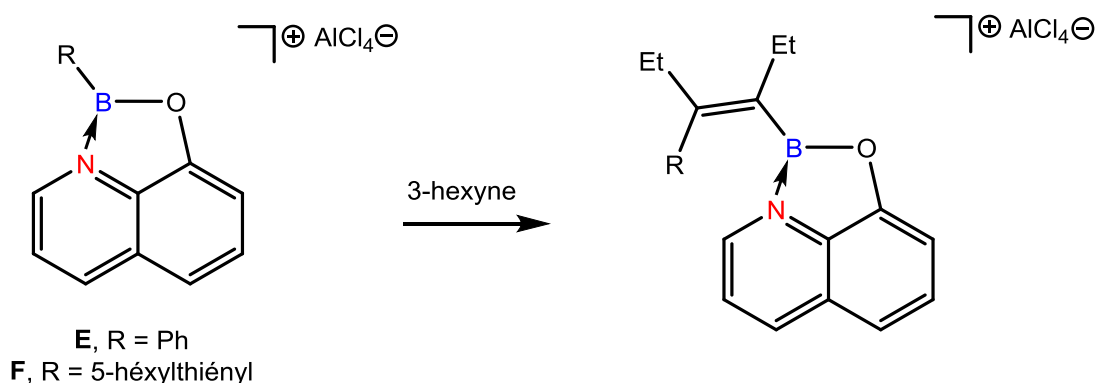
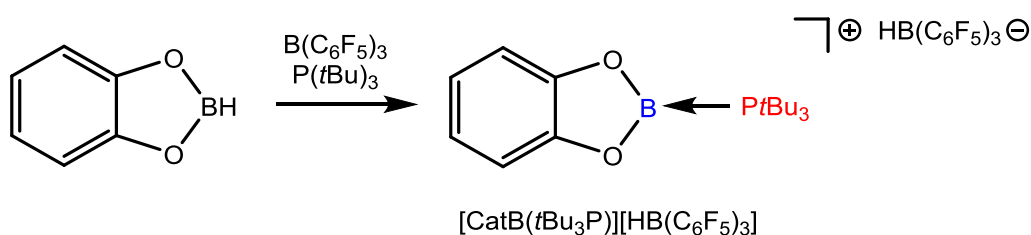


Figure 25. Premier exemple de carboboration par un cation bore

4. Stabilisation avec une phosphine

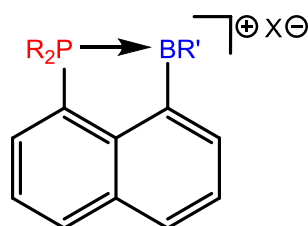
Si on regarde en détails les motifs structuraux décrits dans la littérature, il est clair que l'utilisation de ligands azotés, comme les dérivés de la pyridine ou les amines, est la voie de stabilisation des boréniums la plus courante du fait des propriétés de σ -donation et souvent de π -donation de ces ligands. Ensuite, quelques exemples de stabilisation par des espèces divalentes du carbone comme les carbènes N-hétérocycliques et les carbodiphosphanes ont été décrits. Au contraire, un seul exemple de borénium stabilisé par le phosphore a été décrit dans la littérature par le groupe de Stephan.^[42] Ce borénium est stabilisé intermoléculairement et a été préparé par abstraction de l'hydrure du catécholborane par le tris(pentafluorophényl)borane en présence de tri-*tert*-butylphosphine.



De façon intéressante, des calculs NBO sur les cations modèles $[\text{CatB}]^+$ et $[\text{CatB}(\text{PMe}_3)]^+$ ont montré que la charge cationique sur le bore diminue de 1.530 dans le borénium « nu » à 0.847 dans l'espèce stabilisée par la phosphine ce qui indique que la stabilisation de ce borénium par une phosphine est très efficace.

SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UNE FAMILLE DE BORENIUMS STABILISES PAR LE PHOSPHORE EN POSITION PERI D'UN NOYAU NAPHTHALENE

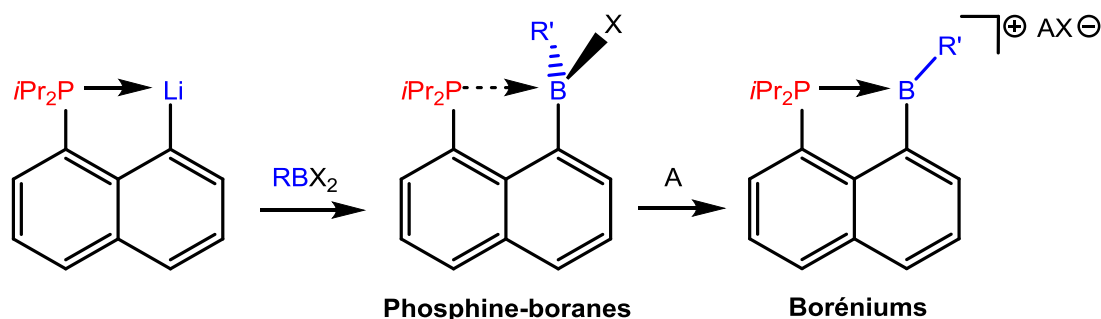
Nous avons vu précédemment que l'introduction d'une phosphine et d'un borane en position *peri* d'un noyau naphthalène conduit à l'établissement d'une interaction forte de type donneur-accepteur. De plus, la modularité structurale de ce système a permis d'introduire facilement différents groupements boryles suivant la même méthode de synthèse. Nous avons voulu tirer profit de ces avantages pour accéder à une famille de cations du bore stabilisés de façon intramoléculaire par la phosphine.



Stabilisation intramoléculaire
du cation du bore par une phosphine

Figure 26. Phosphine-boréniums en position *peri* d'un groupement naphthyle

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur la variation du groupement R' porté par le bore afin d'avoir une première idée de l'influence de ce substituant sur l'acidité du cation. La base de Lewis a donc été gardée constante en premier lieu et correspond au fragment *i*Pr₂P qui s'est montré très efficace lors de l'étude préliminaire de phosphine-boranes neutres. La méthode de synthèse que nous avons ciblée comporte deux étapes. La première consiste en la préparation d'un phosphine-borane contenant une liaison B-X suivant la méthode de préparation déjà utilisée, à ceci près que le fragment boryle à introduire sur le noyau naphthalène est de type B(R)(X) et non BR₂ (ce qui est possible via l'utilisation d'un dihalogénoborane). La deuxième étape correspond à la rupture hétérolytique de cette liaison pour conduire au borénium.



A = agent d'abstraction

Figure 27. Approche synthétique générale pour la préparation des borénium

A. Introduction d'un groupement amino sur le bore

Nous nous sommes d'abord tournés vers un groupement de type amino ($R' = NiPr_2$) qui s'est déjà montré très efficace pour la stabilisation de cations du bore dans la littérature. Le groupement diisopropylamine nous a paru être un bon candidat pour la protection cinétique supplémentaire qu'il apporte.

1. Synthèse et caractérisation du précurseur phosphine-borane

Après un échange halogène lithium entre la phosphine **1** et le butyl-lithium, le sel obtenu est lavé à l'éther puis solubilisé dans le toluène à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. A cette température, le N,N-diisopropylamino-dichloroborane (préparé suivant une procédure décrite)^[43] en solution dans le toluène est ajouté au lithien et la réaction est laissée remonter à température ambiante sous agitation. La RMN ^{31}P du brut réactionnel montre la disparition du signal de la phosphine **1** et l'apparition d'un signal à champ fort ce qui ne va pas dans le sens de l'existence d'une interaction donneur-accepteur $\text{P} \rightarrow \text{B}$ dans le composé obtenu (**1**, $\delta = -7.9\text{ ppm}$; **6**, $\delta = -11.8\text{ ppm}$). La RMN ^{11}B montre la présence d'un seul signal à un déplacement chimique légèrement déblindé par rapport au dihalogénoborane utilisé ($\text{Cl}_2\text{B}(NiPr_2)$, $\delta = 30.3\text{ ppm}$; **6**, $\delta = 33.8\text{ ppm}$).

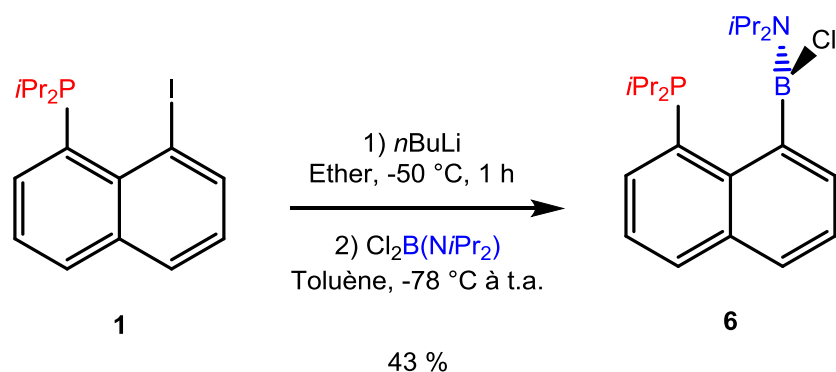


Figure 28. Synthèse du phosphine-borane **6**

Le produit est précipité à partir d'une solution saturée dans le toluène. Le spectre RMN ^1H de la poudre obtenue dans C_6D_6 présente une zone aliphatique extrêmement large. Cependant, l'intégration relative des protons de cette zone avec les protons aromatiques de l'espaceur naphthalène indique la présence d'un groupement $NiPr_2$ par naphthyle comme attendu. De manière intéressante, la solubilisation du composé dans le chloroforme deutéré révèle un comportement très différent. Tandis que le signal en bore reste pratiquement inchangé ($\delta = 37.2\text{ ppm}$), la résonance de l'espèce en RMN ^{31}P devient très large et elle est déplacée de 23.1 ppm à champ faible ($\delta = 11.3\text{ ppm}$) ce qui semble indiquer que le composé peut exister sous forme ouverte dans le benzène (sans interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$) et sous forme fermée dans le chloroforme (avec interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$). Finalement, l'analyse du composé par spectrométrie de masse fournit la formule générale correspondant au phosphine-borane escompté.

Afin de confirmer la bonne formation du phosphine-borane et d'avoir plus d'information sur la connectivité au sein de la molécule à l'état solide, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) à été réalisée sur des monocristaux de **6** obtenus à partir d'une solution saturée dans le toluène à température ambiante.

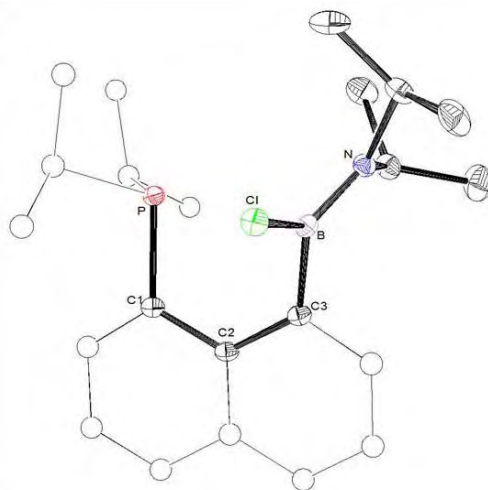


Figure 29. Structure du composé 6 obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

Dans la structure à l'état solide, le phosphine-borane est ouvert comme l'indique la grande distance PB ($d = 2.861(1) \text{ \AA}$) inférieure à la somme de leurs rayons de van der Waals ($\Sigma R_{vdw} = 3.72 \text{ \AA}$) mais bien supérieure à la somme de leurs rayons covalents ($\Sigma R_c = 1.91 \text{ \AA}$). De plus le bore est très faiblement pyramidalisé ($\Sigma_{\alpha}(B) = 357.1^{\circ}$). Toutefois, le phosphore pointe quand même en direction du bore sans doute parce que sa rotation est gênée stériquement. L'azote est dans un environnement trigonal plan ($\Sigma_{\alpha}(N) = 359.7^{\circ}$) et les liaisons NC sont dans le plan formé par les substituants du bore. Ces observations indiquent sans ambiguïté que l'azote est hybridé sp^2 et est orienté de façon à ce que le recouvrement orbitalaire entre la paire libre qu'il porte et l'orbitale vacante du bore soit optimale. Finalement, dans cette structure, les liaisons PC1 et BC3 s'écartent du plan du naphthalène avec un angle dièdre PC1C3B de $19.9(1)^{\circ}$ ce qui pourrait correspondre à la réponse de l'espaceur carboné à la forte congestion stérique entre les fragments acide et base de Lewis.

2. Discussion quant à la structure du phosphine-borane 6

Le comportement de **6** en solution est dépendant du solvant. Ainsi, une interaction donneur-accepteur $P \rightarrow B$ s'établit lorsque le composé est en solution dans de dichlorométhane tandis qu'il est sous forme « ouverte » dans le benzène. On pourrait expliquer ce comportement ambivalent par le fait qu'en solvant polaire, le chlorure se dissocie du bore de manière hétérolytique entraînant l'établissement d'une liaison donneur-accepteur $P \rightarrow B$ pour stabiliser le borénium formé.

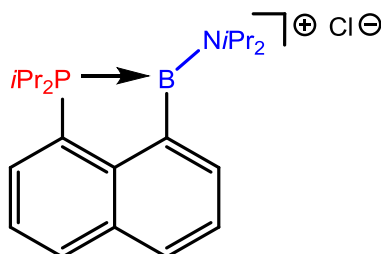


Figure 30. Borénium hypothétiquement généré par solubilisation du composé 6 dans le dichlorométhane

En solvant moins polaire, la formation de la paire d'ions serait moins favorable et aucune interaction $P \rightarrow B$ n'est alors mise en place car le bore est très enrichi électroniquement par le groupement amino. Avant d'aller plus loin dans la synthèse du borénium correspondant, nous avons voulu voir si le doublet libre du phosphore est réellement disponible dans la forme sans interaction. Pour cela il nous a paru logique d'essayer de coordonner cette phosphine à un métal de transition.

3. Coordination du phosphine-borane **6** à l'or(I)

Pour un test simple en coordination, nous avons opté pour l'or(I) car sa préférence pour un environnement linéaire dicoordiné est avantageux. En effet, cet arrangement limite la contrainte stérique autour de la phosphine coordonnée (la phosphine de **6** est déjà encombrée) et conduit en général à des réactions sélectives avec les phosphines traditionnelles de type R_3P par simple déplacement d'un ligand L labile.

La réaction a été effectuée par ajout de toluène (ou bien de dichlorométhane) à un mélange du composé **6** et du complexe d'or commercial $(Me_2S)AuCl$ à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation. En remontant à température ambiante le milieu devient limpide. Le suivi de la réaction par RMN ^{31}P montre la disparition du signal du composé **6** et l'apparition d'un nouveau signal à champ faible (**6-AuCl**, $\delta = 65.6\text{ ppm}$; **6** DCM, $\delta = 11.3\text{ ppm}$) ce qui est caractéristique de la coordination de la phosphine au centre métallique. Le signal observé en RMN ^{11}B est pour ainsi dire identique à celui du composé **6** (**6-AuCl**, $\delta = 37.3\text{ ppm}$; **6** DCM, $\delta = 37.2\text{ ppm}$).

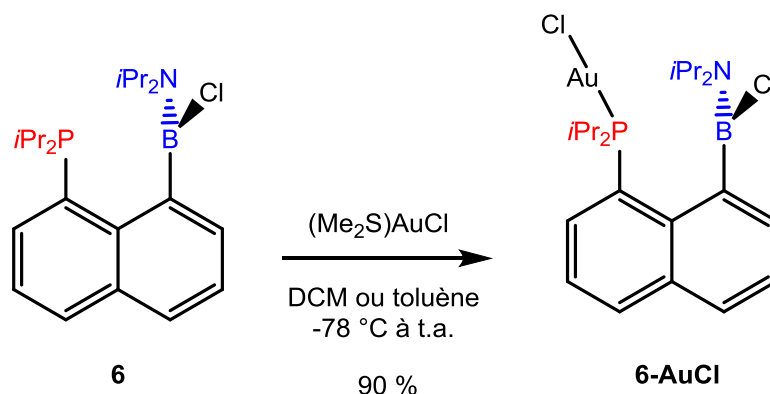


Figure 31. Synthèse du complexe d'or **6-AuCl**

Après retraitement, le composé **6-AuCl** est obtenu sous la forme de cristaux incolores d'une solution saturée dans un mélange dichlorométhane / pentane à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ avec un rendement de 90 %. La RMN ^1H du composé obtenu montre l'absence des signaux attribuables au ligand diméthylsulfure ce qui indique que la phosphine l'a bien déplacé lors de la coordination. Finalement, l'analyse du nouveau composé par spectrométrie de masse en ionisation chimique indique qu'il est de formule générale $[\text{6.AuCl}]$ comme attendu.

Pour confirmer la formation du complexe, des monocristaux obtenus à partir d'une solution saturée dans un mélange dichlorométhane / pentane à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ont été analysés par diffraction des rayons X. L'analyse confirme la coordination de la phosphine à l'or dans un arrangement PAuCl proche de la linéarité ($173.06(2)\text{ }^\circ$). La distance entre l'or et le bore ($d = 3.608(2)\text{ \AA}$) est supérieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes (3.58 \AA) ce qui permet d'écarter l'éventualité d'une interaction entre ces derniers. Ce type d'interaction donneur-accepteur $\text{Au} \rightarrow \text{B}$ n'a d'ailleurs été

observée que pour des fragments boryles très électrodéficients ce qui n'est pas le cas d'un fragment aminoboryle.^[20] Structuralement, ce complexe d'or(I) possède les paramètres classiques d'un complexe de formule générale R_3PAuCl ,^[44] nous ne discuterons donc pas la structure à l'état solide dans la suite. Le fait que le phosphine-borane **6** puisse être coordonné à un métal de transition montre bien l'accessibilité du doublet de l'atome de phosphore. De façon intéressante, la même réaction effectuée dans le toluène, solvant dans lequel **6** semble être sous forme « fermée », conduit aussi à la formation du complexe d'or **6-AuCl**. La formation du borénium précédemment postulée est sans doute en équilibre avec la forme « ouverte » de **6** dans ce solvant moins polaire.

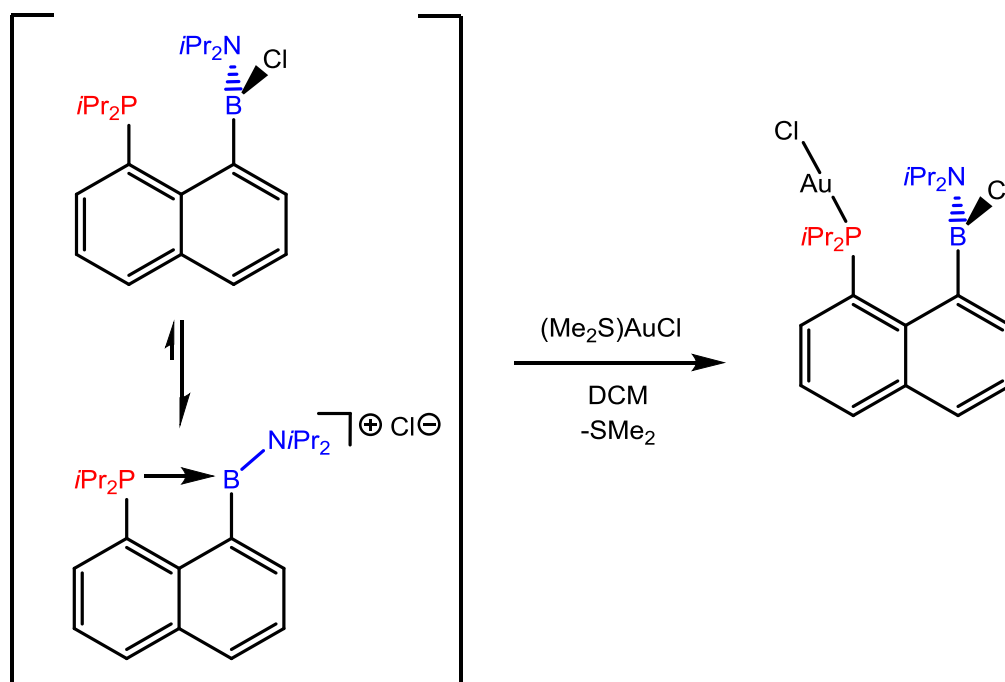


Figure 32. Equilibre mis en jeu et coordination à l'or(I)

4. Synthèse et caractérisation du borénium

Nous avons ensuite étudié la réaction du phosphine-borane **6** vis-à-vis d'un abstracteur de chlorure en vue de générer le borénium correspondant. Nous avons opté pour l'utilisation du trichlorure de gallium afin d'obtenir un sel avec le contre-anion peu coordonnant $GaCl_4^-$.

La réaction d'abstraction de chlorure a été effectuée par ajout de toluène sur un mélange équimolaire du phosphine-borane **6** et de $GaCl_3$ (sous forme de poudres) à basse température sous agitation. En remontant à température ambiante, la solution devient limpide puis un précipité blanc dense se forme dans une solution jaunâtre ce qui est assez indicatif de la formation d'une paire d'ions peu soluble. Après élimination du surnageant par filtration et du solvant résiduel sous pression réduite, la poudre est solubilisée et contrôlée. La RMN ^{31}P montre la présence d'un singulet à champ faible par rapport au composé **6** (δ^+ , $\delta = 12.5$ ppm ; **6** Toluène, $\delta = -11.8$ ppm) et le spectre RMN ^{11}B ne montre qu'une seule résonance légèrement déplacée à champ faible par rapport au composé **6** (δ^+ , $\delta = 37.6$ ppm ; **6** Toluène, $\delta = 33.8$ ppm).

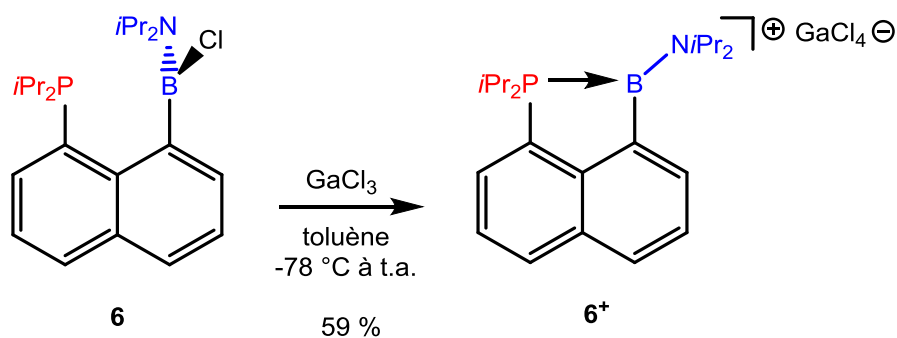


Figure 33. Synthèse du borénium 6^+ par abstraction de chlorure

La grande symétrie de la zone aliphatique en RMN du proton est indicative de la formation du cation attendu. En effet, l'abstraction de l'halogène conduit normalement à la formation d'un composé symétrique du fait de la planéité de l'atome de bore qui ne possède plus que trois substituants. Ainsi les groupements isopropyles portés par le phosphore sont équivalents et seulement deux signaux sont observés pour les quatre groupements CH_3 et un seul signal est observé pour les deux protons CH .

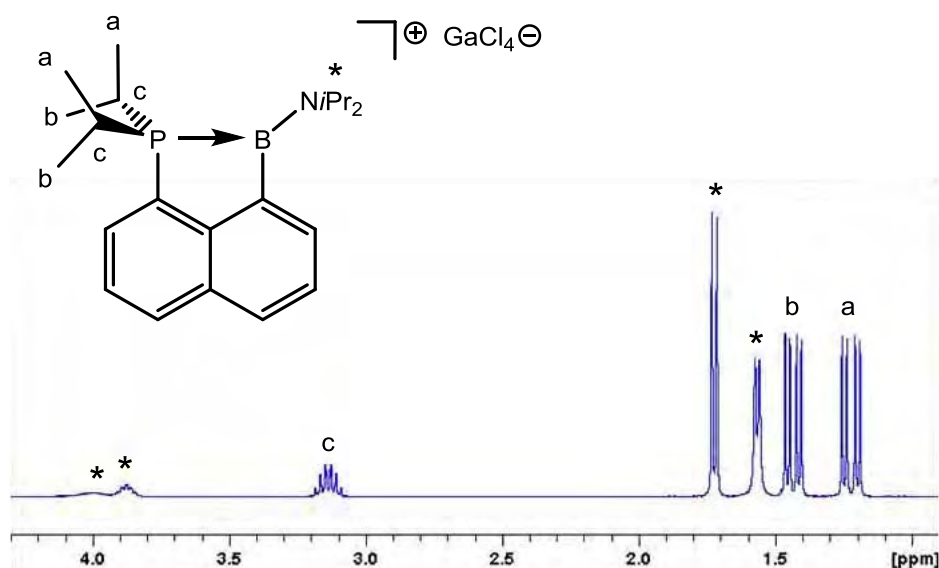


Figure 34. Spectre RMN ^1H de 6^+ , zone aliphatique

Afin, de confirmer l'abstraction du chlorure et de pouvoir comparer ce nouveau composé avec le composé **6** neutre, des monocristaux de 6^+ obtenus à partir d'une solution saturée dans le dichlorométhane à température ambiante ont été analysés par diffraction des rayons X.

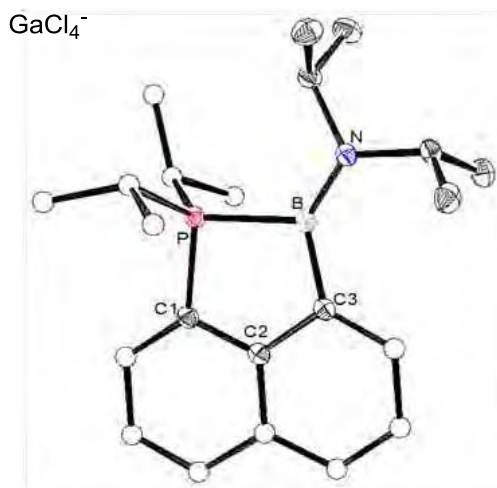


Figure 35. Structure de 6^+ obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure à l'état solide de 6^+ confirme l'abstraction du chlorure par le trichlorure de gallium. Il en résulte une paire d'ion bien dissociée, la distance la plus petite entre un chlorure du gallate et le bore étant supérieure à 6 Å. La distance entre les atomes de phosphore et de bore est courte ($d = 1.989(2)$ Å) et excède la somme de leur rayons covalents de seulement 4 % ($\Sigma R_c = 1.91$ Å) ce qui indique une interaction forte entre les deux atomes. La géométrie autour du bore est trigonale plan ($\Sigma_{\alpha}(B) = 359.9^\circ$) avec un angle C3BN ouvert de $135.7(1)^\circ$. La distance BN est courte ($2.384(2)$ Å) et comparable à celle mesurée dans le composé **6** ($2.386(2)$ Å) ce qui pourrait indiquer que la liaison entre les deux atomes n'a pas été renforcée lors de la cationisation du bore. Comme dans le composé **6**, la géométrie autour de l'azote est trigonale plan ($\Sigma_{\alpha}(N) = 360.0^\circ$) et le groupement amino est orienté de façon à permettre une stabilisation optimale de l'orbitale vacante du bore par la paire libre de l'azote. Contrairement au composé **6**, les liaisons C1P et C3B sont dans le plan dessiné par le noyau naphthalène avec un angle dièdre PC1C3B faible ($1.24(8)^\circ$) ce qui est sans doute dû à la diminution considérable de la répulsion stérique entre les fragments acide et base de Lewis. En effet, le fragment N-diisopropylamine est dans le plan défini par le noyau naphthalène dans le cation alors qu'il se trouvait du côté d'un des substituants du phosphore dans le composé neutre.

5. Discussion quant à la nature de 6^+

L'obtention de ce premier cation a permis de valider notre approche pour la synthèse d'un borénium stabilisé intramoléculairement par une phosphine. Au sein du cation 6^+ , le bore est très stabilisé par π -donation du groupement amino comme indiqué par le signal plutôt blindé du bore en RMN ^{11}B qui est très proche de celui du phosphine-borane neutre. Il paraît assez cohérent de considérer que la charge cationique dans ce système est très délocalisée sur les deux hétéroéléments que sont l'azote et le phosphore. Suite à ces premiers résultats prometteurs, nous avons voulu moduler l'électrophilie du borénium en fonction du groupement R' porté par le bore.

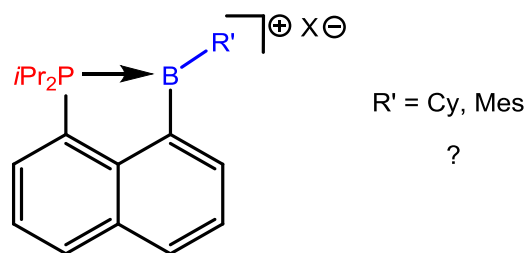


Figure 36. Alkyl- et aryl-boréniums ciblés

Nous avons choisi de changer le groupement amino par un groupement cyclohexyle ou bien un groupement mésityle de façon à obtenir plusieurs composés d'acidités de Lewis différentes étant donné que l'on peut s'attendre à ce qu'un alkylborénium soit moins acide qu'un arylborénium (tout deux étant plus acide que l'aminoborénium déjà préparé). Ces deux groupements présentent aussi l'avantage d'être encombrants et l'on peut ainsi espérer qu'ils apportent la stabilisation cinétique nécessaire à l'obtention de cations réactifs et stables.

B. Vers les alkyl- et aryl-boréniums

Comme pour l'aminoborénium déjà préparé, la synthèse des deux nouveaux cyclohexyl- et mésitylboréniums comprend deux étapes. Dans une première étape, le phosphine-borane contenant une liaison B-X (X = halogène) est préparé puis l'utilisation d'un abstracteur d'halogène permet de rompre hétérolytiquement cette liaison pour conduire au borénium.

1. Synthèse et caractérisation des phosphine-boranes

La synthèse des deux nouveaux phosphine-boranes suit la même procédure. Un échange halogène / lithium entre la phosphine *peri*-iodée **1** et le butyl-lithium à -50 °C conduit à la formation du sel de lithium correspondant. Après lavage de ce lithien à basse température, il est solubilisé dans le toluène puis une quantité stoechiométrique de dihalogénoborane est ajoutée à basse température. Ces agents de piégeage électrophile sont le dibromocyclohexylborane et le dibromomésitylborane qui ont été préparés suivant des procédures décrites légèrement modifiées.^[45,46]

Dans les deux cas, en remontant en température, la solution se décolore et un précipité blanc apparaît, ce qui est indicatif de la précipitation de LiBr. Le suivi des deux réactions par RMN ³¹P montre dans chaque cas la disparition du signal de la phosphine **1** et l'apparition d'un nouveau signal à champ faible (**7**, cas du cyclohexylborane, $\delta = 16.3$ ppm ; **8**, cas du mésitylborane, $\delta = 14.1$ ppm) ce qui semble indiquer que ces deux phosphine-boranes contiennent une interaction donneur-accepteur P \rightarrow B. La RMN ¹¹B corrobore cette hypothèse et donne dans les deux cas un seul signal à champ fort dans la zone généralement attribuée aux bores tétracoordinés (**7**, $\delta = 2.0$ ppm ; **8**, $\delta = -1.5$ ppm). L'analyse par spectrométrie de masse de chacun des composés fournit la masse exacte correspondant au composé attendu.

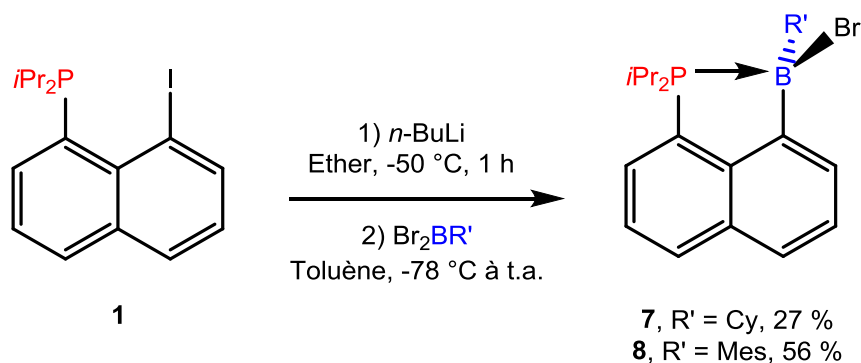


Figure 37. Synthèse des phosphine-boranes **7** et **8**

Les deux nouveaux phosphine-boranes ont été purifiés par cristallisation à partir d'une solution saturée dans le toluène à 0 °C pour **7** et d'une solution saturée dans le dichlorométhane pour **8** avec des rendements faibles à corrects (**7**, 27 % ; **8**, 56 %). Pour les deux composés, quatre signaux différents sont observés en RMN ¹H pour les quatre CH₃ des substituants isopropyles portés par le phosphore ce qui est indicatif de la dissymétrisation de la molécule lors de l'incorporation du groupement boryle.

Des monocristaux des phosphine-boranes **7** et **8** ont été obtenus à partir de solutions saturées dans le dichlorométhane à -20 °C (**8**) et dans le benzène à température ambiante (**7**) et ont été analysés par diffraction des rayons X.

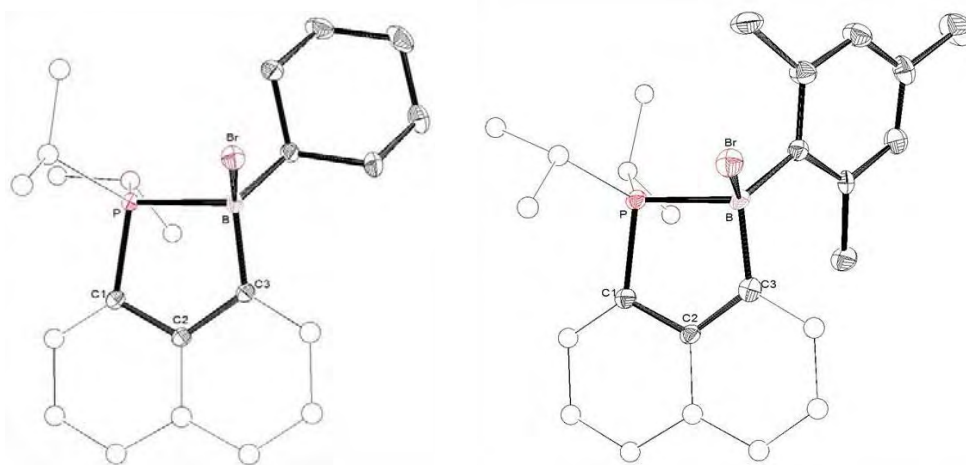


Figure 38. Structures de **7** et **8** obtenues par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

Les phosphine-boranes **7** et **8** sont tous les deux « fermés » à l'état solide (comme en solution). La distance PB est courte (**7**, $d = 2.021(3)$ Å ; **8**, $d = 2.031(6)$ Å), plus longue que la somme des rayons covalents des deux atomes de seulement 6 % ($\Sigma R_c = 1.91$ Å). Cette distance est en fait comparable à celle observée dans le composé **4**, comprenant un fragment acide de Lewis de type borafuorène ($d = 2.011(1)$ Å) pour lequel l'interaction $P \rightarrow B$ est très forte. Dans les deux cas, le bore est fortement pyramidalisé (**7**, $\Sigma_\alpha(B) = 336.8^\circ$; **8**, $\Sigma_\alpha(B) = 336.4^\circ$) de façon comparable au composé **4** ($\Sigma_\alpha(B) = 338.5^\circ$). Finalement, la distortion du noyau naphthalène est minimale dans le cas de **8** avec un angle

dièdre PC1C3B de seulement $0.4(3)^\circ$ ce qui est assez comparable à l'angle dièdre mesuré dans la structure du composé **3**, comprenant le fragment acide de Lewis $B(\text{Mes})_2$ ($2.6(2)^\circ$).

2. Synthèse et caractérisation des alkyl- et aryl-boréniums

Etant donné que le trichlorure de gallium s'est montré efficace pour la génération du borénium 6^+ à partir du phosphine-borane **6**, nous avons décidé d'utiliser son analogue bromé pour réaliser l'abstraction de bromure des phosphine-boranes **7** et **8** de façon à éviter les phénomènes de redistribution.

La réaction a été réalisée par ajout de toluène sur un mélange stoechiométrique de **7** ou **8** et de tribromure de gallium à température ambiante sous agitation, ce qui conduit à la formation d'un précipité jaune. Après élimination de la solution mère par filtration, le précipité est séché et contrôlé par RMN. Dans les deux cas, la RMN ^{31}P montre la disparition du signal du phosphine-borane et l'apparition d'un signal à champ faible (7^+ , $\delta = 21.4$ ppm ; 8^+ , $\delta = 19.2$ ppm), ce qui pourrait indiquer que l'interaction $P \rightarrow B$ s'est renforcée lors de l'abstraction du bromure. La RMN ^{11}B montre un seul signal large déplacé à champ faible d'environ 80 ppm par rapport aux phosphine-boranes **7** et **8** (7^+ , $\delta = 78.0$ ppm ; 8^+ , $\delta = 77.9$ ppm), ce qui est caractéristique de la présence d'un bore tricoordiné. La RMN ^1H des deux composés révèle que les substituants isopropyles portés par le phosphore sont équivalents deux à deux, ce qui est une indication de plus de la formation des boréniums. Finalement, l'analyse des deux composés par spectrométrie de masse en électrospray indique la présence de cations de formules générales 7^+ et 8^+ comme attendu.

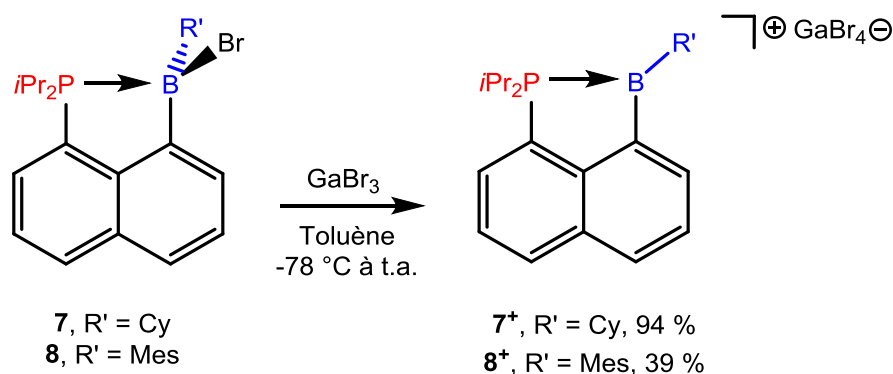


Figure 39. Synthèse des boréniums 7^+ et 8^+ par abstraction de bromure

Afin de confirmer la formation des deux boréniums et d'obtenir des informations structurales sur ces composés, des monocristaux obtenus à partir de solutions saturées dans le dichlorométhane à température ambiante (7^+) et à -20°C (8^+) ont été analysés par diffraction des rayons X.

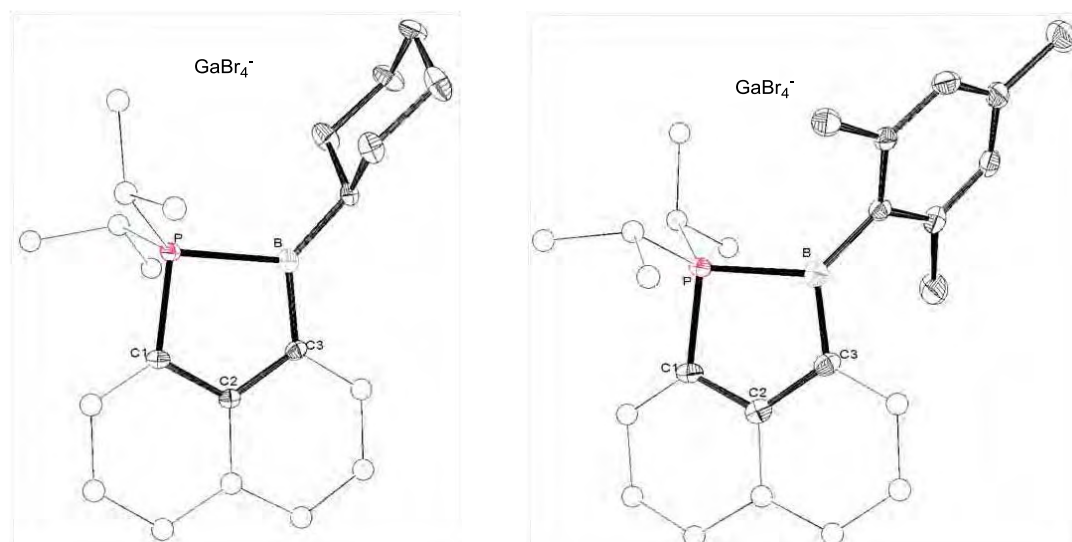


Figure 40. Structure de 7^+ et 8^+ obtenues par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure à l'état solide de 7^+ confirme l'abstraction du bromure par le tribromure de gallium résultant en une paire d'ion bien dissociée, la distance la plus petite entre un bromure du gallate et le bore étant supérieure à 6 Å. La distance PB est très courte ($d = 2.004(4)$ Å), très légèrement plus longue que celle mesurée dans le 6^+ ($R' = \text{Ni/Pr}_2$). Ce rallongement de la distance PB par rapport au cation 6^+ , supposé contenir un bore moins électrophile, peut paraître curieux. Cela peut s'expliquer par la plus forte congestion stérique entre les fragments acide et basique au sein de 7^+ du fait de l'encombrement généré par le groupement cyclohexyle. Cette hypothèse est corroborée par la plus forte distorsion du noyau naphthalène dans ce composé avec un angle dièdre PC1C3B de $9.5(2)^\circ$. Le bore est trigonal plan ($\Sigma_\alpha(\text{B}) = 360.0^\circ$) et le groupement cyclohexyle est en conformation chaise, orienté de façon symétrique de part et d'autre du plan défini par le noyau aromatique.

La structure à l'état solide de 8^+ confirme elle aussi l'abstraction du bromure par le tribromure de gallium résultant en une paire d'ion bien dissociée. La distance PB est très courte ($d = 1.974(4)$ Å) et n'excède que de 3 % la somme des rayons covalents des deux atomes. Elle est très faiblement raccourcie par rapport au phosphine-borane **8** neutre ($|\Delta d| = 5.7$ pm), la variation étant trop faible pour être discutée. Comme dans le cas des cations 6^+ et 7^+ , le bore est trigonal plan. Le plan décrit par le groupement mésityle coupe le plan décrit par les carbones C1, C2 et C3 avec un angle de 68° . On peut supposer qu'une telle orientation minimise la gêne stérique résultant de la proximité des substituants isopropyles tout en stabilisant un peu le bore par π -donation. Comme on pouvait s'y attendre de la présence d'un groupement mésityle sur le bore, la congestion stérique au sein de la structure semble être assez importante car l'angle dièdre PC1C3B est assez grand ($10.0(4)^\circ$).

3. Discussion des données analytiques obtenues pour 6^+ , 7^+ et 8^+

Le tableau ci-dessous regroupe les données analytiques en solution et à l'état solide les plus significatives sur les cations 6^+ , 7^+ et 8^+ .

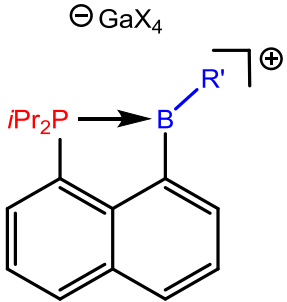
 <p> 6^+, R' = NiPr₂ 7^+, R' = Cy 8^+, R' = Mes </p>		6^+	7^+	8^+
	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	12.5	21.4	19.2
	$\Delta\delta^{31}\text{P}$ (ppm) = $\delta^{31}\text{P}(\text{PB}^+) - \delta^{31}\text{P}(\text{PB})$	-	5.1	5.1
	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	37.6	78.0	77.9
	$\Delta\delta^{11}\text{B}$ (ppm) = $\delta^{11}\text{B}(\text{PB}^+) - \delta^{11}\text{B}(\text{PB})$	-	76.0	79.4
	d(PB ⁺) (Å)	1.989(2)	2.004(4)	1.974(4)
	Raccourcissement* (%)	-	<1	3
	$\Sigma_{\alpha}\text{B}$ (°)	359.9	360.0	359.5
	PC1C3B (°)	1.2(1)	9.5(2)	10.0(4)
	*par rapport au phosphine-borane neutre			

Tableau 3. Descripteurs spectroscopiques et géométriques de l'interaction PB pour les cations 6^+ , 7^+ et 8^+

La RMN en solution montre clairement qu'il existe deux régimes d'électrophilie bien distincts entre les trois boréniums préparés. En effet, le déplacement à champ faible du signal en RMN ^{31}P est bien plus prononcé pour les cations 7^+ et 8^+ que pour le cation 6^+ . La RMN ^{11}B corrobore cette tendance. En effet, les cations 7^+ et 8^+ résonnent à champ faible dans la zone habituellement attribuée aux boranes tricoordinés alors que le cation 6^+ résonne à champ beaucoup plus fort. Ces données spectroscopiques indiquent clairement que le groupement amino stabilise fortement le bore dans 6^+ tandis que les deux autres cations ne sont stabilisés principalement que par donation du phosphore. Il est nettement plus difficile de différencier les cations 7^+ et 8^+ en terme d'électrophilie étant donné que leurs déplacements chimiques en RMN ^{31}P et ^{11}B sont très proches. Par une analyse plus fine de la variation de ces déplacements chimiques par rapport aux composés neutres correspondants, on remarque, qu'une fois encore, ils sont quasiment identiques.

L'analyse des paramètres structuraux obtenus par DRX montre bien que, dans les trois cas, la géométrie de l'atome de bore est trigonale plan comme attendu pour un borénium. De plus, la distance PB est très courte et indique une interaction donneur-accepteur forte entre les deux atomes. Néanmoins, la distance PB varie très peu d'un cation à l'autre (variation maximum de 1.5 %) si bien qu'il est difficile de faire parler ce paramètre. Il en va de même du raccourcissement très faible de cette liaison dative PB en allant du composé neutre au cation. L'encombrement stérique généré par le groupement R' est quant à lui bien visible si l'on considère la distortion du noyau naphthyle. En effet, de façon logique, l'angle dièdre PC1C3B augmente fortement en allant du composé 6^+ (R' = NiPr₂) aux composés 7^+ (R' = Cy) et 8^+ (R' = Mes).

Ces premiers résultats mettent bien en évidence l'influence forte du groupement porté par le bore sur l'électrophilie du borénium, une différence très nette étant observée entre le groupement amino

très π -donneur et les groupements alkyles et aryles plus faiblement stabilisants. Nous avons voulu voir dans la suite si des modifications structurales plus fines pouvaient avoir une influence sur l'électrophilie du bore comme la nature du squelette carboné liant l'acide et la base de Lewis ou encore la nature des groupements portés par le phosphore.

C. Variation sur le squelette carboné

Durant notre étude des phosphine-boréniums à espaceur naphthalène, une étude du groupe de Mebs montrant l'influence importante du remplacement d'un espaceur naphthalène par un espaceur acenaphthalène sur la structure d'un phosphine-borane a attiré notre attention. En effet, cette simple variation du squelette carboné empêche l'établissement d'une interaction donneur-accepteur entre les deux fragments acide et basique à l'état solide et en solution.^[18]

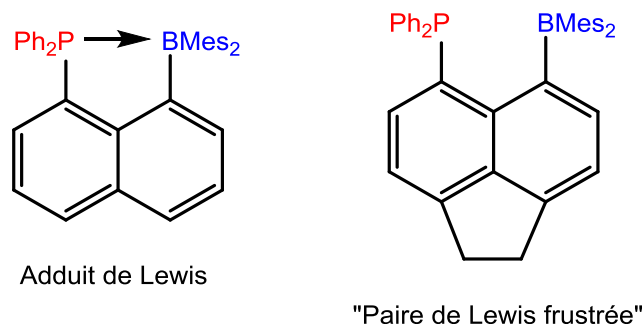


Figure 41. Influence du squelette sur le comportement de deux phosphine-borane décrits

Nous nous sommes alors demandés si changer l'espaceur naphthalène par l'acenaphthalène, pourrait s'accompagner d'une diminution de la stabilisation du bore par la phosphine au sein du borénium et ainsi générer des espèces encore plus électrodéficientes.

1. Préparation d'un phosphine-borane à espaceur acenaphthalène

Nous avons choisi pour modèle d'étude le dérivé du phosphine-borane **8** ($R' = \text{Mes}$) en acénaphthalène car, parmi les phosphine-boranes préparés jusqu'à présent, il est le plus proche structuralement des phosphine-boranes étudiés par Mebs. La préparation de ce nouveau phosphine-borane est très similaire à celle précédemment décrite pour le composé **8** si ce n'est que l'introduction des fragments basique et acide a été réalisée sur le noyau acenaphthalène. La phosphine *peri* bromée **1^{Ace}** a été préparée en deux étapes partant de l'acenaphthalène suivant des procédures décrites dans la littérature.^[14,47]

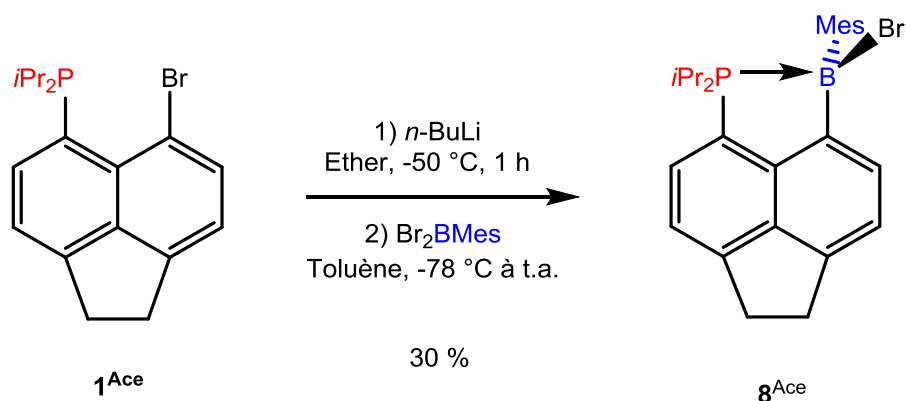


Figure 42. Synthèse du phosphine-borane 8^{Ace}

L'introduction du fragment mésitylboryle en position *peri* à été effectuée par traitement du lithien de la phosphine 1^{Ace} par 1.05 équivalents de dibromomésitylborane à basse température. En remontant à température ambiante, le milieu réactionnel se décolore et un précipité attribué au sel LiBr se forme. Le suivi RMN ^{31}P de la réaction montre la disparition du signal de la phosphine 1^{Ace} et l'apparition d'une nouvelle résonance à champ faible maintenant caractéristique de la formation d'un phosphine-borane contenant une interaction donneur-accepteur $P \rightarrow B$ (8^{Ace} , $\delta = 17.7$ ppm ; 1^{Ace} , $\delta = -2.2$ ppm). De façon cohérente, le spectre RMN ^{11}B montre un signal à champ fort caractéristique d'un bore tétracoordiné (8^{Ace} , $\delta = 0.5$ ppm). On remarque déjà la grande similitude des signatures spectroscopiques des composés 8 et 8^{Ace} bien que, de façon non attendue, l'interaction $P \rightarrow B$ dans 8^{Ace} semble être légèrement plus importante que dans 8 sur la base de la RMN ^{31}P ($\Delta\delta(8^{Ace}-8) = 3.6$ ppm). La RMN 1H de 8^{Ace} montre bien la présence d'un multiplet déplacé à champ faible par rapport aux protons aliphatiques et attribué au pont CH_2-CH_2 du noyau acénaphthalène ($\delta = 3.41-3.56$ ppm). De plus, les groupements isopropyles portés par la phosphine sont tous inéquivalents du fait de la disymétrisation du composé lors de l'introduction du fragment boryle. Après retraitement et purification du composé par cristallisation, 8^{Ace} est obtenu avec un rendement assez faible de 30 %.

De façon à pouvoir comparer ce nouveau phosphine-borane avec son analogue à espaceur naphthalène, un monocristal de 8^{Ace} obtenu d'une solution saturée dans le dichlorométhane à -20 °C a été analysé par DRX.

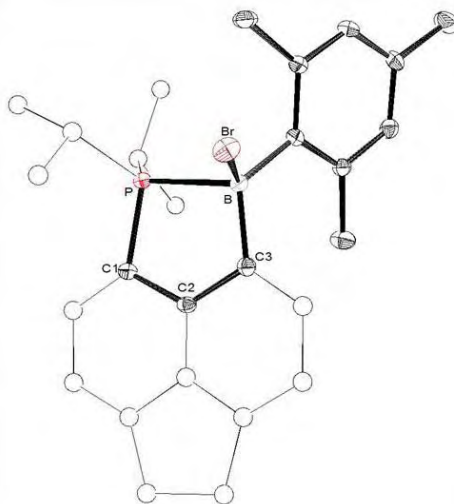


Figure 43. Structure de 8^{Ace} obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure à l'état solide du composé 8^{Ace} montre une distance PB courte, assez similaire à celle observée dans le composé **8** (8^{Ace} , $d = 2.055(2)$ Å ; **8**, $d = 2.031(6)$ Å). La pyramidalisation du bore ($\Sigma_{\alpha}(B) = 335.6^{\circ}$) est importante et pour ainsi dire identique à celle observée dans **8** ($\Sigma_{\alpha}(B) = 336.4^{\circ}$). Même la déformation du noyau aromatique dans 8^{Ace} , qui aurait pu être exacerbée par la présence du pont à deux atomes de carbones, est aussi très similaire avec un angle dièdre PC1C3B de $2.7(1)^{\circ}$ (contre $0.4(3)^{\circ}$ dans le composé **8**).

A première vue, l'introduction du pont à deux atomes de carbones n'a qu'une faible influence sur la force de l'interaction $P \rightarrow B$. Bien que le phosphine-borane en acénaphthalène décrit par Mebs est sous forme « ouverte », la congestion stérique moindre dans 8^{Ace} (goupement bromomésitylboryl et non dimésitylboryle) et les plus fortes propriétés de σ -donation de la phosphine (*i*Pr₂P comparée à Ph₂P) sont, sans doute, responsables de la différence de comportement observée. A l'état solide, les structures des composés **8** et 8^{Ace} sont extrêmement similaires si bien qu'il est difficile de prévoir à ce point de l'étude si cette variation structurale aura un impact ou non sur le borénium.

2. Préparation du borénium en acénaphthalène

L'abstraction de bromure a été effectuée par ajout d'une solution de tribromure de gallium dans le toluène sur une solution du phosphine-borane 8^{Ace} dans le même solvant à basse température. Le milieu réactionnel devient instantanément jaune intense lors de l'addition et, en remontant à température ambiante, un précipité jaune se forme. Après élimination du surnageant par filtration, le solide jaune est lavé à basse température, séché, et contrôlé par RMN. La RMN ³¹P montre la disparition du signal du produit de départ et l'apparition d'un nouveau signal à champ faible caractéristique du renforcement de l'interaction donneur-accepteur $P \rightarrow B$ (8^{Ace+} , $\delta = 24.6$ ppm ; 8^{Ace} , $\delta = 17.7$ ppm). La RMN ¹¹B montre le déplacement de la résonance du bore à champ faible comme observé précédemment pour l'analogue à espaceur naphthalène (8^{Ace+} , $\delta = 73.7$ ppm ; 8^{Ace} , $\delta = -0.5$ ppm).

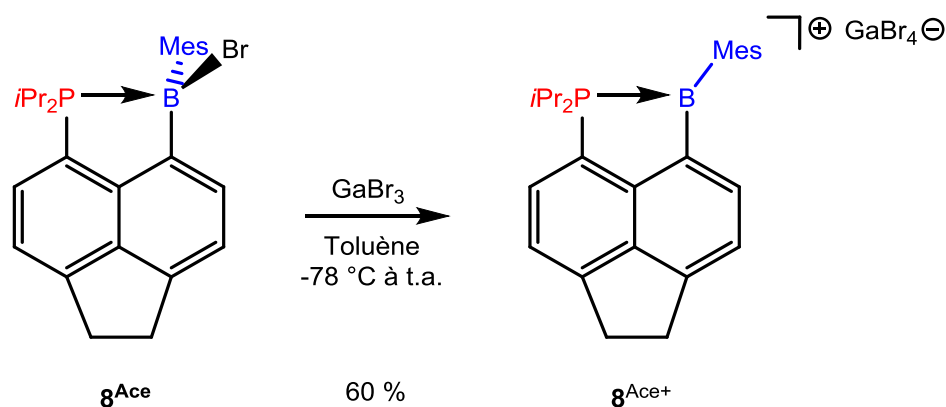


Figure 44. Synthèse du borénium $\text{8}^{\text{Ace}+}$ par abstraction de bromure

Sur la base de la RMN ^{31}P , il semble que l'interaction donneur-accepteur $\text{P} \rightarrow \text{B}$ se renforce lors de la formation du cation de façon légèrement plus importante que dans le cas du même modèle à espaceur naphthalène. De manière cohérente, le signal du bore est légèrement moins déblindé que pour le cation 8^+ . La RMN du proton apporte une preuve supplémentaire de la formation de la paire d'ions montrant la symétrisation des groupements isopropyles portés par la phosphine.

Des cristaux de $\text{8}^{\text{Ace}+}$ de qualité suffisante pour une analyse par DRX ont été obtenus à partir d'une solution saturée du composé dans le dichlorométhane à $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

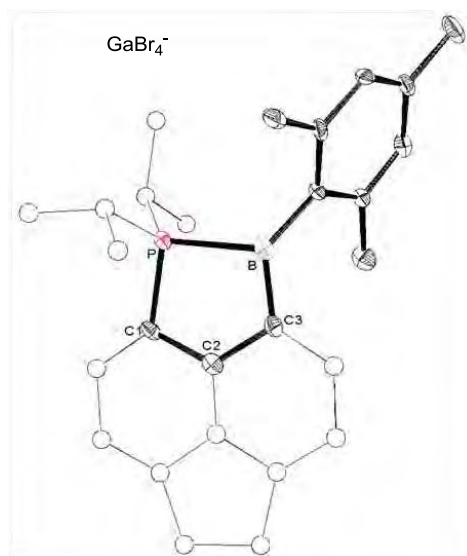


Figure 45. Structure de $\text{8}^{\text{Ace}+}$ obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure à l'état solide confirme l'abstraction du bromure par GaBr_3 et l'existence d'une paire d'ions bien dissociée. La distance PB dans ce composé est courte ($d = 2.016(7)\text{ \AA}$) et excède de seulement 6 % la somme des rayons covalents des deux atomes ($\Sigma R_c = 1.91\text{ \AA}$). Cette distance est très légèrement allongée par rapport à celle observée dans la structure du cation 8^+ (2%), ce qui ne permet pas vraiment d'en dégager une tendance. La géométrie autour du bore est quasiment

trigonale plan ($\Sigma_{\alpha}(\text{B}) = 358.4^{\circ}$) et la distortion du noyau acénaphthalène est proche de celle déjà mesurée dans le composé $\mathbf{8}^+$ avec un angle dièdre PC1C3B de $7.0(4)^{\circ}$.

3. Discussion quant aux données expérimentales obtenues

Bien que la signature RMN du borénium $\mathbf{8}^{\text{Ace}^+}$ diffère légèrement de celle du borénium analogue à espaceur naphthalène $\mathbf{8}^+$, il semble délicat d'interpréter ces petites variations pour en tirer une tendance générale. A l'instar du noyau naphthalène, l'acénaphthalène permet une interaction forte entre le phosphore et le bore et aucune réelle diminution de la stabilisation de la déficience électronique du bore n'a pu être mise évidence en solution ou à l'état solide.

Devant ces observations, nous avons décidé d'impacter le système plus fortement en faisant varier la nature de la phosphine stabilisante. En changeant le fragment diisopropylphosphine par un fragment beaucoup moins basique de type diphénylphosphine nous espérons diminuer la stabilisation du borénium et ainsi accéder à une électrophilie supérieure. Cette dernière modification structurale a aussi pour but de compléter cette étude autour de la versatilité du système par variation du dernier fragment facilement modifiable au sein de ces phosphine-boréniums à espaceur naphthalène.

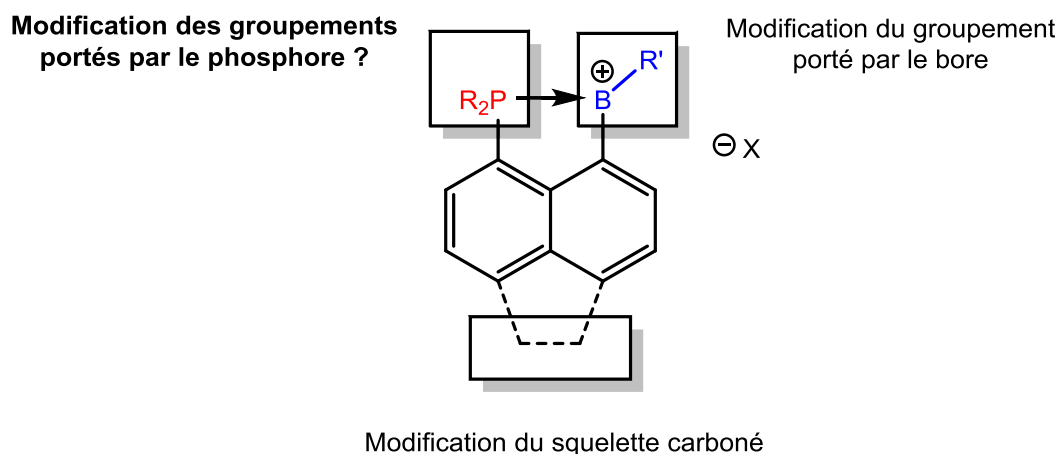


Figure 46. Schéma général des variations accessibles dans le système étudié

D. Variation de la nature de la base de Lewis vers un fragment diphénylphosphine

Etant donné que l'introduction d'un fragment de type diphénylphosphine sur le noyau naphthalène ne nécessite aucune modification profonde de l'approche synthétique, nous avons décidé de préparer trois phosphine-boranes analogue de $\mathbf{6}$, $\mathbf{7}$ et $\mathbf{8}$ en diphénylphosphine que nous appellerons $\mathbf{6}^{\text{Ph}}$, $\mathbf{7}^{\text{Ph}}$ et $\mathbf{8}^{\text{Ph}}$ dans la suite de ce chapitre.

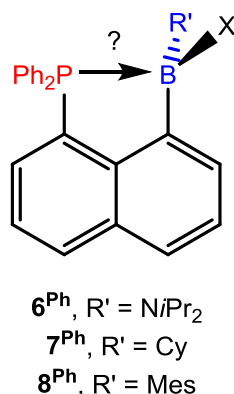
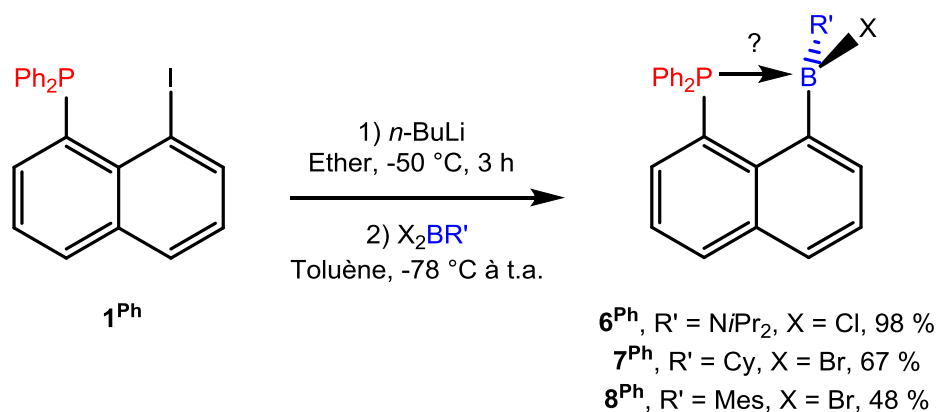


Figure 47. Phosphine-boranes envisagés par variation de la nature de la phosphine

1. Synthèse et caractérisation des phosphine-boranes

La préparation des phosphine-boranes 6^{Ph} , 7^{Ph} et 8^{Ph} a été réalisée selon la même séquence que celle utilisée pour la préparation des autres phosphine-boranes. La phosphine 1^{Ph} , analogue de **1** comportant le fragment diphenylphosphine a été préparée selon une procédure décrite.^[48]

Figure 48. Synthèse des phosphine-boranes 6^{Ph} , 7^{Ph} et 8^{Ph}

Les composés 6^{Ph} , 7^{Ph} et 8^{Ph} ont été obtenus après cristallisation avec de bons rendements allant de 48 % pour le dérivé substitué par un mésityle sur le bore à 98 % dans le cas du dérivé en aminoborane.

La signature RMN des trois composés a été regroupée dans le tableau ci-dessous pour faciliter la comparaison avec les composés **6**, **7** et **8**. La variation de déplacement chimique entre les phosphines *peri*-iodées **1** et 1^{Ph} et les phosphine-boranes correspondants a été incluse au tableau de façon à montrer l'influence de l'incorporation du fragment boryle dans chaque cas.

	6 / 6^{Ph}	7 / 7^{Ph}	8 / 8^{Ph}	1 / 1^{Ph}
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	-11.8 / -23.0	16.3 / 6.1	14.1 / 1.8	-7.9 / -12.6
$\Delta\delta^{31}\text{P}$ (ppm)*	-	24.2 / 18.7	22.0 / 14.6	-
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	33.8 / 35.8	2.0 / 3.5	-1.5 / 0.3	-
* $\Delta\delta^{31}\text{P}$ (ppm) = $\delta^{31}\text{P}$ (PB) - $\delta^{31}\text{P}$ (1 ou 1^{Ph})				

Tableau 4. Données spectroscopiques des phosphine-boranes en $P\text{Pr}_2$ et Ph_2P

Le déplacement chimique en RMN ^{31}P du composé 6^{Ph} , très blindé (de 10.4 ppm) par rapport à la phosphine *peri*-iodée 1^{Ph} , peut-être assigné sans ambiguïté à un phosphine-borane dans lequel les fragments acide et basique ne sont pas en interaction. Comme pour son analogue en *iPr* $_2\text{P}$, le composé 6^{Ph} doit être ouvert en solution et le bore est fortement stabilisé par le groupement amino comme l'indique le déplacement chimique en RMN ^{11}B très proche de celui observé pour le composé **6**.

Pour les composés 7^{Ph} et 8^{Ph} , la RMN ^{31}P semble indiquer l'existence d'une interaction donneur-accepteur entre les fragments acide et basique en solution. La RMN du bore corrobore cette hypothèse et donne un signal, dans les deux cas, dans la zone des bores tétracoordinés. D'un point de vue quantitatif, le signal de 7^{Ph} est légèrement plus déblindé que celui de 8^{Ph} par rapport à la phosphine de départ 1^{Ph} (7^{Ph} , $\Delta\delta^{31}\text{P} = 18.7$ ppm ; 8^{Ph} , $\Delta\delta^{31}\text{P} = 14.6$ ppm) ce qui pourrait suggérer que l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ est un peu plus forte. De façon satisfaisante, on remarque que le déblindage de la phosphine dans les composés **7** et **8** est supérieur à celui observé dans les composés 7^{Ph} et 8^{Ph} (toujours relativement à la phosphine *peri*-iodée **1** ou 1^{Ph}). Ces différences de 5.5 ppm (**7** par rapport à 7^{Ph}) et de 7.4 ppm (**8** par rapport à 8^{Ph}) indiquent que l'interaction donneur-accepteur est amoindrie, comme attendu, entre le phosphine-borane comprenant le groupement *iPr* $_2\text{P}$ et celui comprenant le groupement Ph_2P .

Afin de confirmer ces observations expérimentales, des cristaux des phosphine-boranes 7^{Ph} et 8^{Ph} ont été analysés par DRX. Les cristaux de 7^{Ph} ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans le toluène à température ambiante tandis que les cristaux de 8^{Ph} ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans un mélange dichlorométhane/pentane à -60 °C.

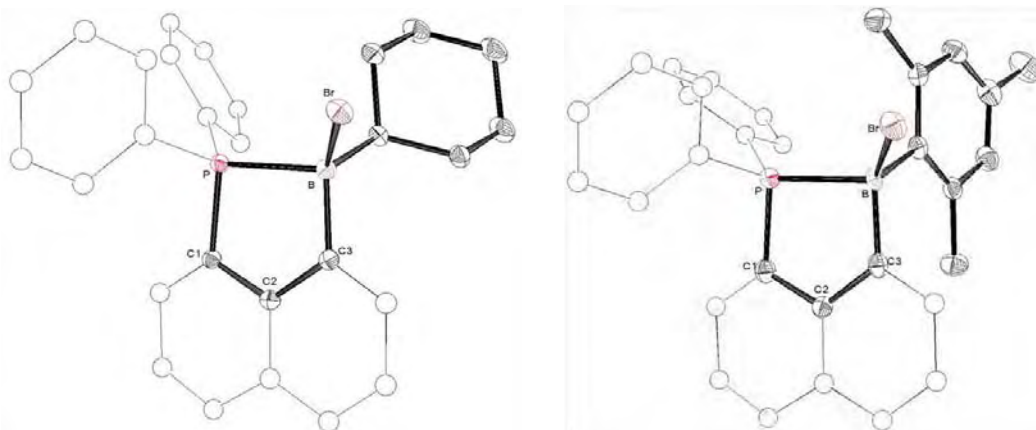


Figure 49. Structures des composés 7^{Ph} et 8^{Ph} obtenues par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure à l'état solide de 7^{Ph} révèle la présence de deux motifs indépendants dans l'unité asymétrique. Etant donné leur grande similitude, les longueurs et angles seront moyennés dans la suite. Comme en solution, le phosphine-borane 7^{Ph} est fermé à l'état solide avec une distance PB courte ($d = 2.039(2)$ Å) qui excède de 7 % la somme des rayons covalents des deux atomes ($\Sigma R_c = 1.91$ Å). Cette distance est similaire à celle mesurée pour le phosphine-borane **7**, l'influence des propriétés de σ -donation de la phosphine n'est donc pas évidente ici. Le bore est fortement pyramidalisé ($\Sigma_{\alpha}(\text{B}) = 338.1^\circ$), de façon comparable, cette fois-ci encore, avec la pyramidalisation

observée pour son analogue **7**. De façon curieuse, la déformation du noyau naphthalène est grande avec un angle dièdre de $12.0(1)^\circ$ en comparaison du composé **7** ($3.9(1)^\circ$) ce qui est assez contre-intuitif. En effet, on s'attendrait plutôt à ce que l'encombrement plus important des groupements isopropyles entraîne une plus forte distorsion.

Dans le cas du composé **8^{Ph}**, la distance PB est aussi très courte ($d = 2.050(7) \text{ \AA}$) et son élongation par rapport à son analogue **8** en *iPr*₂P ($d = 2.031(6) \text{ \AA}$) est négligeable. Par contre, la pyramidalisation du bore ($\Sigma_\alpha(B) = 339.7^\circ$) est plus faible que dans le composé **8** ($\Sigma_\alpha(B) = 336.4^\circ$) ce qui pourrait indiquer que l'interaction est en effet moins prononcée. Cette fois-ci encore, la déformation du noyau naphthalène est grande avec un angle dièdre PC1C3B atteignant $16.2(3)^\circ$.

2. Discussion quant aux données analytiques obtenues

Pour la plupart des molécules synthétisées, il est maintenant assez clair que la RMN des composés en solution offre une description plus fine des variations que ne le permettent les analyses à l'état solide. La RMN ³¹P est particulièrement sensible en comparaison de la mesure de la distance PB à l'état solide qui est très courte et varie extrêmement peu d'une molécule à l'autre. De manière globale, les descripteurs de l'interaction PB au sein des phosphine-boranes **7^{Ph}** et **8^{Ph}** indiquent une diminution de la force de cette interaction par rapport à leurs analogues **7** et **8** comprenant le fragment *iPr*₂P. Cette tendance respecte la basicité moindre du fragment Ph₂P et laisse envisager l'obtention de boréniums plus électrodéficients avec ce nouveau modèle. En ce qui concerne le composé **6^{Ph}**, seule la préparation du borénium correspondant permettra de conclure étant donné que, à l'instar de son analogue en *iPr*₂P, ce phosphine-borane ne contient pas d'interaction P → B.

3. Préparation des boréniums stabilisés par le fragment diphenylphosphine

Suivant la même approche synthétique que précédemment, les trois phosphine-boranes ont été traités par le trichlorure de gallium (**6^{Ph}**) ou le tribromure de gallium (**7^{Ph}** et **8^{Ph}**) pour conduire aux boréniums correspondants. Les trois réactions sont effectuées dans le toluène à basse température et le produit précipite du mélange réactionnel. Après séchage sous pression réduite, les composés **6^{Ph+}**, **7^{Ph+}** et **8^{Ph+}** sont obtenus avec des rendements de 73, 29 et 99 %.

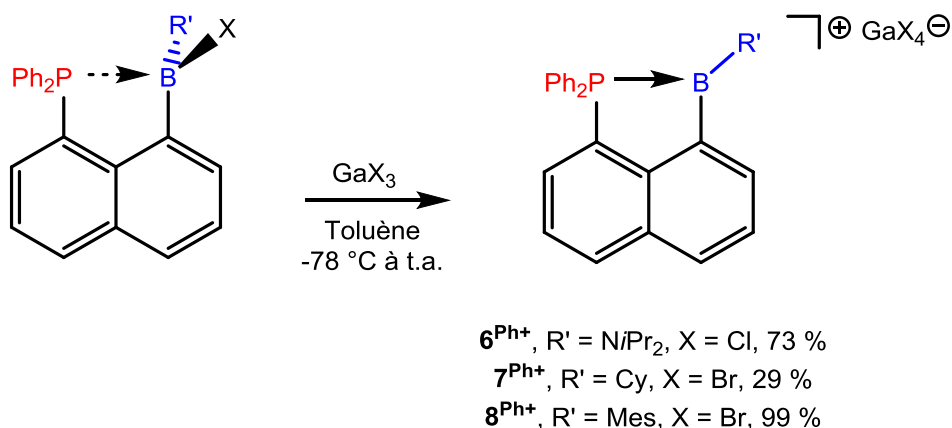


Figure 50. Synthèse des boréniums **6^{Ph+}**, **7^{Ph+}** et **8^{Ph+}** par abstraction d'halogénure

Les signatures RMN des trois composés et de leurs analogues en iPr_2P (**6**⁺, **7**⁺ et **8**⁺) ont été regroupées dans le tableau ci-dessous. Les phosphines-boranes neutres ont aussi été ajoutés à ce tableau de manière à pouvoir comparer les variations de déplacement chimique lors de la cationisation dans le cas des composés **6**^{Ph+}, **7**^{Ph+} et **8**^{Ph+} par rapport aux composés **6**⁺, **7**⁺ et **8**⁺.

	6 ⁺ / 6 ^{Ph+}	7 ⁺ / 7 ^{Ph+}	8 ⁺ / 8 ^{Ph+}
$\delta^{31}P$ (ppm)	12.5 / -21.4	21.4 / -2.7	19.2 / -8.6
$\Delta\delta^{31}P$ (ppm)*	-	5.1 / -8.8	5.1 / -10.4
$\delta^{11}B$ (ppm)	37.6 / 35.8	78.0 / 71.6	77.9 / 74.2
* $\Delta\delta^{31}P$ (ppm) = $\delta^{31}P$ (PB ⁺) - $\delta^{31}P$ (PB)			

Tableau 5. Comparaison des boréniums en alkyl- et aryl-phosphine

De manière curieuse, la formation des boréniums **7**^{Ph+} et **8**^{Ph+} s'accompagne d'un blindage de la phosphine alors que la tendance inverse est observée dans le cas du fragment diisopropylphosphine. En valeur absolue, la variation du déplacement chimique est plus importante que celle observée pour les analogues **7**⁺ et **8**⁺. Comme attendu pour ces cations, le bore résonne à champ faible dans la zone des boranes tricoordinés correspondants.

Le cas du cation **6**^{Ph+} est un peu déroutant puisque le déplacement chimique du phosphore est quasiment identique à celui du composé neutre **6**^{Ph}. Afin de confirmer la formation du borénium, des cristaux de **6**^{Ph+} ont été analysés par DRX. Bien que les données cristallographiques soient de mauvaise qualité, cette analyse a bien confirmé l'abstraction du chlorure par GaCl₃ ainsi que la connectivité attendue au sein du cation.

4. Discussion quant aux variations effectuées dans le système

Durant cette première partie axée sur la synthèse des boréniums stabilisés par une phosphine en position *peri* d'un noyau naphthalène, nous avons montré que le système étudié est facilement modulable. Nous avons joué sur trois paramètres visant à faire varier de façon plus ou moins fine la déficience électronique du bore au sein du cation. Tout d'abord la nature du groupement porté par le bore lui-même a été modifiée, donnant naissance à trois boréniums substitués par un groupement amino, un groupement cyclohexyle ou bien un groupement mésityle. Dans cette série, les descripteurs de l'interaction P → B corrélés à l'électrophilie du bore permettent d'identifier deux groupes. Le borénium portant un groupement amino qui est peu électrodéficient et deux boréniums portant des groupements cyclohexyle ou bien mésityle qui sont plus pauvres en électrons. Ces deux derniers représentent une limite à la sensibilité des descripteurs utilisés puisque leurs signatures spectroscopiques ainsi que leurs données géométriques à l'état solide sont proches.

La seconde modularité structurale apportée au système fut le remplacement du noyau naphthalène par un noyau acénaphthalène supposé en premier lieu gêner géométriquement l'interaction des fragments acide et basique au sens de Lewis et ainsi diminuer la stabilisation intramoléculaire du borénium. L'approche synthétique a montré une fois encore son efficacité et un phosphine-borénium à espaceur acénaphthalène a pu être préparé. Toutefois, contrairement au phosphine-borane étudié par Mebs, le phosphine-borane neutre **8**^{Ace} est « fermé » ce qui indique qu'échanger le noyau naphthalène pour un acénaphthalène a un impact moins fort sur les systèmes que nous avons étudiés. Il n'est donc pas surprenant que le borénium correspondant possède une signature

spectroscopique et des paramètres structuraux comparables à ceux de son analogue à espaceur naphthalène.

Finalement, la nature même de la phosphine stabilisante a été modifiée. Par introduction d'un fragment de type aryl-phosphine à la place de l'alkyl-phosphine précédemment utilisée, trois nouveaux boréniums à espaceur naphthalène plus électrodéficients ont été obtenus et leurs signatures RMN ont été comparées. Cette fois-ci, les données obtenues sont clairement différentes indiquant que l'environnement électronique du bore a été modifié de façon importante lors de la modification de la phosphine. Néanmoins, dégager une véritable tendance de ces premières analyses est rendue difficile par l'inhomogénéité des variations spectroscopiques et par la faible cristallinité des ces derniers composés qui a empêché leur caractérisation à l'état solide.

Avec ce panel structurellement varié de boréniums, nous nous sommes tournés vers des méthodes supplémentaires visant à évaluer l'acidité de Lewis du bore. La suite de cette étude a été motivée par une envie de dégager des tendances plus précises au sein de la série de cations préparés et de confronter les outils utilisés. Avant d'entrer dans le détail des résultats, nous allons dresser, de façon synthétique, une liste des principales méthodes utilisées pour déterminer l'acidité de Lewis du bore.

E. Détermination de l'acidité de Lewis du bore

1. Quelques méthodes décrites

a) Par coordination d'un groupement carbonyle

En 1962, Lappert publia une étude traitant de la coordination de l'acétate d'éthyle à différents acides de Lewis des groupes 4 et 13.^[49] Il constata que la formation d'un adduit de Lewis par coordination de l'oxygène du carbonyle entraîne une augmentation de la fréquence d'élongation du carbonyle et que cette variation peut-être interprétée en terme de force de l'acide de Lewis considéré. Il proposa, sur cette base, une échelle d'acidité décroissante des trihalogénoboranes dans le sens $BBr_3 > BCl_3 > BF_3$. Ces résultats étaient cohérents avec deux études, expérimentales et théoriques, menées quelques années plus tôt. En effet, Brown et Holmes avaient déterminé, par des mesures en solution, l'enthalpie de formation de complexes entre ces trois halogénoboranes et la pyridine.^[50] Greenwood et Parkins avaient confirmé la tendance observée par le calcul en phase gaz des enthalpies de formation de la formation de ces adduits.^[51]

S'inspirant des travaux de Lappert, Child décrivit une méthode encore utilisée aujourd'hui basée sur la RMN 1H et non l'infrarouge.^[52] Il constata que la coordination du crotonaldéhyde à un acide de Lewis entraîne un déplacement à champ faible du proton en position alpha de la fonction carbonyle en RMN 1H . Laszol et Teston montrèrent par la suite que la variation de déplacement chimique de ce proton est reliée de façon linéaire à l'énergie de la LUMO (π^*) du complexe crotonaldéhyde \rightarrow acide de Lewis.^[53]

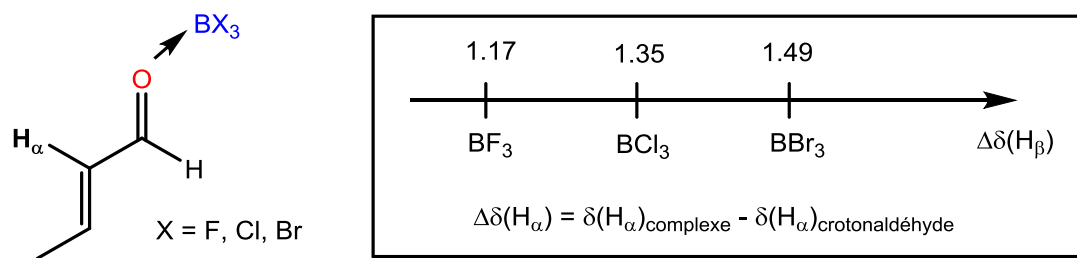


Figure 51. Adduit entre le crotonaldéhyde et BX_3 pour l'estimation de l'acidité de Lewis par la méthode de Child

Cette approche fut enrichie par une étude des groupes de Barron et Bott qui utilisèrent différentes techniques, spectroscopiques et structurale, pour estimer l'acidité de Lewis d'un grand nombre de composés à partir de complexes formés avec la fluorénone.^[54] Dans cette étude, de nombreux descripteurs comme la fréquence d'élongation carbonyle, la longueur d'onde d'absorption du carbonyle, la variation de déplacement chimique du carbone du carbonyle ainsi que les paramètres obtenus par diffraction des rayons X furent confrontés.

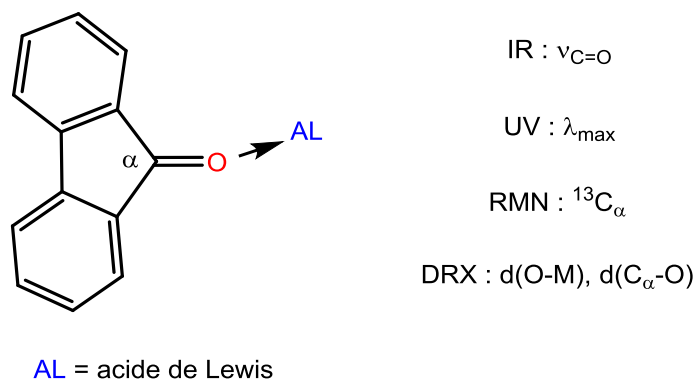


Figure 52. Estimation de l'acidité de Lewis par complexation avec la fluorénone

b) Par coordination d'un oxyde de phosphine

Sur un principe très proche des techniques précédemment décrites, Gutmann proposa d'utiliser la variation de déplacement chimique en RMN ^{31}P de l'oxyde de triéthylphosphine dans un milieu acide en comparaison de son déplacement chimique dans l'hexane. Suivant cette échelle, l'acidité de Lewis d'un solvant est défini par son « accepteur number » (AN), un nombre sans unité variant entre 1 et 100 (1 pour l'hexane et 100 pour le pentafluorure d'antimoine dans le dichloroéthane).^[55] Cette méthode a ensuite été utilisée pour comparer des acides de Lewis entre eux. En pratique, plus l'acide de Lewis est fort et plus le signal du phosphore est déplacé à champ faible. Du fait de la grande acidité de Lewis des éléments du groupe 13 en comparaison des solvants usuels, le nombre AN a été abandonné pour une simple comparaison de la variation du déplacement chimique en RMN ^{31}P . Le groupe de Beckett montra que la méthode de Gutmann est corrélée linéairement à la méthode de Child (basée sur la RMN 1H) ce qui est une indication de la pertinence de cette méthode spectroscopique. Ils estimèrent ainsi l'acidité de Lewis du tris(pentafluorophényl)borane et caractérisèrent structuralement son adduit avec l'oxyde de phosphine.

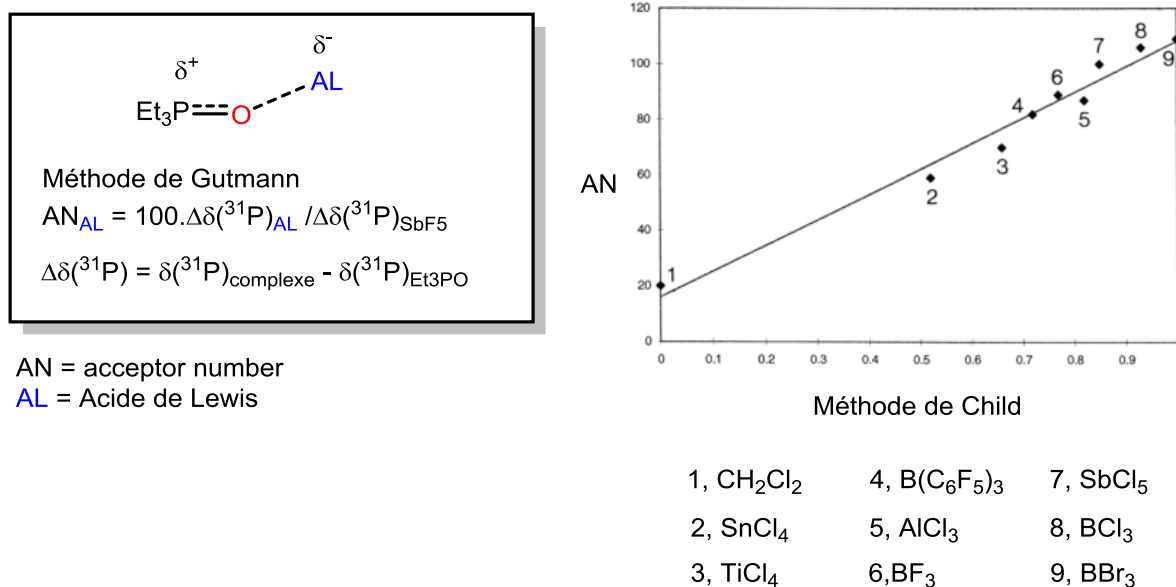
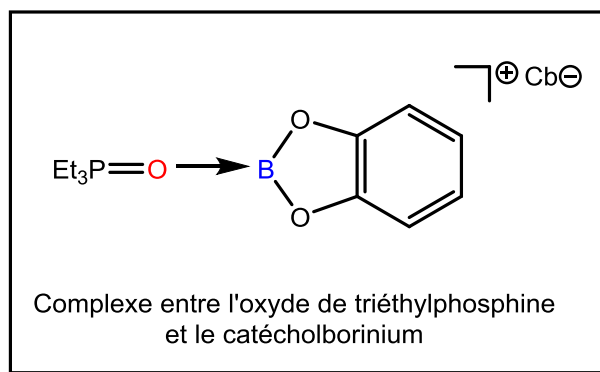


Figure 53. Coordination de Et₃PO à un acide de Lewis et corrélation linéaire entre les méthodes de Gutmann et de Child

Le groupe d'Ingleson utilisa cette méthode pour comparer un ensemble de cations du bore et du silicium à des acides de Lewis plus traditionnels comme le tris(pentafluorophényl)borane ou bien le trichloroalane.^[23] Le cation résultant de l'abstraction de l'hydru de catécholborane s'avéra être le plus acide de la série étudiée, plus électrophile même que les triéthyl- et triméthylsilylium.

Acide de Lewis (LA)	$\delta(^{31}P)_{Et_3PO.LA}$
B(C ₆ F ₅) ₃	76.6
AlCl ₃	80.3
F ₂ B(O ₃ SCF ₃)	84.6
CatB(O ₃ SCF ₃)	85.4
BBr ₃	90.3
Et ₃ Si[CbBr ₆]	91.2
Me ₃ Si(O ₃ SCF ₃)	92.8
CatB[CbBr₆]	106.9



Cb = [closo-1-H-CB₁₁H₅Br₆]

Tableau 6. Echelle d'acidité de Lewis basée sur la méthode de Gutmann

c) Autres méthodes

D'autres méthodes expérimentales ou calculatoires ont été utilisées pour mesurer l'acidité de Lewis. Comme nous l'avons vu dans l'introduction bibliographique, le groupe de Gabbaï compara les acidités de Lewis de deux boréniums par électrochimie. En effet, le potentiel de réduction est directement corrélé à la capacité acceptrice. Cette méthode présente l'avantage d'être directe en comparaison des méthodes basée sur la réaction de l'acide de Lewis avec un partenaire externe. Néanmoins, l'inconvénient de cette méthode réside dans sa mise en œuvre plus délicate dans le cas de molécules sensibles.

En 2000, le groupe de Christe proposa une nouvelle échelle quantitative de l'acidité de Lewis basée sur l'affinité d'un acide de Lewis pour l'anion fluorure.^[56] Ici, l'enthalpie de réaction entre un acide de Lewis et un fluorure est calculée et la comparaison des enthalpies pour différents acides de Lewis permet de dresser une échelle. Bien sûr, l'avantage de l'utilisation de l'anion fluorure réside dans sa petite taille qui permet de minimiser les effets stériques et de rendre compte de l'électrophilie « intrinsèque » à l'acide. Ingleson calcula, pour sa part, l'affinité pour l'hydrure (HIA pour « Hydride Ion Affinity ») de plusieurs boréniums.^[38] Comme pour l'anion fluorure, la petite taille de l'hydrure présente un avantage.

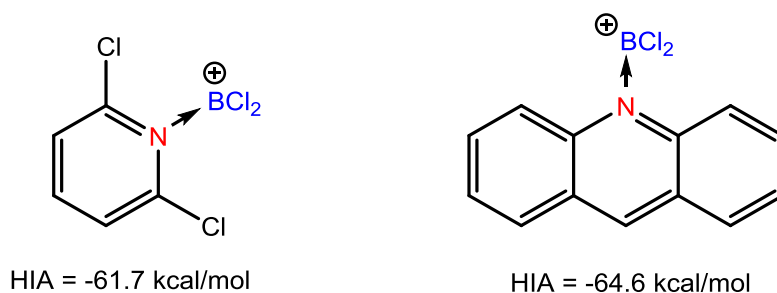


Figure 54. HIA des dichloroboréniums décrits par Ingleson

2. Variation du contre-anion en vue des études de réactivité

Avant d'entrer dans le détail de l'étude d'acidité de Lewis des boréniums, nous avons décidé de changer le contre-anion utilisé jusqu'à maintenant pour un contre-anion apportant plus de stabilité aux boréniums étudiés. En effet, quelques essais préliminaires de réactivité avec des nucléophiles externes ont montré que ces tetrahalogénures de gallium ont tendance à transférer assez facilement un halogénure sur le bore conduisant à la reformation du phosphine-borane neutre dans le cas des boréniums 7^+ , 7^{+Ph} , 8^+ et 8^{+Ph} ($R = iPr, Ph$; $R' = Cy, Mes$).

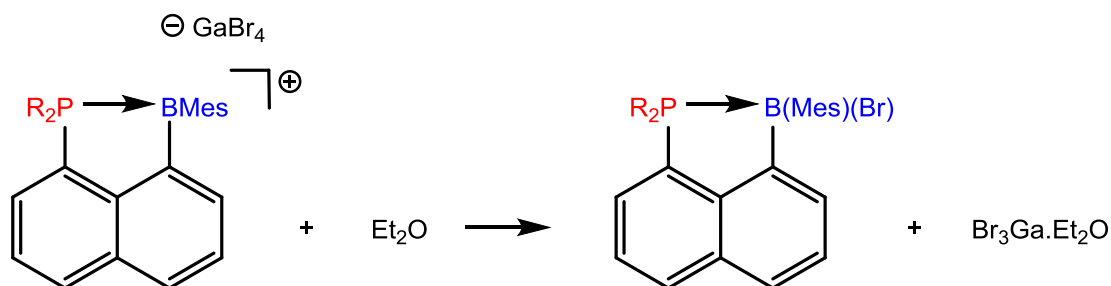


Figure 55. Réaction d'un borénium avec l'éther conduisant à la formation du phosphine-borane correspondant

Cela peut s'avérer problématique dans le cas où la mesure d'acidité voulue passe par la formation d'un adduit avec une base de Lewis externe comme on a pu le voir précédemment. Pour contrer cette réactivité non désirée, nous avons fait varier ces contre-anions pour le contre-anion NTf_2^- (bis(trifluorométhanesulfonyl)imide) beaucoup plus robuste et qui est inerte vis-à-vis d'une base externe. Ainsi, les quatre phosphine-boranes à espaceur naphthalène précédemment synthétisés

dans lequel le bore porte un groupement mésityle ou bien cyclohexyle ont été traités par une quantité stoechiométrique de bis(trifluoromethanesulfonyl)imide d'argent(I) conduisant au produit de métathèse attendu.

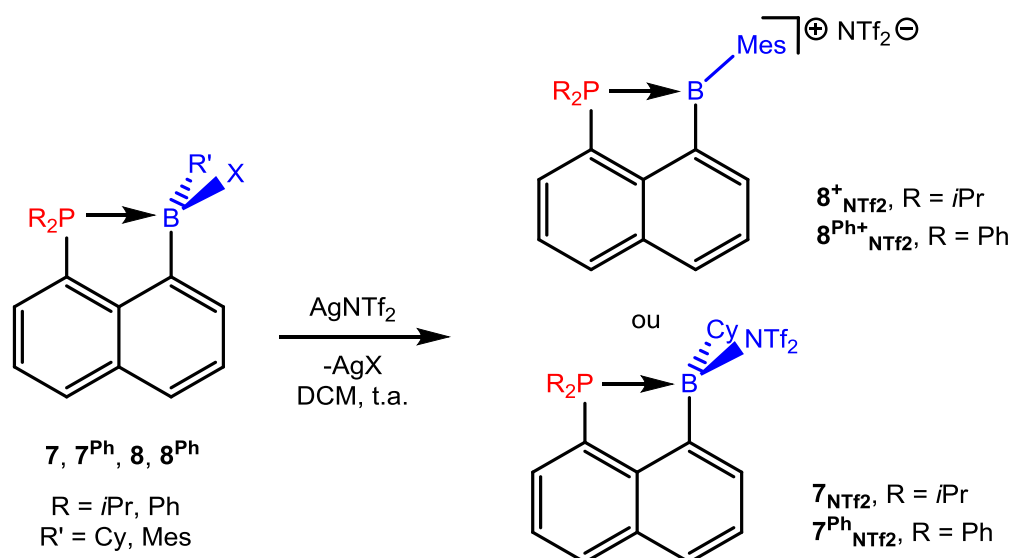


Figure 56. Préparation des boréniums à contre-anion NTf_2^- par métathèse

Ces nouveaux produits ont été entièrement caractérisés par RMN et les déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P et ^{11}B , montrent que la coordination de l'anion NTf_2^- sur le bore est fonction du substituant porté par ce dernier. Dans le cas des composés $8^+_{\text{NTf}_2}$ et $8^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$, la paire d'ion est dissociée, comme le montre la très grande similarité des déplacements chimiques en RMN ^{31}P et ^{11}B de ces produits et des composés 8^+ et $8^{\text{Ph}+}$ (analogues avec GaBr_4^- en contre-anion). En fait, leurs signatures RMN multinoyaux sont quasiment identiques et ne seront pas comparées dans la suite. D'un autre côté, les composés 7_{NTf_2} et $7^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$ dérogent à cette observation. Dans ce cas, la protection stérique du bore n'est pas suffisante et la métathèse de sel d'argent conduit à l'obtention de deux adduits correspondant à la coordination du contre-anion NTf_2^- au bore. Les déplacements chimiques en RMN ^{31}P et RMN ^{11}B de ces deux nouveaux produits sont regroupés dans le tableau ci-dessous et comparés à ceux de 8^+ et $8^{\text{Ph}+}$ (analogues avec GaBr_4^- en contre-anion).

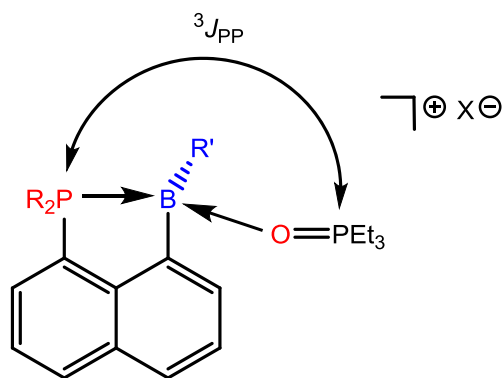
	R = <i>i</i> Pr	R = Ph	R = <i>i</i> Pr	R = Ph	R = <i>i</i> Pr	R = Ph
	7	7^{Ph}	7⁺	7^{Ph+}	7_{NTf2}	7^{Ph}_{NTf2}
$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	16.3	6.1	21.4	-2.7	19.4	4.4
$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	2.0	3.5	78.0	71.6	37.0	14.6

Tableau 7. Comparaison des données spectroscopiques des boréniums et des adduits de NTf_2^- pour $\text{R}' = \text{Cy}$

La RMN du bore de **7_{NTf2}** et **7^{Ph}_{NTf2}** est particulièrement indicative de la coordination du contre-anion au bore, le signal est à champ fort par rapport aux boréniums correspondant **7⁺** et **7^{Ph+}**. Toutefois, le signal n'est pas aussi blindé que dans les phosphine-boranes avant abstraction de l'halogénure ce qui pourrait indiquer que le contre-anion est faiblement coordonné. Cette hypothèse est confirmée par la RMN ^{31}P de ces adduits de NTf_2^- qui est elle aussi intermédiaire à celle observée dans le cas des boréniums et des phosphine-boranes. Ces observations laissent entendre que NTf_2^- est labile. On peut donc supposer que ces adduits seront tout de même de bons candidats pour des études de réactivité et qu'ils se comporteront comme des boréniums « masqués ».

3. Estimation de l'acidité par la méthode de Gutmann

Nous avons choisi d'appliquer la méthode de Gutmann pour estimer l'acidité de Lewis pour plusieurs raisons. Tout d'abord, cette méthode s'est déjà montrée fiable et les adduits connus de Et_3PO sont maintenant assez nombreux ce qui permet de positionner les boréniums étudiés par rapport à d'autres acides de Lewis. Finalement, la sonde en RMN ^{31}P est particulièrement intéressante dans le système étudié du fait de la présence d'une phosphine déjà connectée au bore. Ainsi, la formation d'un adduit de type $\text{Et}_3\text{PO} \rightarrow \text{Borénium}$ devrait s'accompagner d'un couplage entre les deux fragments phosphorés et l'identification de l'adduit devrait être aisée.

Figure 57. Adduit escompté avec Et_3PO

a) Synthèse des adduits Et_3PO / borénium

Les composés ont été traités par une quantité stoechiométrique d'oxyde de triéthylphosphine dans le dichlorométhane deutéré à température ambiante. Pour les boréniums $\mathbf{8}^+_{\text{NTf}_2}$ et $\mathbf{8}^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$ de couleur jaune intense, l'ajout d'oxyde de phosphine s'accompagne d'une décoloration immédiate du milieu réactionnel.

Pour les quatre composés $\mathbf{8}^+_{\text{NTf}_2}$, $\mathbf{8}^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$, $\mathbf{7}_{\text{NTf}_2}$ et $\mathbf{7}^{\text{Ph}}_{\text{NTf}_2}$, le suivi des réactions par RMN ^{31}P montre la disparition du signal attribué au produit de départ et l'apparition d'une nouvelle espèce. Elle résonne sous la forme d'un système AB mal défini. Le signal attribué au phosphore de l'oxyde de phosphine résonne sous la forme d'un doublet fin à champ faible avec une constante de couplage J_{PP} comprise entre 21.5 et 35.3 Hz. Le phosphore attribué au borénium résonne sous la forme d'un signal large déplacé à champ fort ou bien faible en fonction de la nature du fragment basique considéré (à champ faible pour Ph_2P et à champ fort pour $\text{P}i\text{Pr}_2$). La largeur du signal empêche d'observer la constante de couplage avec le phosphore de l'oxyde de phosphine. La RMN ^{11}B montre le déplacement du signal à champ fort dans la zone des bores tetracoordinés, ce qui est cohérent avec la coordination de l'oxyde de phosphine.

Pour les composés $\mathbf{6}^+$ et $\mathbf{6}^{\text{Ph}+}$, seulement un élargissement important en RMN ^{31}P des signaux de l'oxyde de phosphine ainsi que du phosphore du borénium a pu être observé. Aucune variation du déplacement chimique n'a pu être détectée ce qui impliquerait une coordination faible de Et_3PO . C'est un résultat intéressant en soit qui montre bien que le groupement amino diminue de façon importante l'électrophilie du bore jusqu'à le rendre inactif vis-à-vis de la base de Lewis. Néanmoins, au vu de ces résultats, ces deux boréniums ne seront pas pris en compte pour les prochaines expériences.

Pour les quatre réactions ayant conduit à la formation de l'adduit désiré, les déplacements chimiques des deux phosphores, ainsi que la variation du déplacement chimique du phosphore du phosphine-borane par rapport au borénium libre (contre-anion GaX_4^-) ont été regroupés dans le tableau suivant.

	R = Ph R' = Mes	R = Ph R' = Cy	R = <i>i</i> Pr R' = Cy	R = <i>i</i> Pr R' = Mes	Et ₃ PO.B(C ₆ F ₅) ₃
$\delta(^{31}\text{P}^1)$ (ppm)	-1.8	4.3	19.1	11.3	-
$\Delta\delta(^{31}\text{P}^1)$ (ppm)	-6.8	7.0	-2.3	-7.9	-
$\delta(^{31}\text{P}^2)$ (ppm)	84.3	84.1	83.8	83.5	76.6
$\Delta\delta(^{31}\text{P}^1) = \delta(^{31}\text{P}^1) - \delta(^{31}\text{P})_{\text{Borenum}}$					

Tableau 8. RMN ³¹P des différents adduits Et₃PO / borénium

On remarque que, dans tous les cas, le déplacement chimique de l'oxyde de phosphine est très déblindé et résonne à champ plus faible que dans l'adduit Et₃PO.B(C₆F₅)₃ ce qui suggère que cette famille de borénium est légèrement plus électrophile que le tris(pentafluorophényl)borane. Toutefois, les déplacements chimiques obtenus au sein de la série sont sensiblement les mêmes. Ceci est probablement dû à la présence du fragment phosphino qui est en interaction avec le bore, l'interaction P → B répond à la déficience électronique du bore. Cette expérience ne nous permet donc pas de discriminer entre les électrophilies au sein de la série mais illustre bien la contribution de chaque base de Lewis à la stabilisation du bore.

Selon une approche similaire, nous nous sommes tournés vers des expériences de compétition avec le tris(pentafluorophényl)borane. Cette méthode dérivée, proposée par Jäckle,^[39] correspond à une expérience de compétition entre un acide de Lewis et le tris(pentafluorophényl)borane pour la coordination de l'oxyde de phosphine. Ainsi, c'est la proportion d'adduit formé entre Et₃PO et chacun des acides qui permet de comparer leurs électrophilies respectives.

Les expériences de compétition ont été réalisées par ajout d'un équivalent d'oxyde de triéthylphosphine à un mélange équimolaire de B(C₆F₅)₃ et d'un borénium (ou phosphine-borane dans le cas de R' = Cy) à température ambiante dans le dichlorométhane deutéré.

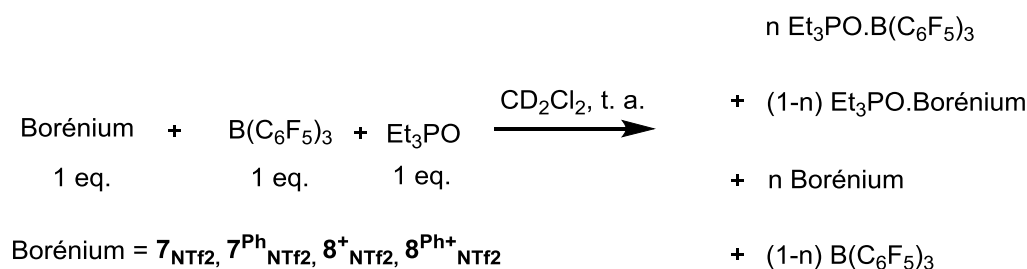


Figure 58. Expériences de compétition

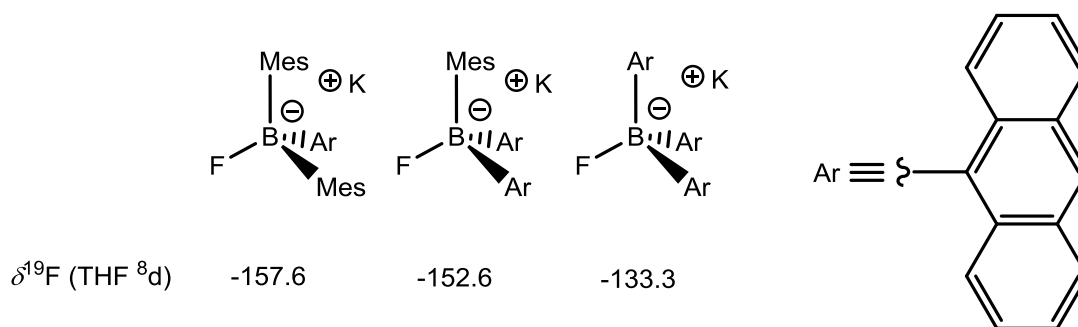
Pour chacune des réactions, la proportion d'adduit entre l'oxyde de phosphine et chacun des acides de Lewis est déduite de l'intégration des signaux de l'oxyde de phosphine coordonnée en RMN ^{31}P (couplée au proton avec un temps de relaxation de 60 s). Les résultats, exprimés en pourcentage sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

		$\text{Et}_3\text{PO} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (%)	$\text{Et}_3\text{PO} \cdot \text{Borénium}$ (%)	$\text{Et}_3\text{PO} \cdot \text{Borénium}$
$8^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$	R = Ph R' = Mes	56	44	
$7^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$	R = Ph R' = Cy	65	35	
7_{NTf_2}	R = <i>i</i> Pr R' = Cy	68	32	
$8^+_{\text{NTf}_2}$	R = <i>i</i> Pr R' = Mes	100	0	

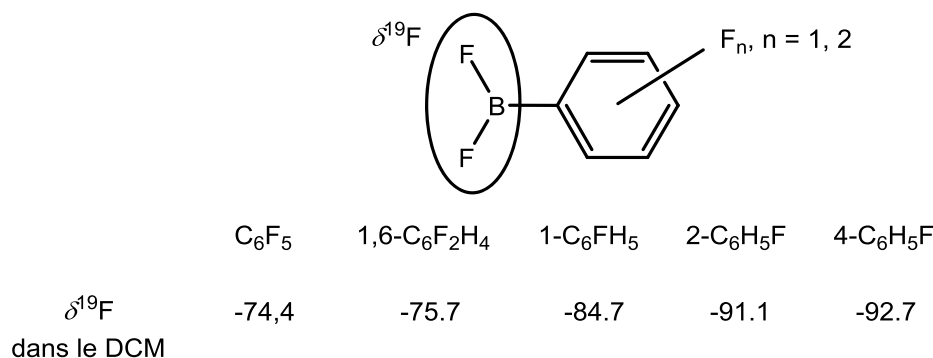
Tableau 9. Proportion relative de complexes de Et_3PO

Cette expérience permet de discriminer entre la capacité des quatre composés à s'engager dans une interaction donneur-accepteur avec l'oxyde de phosphine. On remarque aussi que cette méthode est très dépendante de facteurs stériques. En effet, le borénium le plus encombré $8^+_{\text{NTf}_2}$ ne réagit pas du tout avec l'oxyde de phosphine alors que, d'après la méthode de Gutmann, son électrophilie est similaire aux trois autres et supposée légèrement supérieure à celle de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Le facteur limitant de cette méthode réside dans la taille importante de la base de Lewis utilisée, nous avons donc pensé utiliser un autre type de nucléophile. Comme nous avons vu dans l'introduction bibliographique, le fluorure est intéressant du fait de sa petite taille et de sa forte affinité pour le bore. Ce petit anion a été largement utilisé pour déterminer l'acidité de Lewis par le calcul ou par la mesure expérimentale de l'affinité fluorure de différents acides de Lewis.^[57-60] Dans la littérature, le bore est communément utilisé en tant qu'agent de piégeage d'anions fluorures. Bien que la RMN ^{19}F n'ait pas été utilisée comme une sonde permettant d'estimer l'électrophilie du bore, la comparaison de composés décrits semble indiquer qu'elle est pourtant assez diagnostique et que le signal du fluor est déplacé à champ faible lorsque la force de la liaison B-F augmente. Par exemple, le groupe de Tamao a préparé une famille de trois triarylfuoroborates variant dans la nature des groupements aryles portés par le bore.^[61] On remarque que, lorsque les groupements mésityles portés par le bore sont substitués par des groupements 9-anthryles moins riches électroniquement, le signal du fluor est déplacé à champ faible.


Tableau 10 Famille de fluoroborates décrits par Tamao

Le groupe de Frohn a décrit la synthèse et la caractérisation d'un grand nombre de (fluoroaryl)-difluoroboranes et -trifluoroborates. Ils mirent clairement en évidence que, pour les composés de formule générale Ar-BF_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_n\text{F}_{6-n}$), le déplacement chimique des fluors liés au bore est déplacé à champ faible lorsque le nombre de fluor en position *ortho* du groupement aryle augmente. La substitution de l'aryle par des fluor en positions *meta* et *para* n'ayant qu'une influence secondaire ^[62]


Tableau 11. $\delta^{19}\text{F}$ des fluors F-B de différents (fluoroaryl)difluoroboranes

4. Estimation de l'acidité des boréniums par RMN ^{19}F

Afin d'estimer de façon indirecte l'électrophilie des boréniums par RMN ^{19}F , nous avons décidé de préparer les phosphine-boranes fluorés **7_F**, **7^{Ph}_F**, **8_F** et **8^{Ph}_F** analogues des phosphine-boranes bromés déjà synthétisés **7**, **7^{Ph}**, **8** et **8^{Ph}**.

Les quatre fluoroboranes ont été préparés par traitement des boréniums **8⁺_{NTf2}**, **8^{Ph+}_{NTf2}**, et phosphine-boranes **7_{NTf2}** et **7^{Ph}_{NTf2}** par un équivalent de fluorure de potassium à température ambiante dans l'éther.

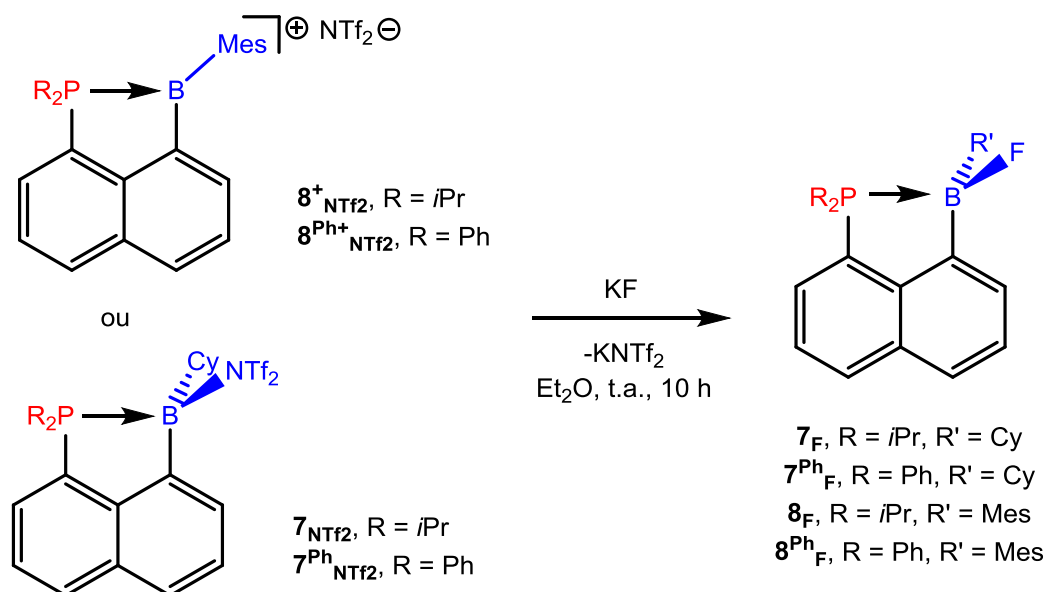


Figure 59. Préparation des quatre fluoroboranes

Après 10 h d'agitation, la RMN ³¹P montre dans tous les cas la disparition totale du signal du produit de départ et l'apparition d'une nouvelle espèce résonant sous la forme d'un doublet avec une constante de couplage J_{PF} de l'ordre de 100 Hz, ce qui est une indication de la formation des produits désirés. La RMN ¹¹B montre la présence d'un signal à champ fort caractéristique des bores tétracoordinés. L'analyse des composés 7^{Ph}_{F} , 8_{F} et 8^{Ph}_{F} par spectrométrie de masse en ionisation chimique confirme la formation des fluoroboranes désirés. Après isolation des produits par précipitation, leur caractérisation par RMN multinoyaux a été effectuée. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous et comparés au composé $[\text{K}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ déjà décrit.

	7_{F}	7^{Ph}_{F}	8_{F}	8^{Ph}_{F}	$[\text{K}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$
R	<i>i</i> Pr	Ph	<i>i</i> Pr	Ph	
R'	Cy	Cy	Mes	Mes	
$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	-187.4	-184.1	-174.4	-167.9	-187.1

Figure 60. RMN ¹⁹F des espèces préparées

Ces résultats montrent une variation claire du déplacement chimique entre les composés considérés en RMN ¹⁹F. Le remplacement du groupement cyclohexyle par le groupement mésityle ou bien du fragment diisopropylphosphine par le fragment diphenylphosphine au sein du fluoroborane conduit au blindage du fluor sur une gamme de déplacements chimiques globale d'environ 10 ppm. Si on corrèle ces résultats à la tendance déduite de la littérature, l'électrophilie au sein de la série de boréniums correspondant augmente dans le sens $7^+ < 7^{\text{Ph}+} < 8^+ < 8^{\text{Ph}+}$ et le moins électrophile de la série est semblable au tris(pentafluorophényl)borane.

Ces résultats n'ont, bien sûr, pas valeur de règle ils devraient être étayés par une plus grande exemplification pour que la méthode soit considérée comme générale. Néanmoins, elle présente une alternative intéressante du fait de sa facilité de mise en œuvre. En effet, la réaction de fluorination est sélective, conduit en général à une espèce stable (formation d'une liaison B-F forte) et la mesure par RMN ^{19}F peut-être réalisée en solvant non deutéré.

F. Réactivité des boréniums

Les boréniums $\mathbf{8}^+_{\text{NTf}_2}$, $\mathbf{8}^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$ ont attiré notre intérêt comme candidats en réactivité du fait de leur existence en tant que paires d'ion dissociées. En effet, on peut s'attendre à une réactivité supérieure de ces boréniums par rapport aux phosphine-boranes $\mathbf{7}_{\text{NTf}_2}$ et $\mathbf{7}^{\text{Ph}}_{\text{NTf}_2}$ neutres.

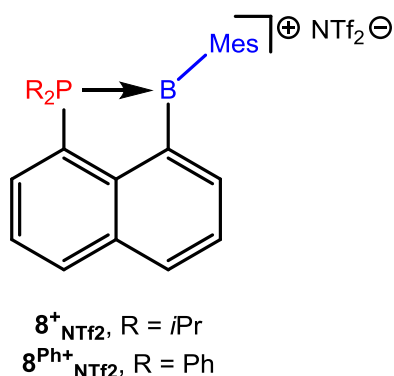


Figure 61. Boréniums étudiés en réactivité

Nous avons voulu voir si la combinaison d'un de ces boréniums avec une base externe pouvait conduire à l'activation de dihydrogène selon une réactivité de type « Paire de Lewis Frustrée ». Nous sommes tout d'abord tournés vers l'activation du dihydrogène déjà observée par le groupe de Ingleson dans le cas du catécholborénium stabilisé par la tri-*tert*-butylphosphine.^[63]

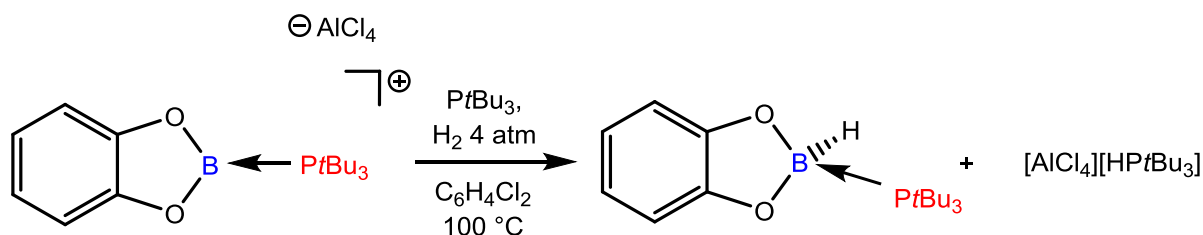


Figure 62. Activation H_2 par un borénium assistée par une phosphine basique

1. Activation du dihydrogène

a) Activation de H_2 par une réactivité de type « FLP »

Tout d'abord, le borénium $\mathbf{8}^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$ a été mis en solution avec une quantité stoechiométrique de PtBu_3 . L'analyse du mélange par RMN ^{31}P montre deux signaux attribués au borénium et à la phosphine « libres » ce qui indique qu'aucune formation d'adduit entre les deux molécules n'a eu lieu. On peut noter que, dans le cas du catécholborénium stabilisé par PtBu_3 , l'ajout d'un deuxième

équivalent de $PtBu_3$ conduit à un équilibre entre le borénium $[CatB(PtBu_3)][AlCl_4]$ et le boronium $[CatB(PtBu_3)_2][AlCl_4]$ du fait de la faible protection stérique du cation.

Ensuite, le tube à pression contenant un mélange équimolaire de $8^{Ph+}_{NTf_2}$ et $PtBu_3$ a été pressurisé avec trois bars de H_2 .

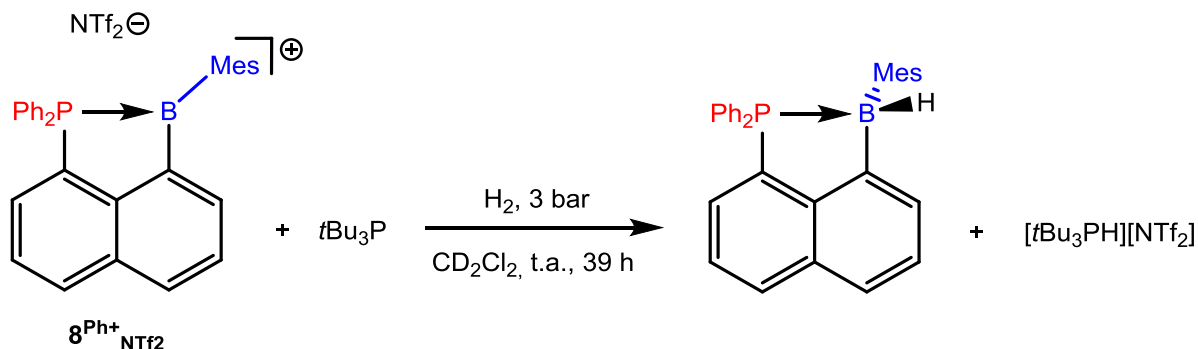


Figure 63. Activation de H_2 par $8^{Ph+}_{NTf_2}$ en combinaison avec $PtBu_3$

A température ambiante, le suivi RMN ^{31}P montre la disparition des signaux des produits de départ et l'apparition de deux nouvelles espèces ($\delta = 9.4 \text{ ppm}$; $\delta = 56.7 \text{ ppm}$). La RMN ^{31}P couplée au proton permet d'attribuer le signal à champ faible, qui présente une grande constante de couplage J_{PH} caractéristique d'un couplage direct ($^1J_{PH} = 447.9 \text{ Hz}$), à la paire d'ions $[tBu_3PH][NTf_2]$. Cette hypothèse est confirmée par la RMN 1H qui montre l'existence d'un doublet avec la même constante de couplage et intégrant pour un proton ($\delta = 5.62 \text{ ppm}$). La formation de ce sel semble indiquer que l'activation du dihydrogène a eu lieu. En effet, en RMN $^1H\{^{11}B\}$, un signal intégrant pour un proton et couplant avec le bore est observé. De plus, la RMN ^{11}B présente un signal à champ fort caractéristique des bores tétracoordinés. L'espèce résonnant à 9.4 ppm en RMN ^{31}P a été précipitée du mélange et son analyse par RMN multinucléaire a confirmé l'obtention de l'hydroborane désiré.

Cette réaction fonctionne en conditions douces. On peut faire la comparaison avec le système décrit précédemment qui nécessite une pression de H_2 supérieure et un chauffage à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 18 h pour effectuer l'activation du dihydrogène. Ce premier résultat est prometteur et semble indiquer que le borénium $8^{Ph+}_{NTf_2}$ est très réactif. Néanmoins, la réaction met en jeu une phosphine très basique et nous nous sommes demandés si, tirant profit de la grande électrophilie de ce borénium, le contre-anion NTf_2^- pourrait remplir le rôle de base. Formellement, l'approche consiste à utiliser $8^{Ph+}_{NTf_2}$ comme une « Paire de Lewis Frustrée » ionique.

b) Activation de H_2 sans partenaire externe

Un tube à pression contenant $8^{Ph+}_{NTf_2}$ a été pressurisé avec trois bars de H_2 et la réaction a été suivie par RMN multinucléaire. A température ambiante, une réaction lente a lieu et le chauffage du milieu réactionnel à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'obtenir une conversion complète en trois heures. La RMN ^{31}P montre la disparition lente du produit de départ et l'apparition d'une nouvelle espèce résonnant à champ faible (**9**, $\delta = 4.7 \text{ ppm}$; $8^{Ph+}_{NTf_2}$, $\delta = -7.9 \text{ ppm}$) sous la forme d'un signal large. La RMN ^{11}B montre elle aussi la disparition du produit de départ et l'apparition d'un nouveau signal dans la zone des bores tétracoordinés (**9**, $\delta = -6.4 \text{ ppm}$; $8^{Ph+}_{NTf_2}$, $\delta = 72.1 \text{ ppm}$) ce qui pourrait indiquer qu'un hydruure a bien été transféré sur le bore. La RMN $^1H\{^{11}B\}$ corrobore cette hypothèse et montre

l'existence d'un signal assez déblindé couplant au bore et intégrant pour un proton (**9**, $\delta = 4.72$ ppm). De façon inattendue, aucun des signaux du mésitylène n'est observé dans le produit final. Dans la zone aliphatique, un singulet intense intégrant pour neuf protons et attribué au mésitylène « libre » est observé ce qui indique que la réaction a conduit à la rupture de la liaison B-C pour former un équivalent de mésitylène dans le milieu réactionnel. L'analyse du composé par spectrométrie de masse fournit la masse exacte du composé cationique résultant de la dissociation du NTf_2^- du composé **9^{Ph}**.

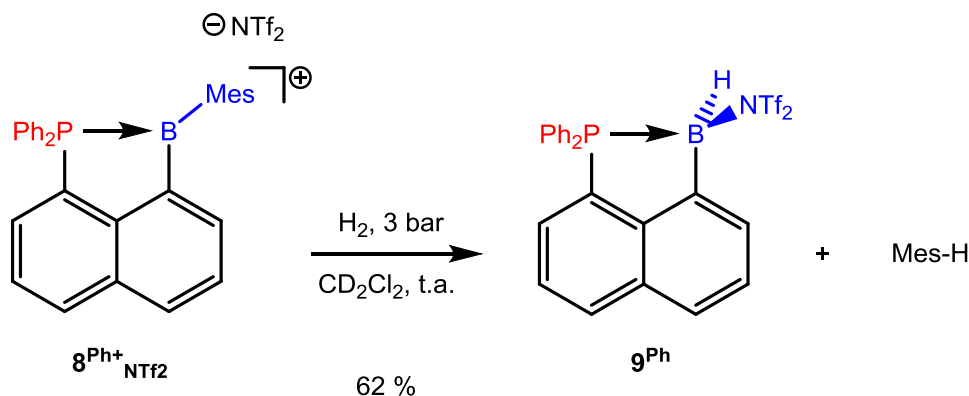


Figure 64. Réaction du borénium $8^{\text{Ph}+}_{\text{NTf}_2}$ avec H_2 conduisant à la rupture de la liaison B-Mes

De façon à confirmer la rupture de la liaison B-C en présence de dihydrogène, la même réaction a été réalisée sous pression de D_2 . Comme attendu, aucun signal B-H n'est observé en RMN ^1H . En ^{13}C , le carbone du mésitylène portant l'atome de deutérium est clairement identifié grâce au couplage caractéristique au deutérium ($\delta = 126.9$, $^1J_{\text{CD}} = 23.7$ Hz). De plus, deux signaux sont observés en RMN ^2H , l'un large, attribué au deutérium lié au bore, à un déplacement chimique similaire au B-H observé dans l'expérience précédente ($\delta = 4.78$ ppm) et un signal plus fin dans la zone aromatique attribué au deutérium du mésitylène ($\delta = 6.85$ ppm).

La réactivité du borénium vis-à-vis du dihydrogène est peu commune. A notre connaissance, un seul autre système est capable d'activer le dihydrogène d'une manière similaire. Il s'agit d'un pentaphénylborole très électrodéficient du fait de son anti-aromaticité formelle.^[64] Ce système active H_2 par formation d'un adduit postulé $\sigma\text{-H}_2$ du bore suivi d'une addition 1,2 du dihydrogène sur le bore et le carbone en position alpha ce qui conduit, après une suite de réarrangement, au boracyclopentène plus stable.^[65]

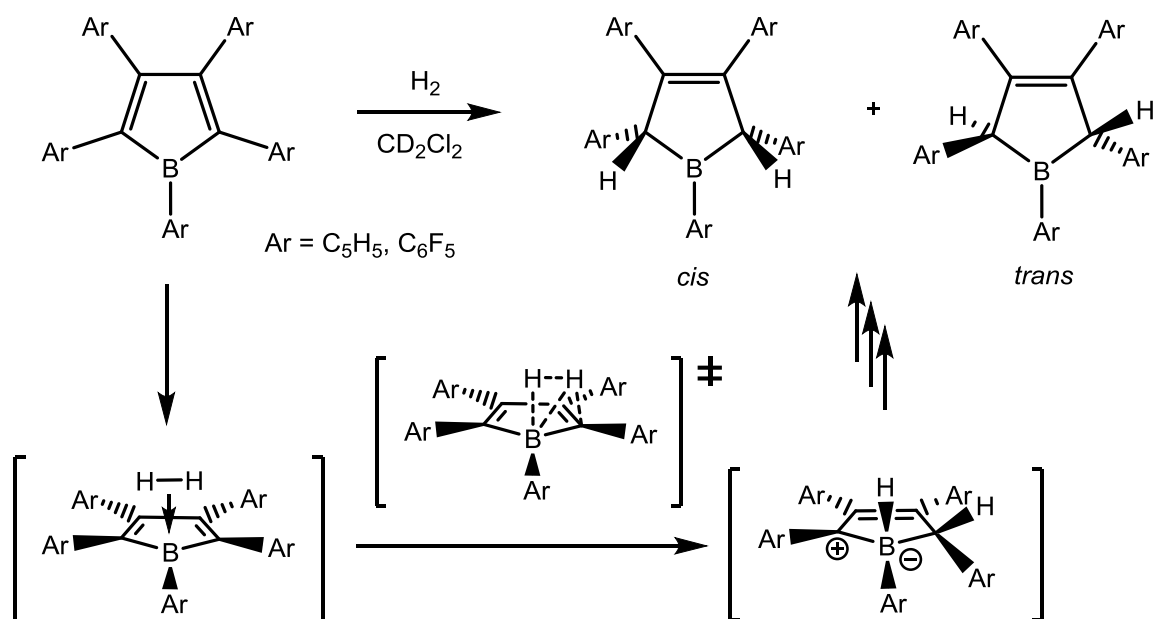


Figure 65. Activation de H₂ par un borole très électrodéficient

Devant ces premiers résultats prometteurs, nous avons voulu voir quelle influence peut avoir la nature de la phosphine sur l'activation de H₂ par le borénium. Nous avons ainsi effectué la même réaction avec le borénium **8**⁺_{NTf₂ possédant un fragment diisopropylphosphine à la place du fragment diphenylphosphine.}

Comme précédemment, la réaction a été effectuée par pressurisation d'un tube RMN contenant une solution du composé **8**⁺_{NTf₂ dans le dichlorométhane deutéré. De façon cohérente avec l'acidité moindre de ce composé en comparaison de son analogue à fragment diphenylphosphine, la réaction est plus lente et la transformation complète du produit de départ est atteinte après deux jours. Cette fois-ci la réaction conduit à la formation de deux produits en proportion 2.5 / 1 d'après la RMN ³¹P. Le produit majoritaire résonne sous la forme d'un signal large à champ fort par rapport au produit de départ (**10**, δ = 17.2 ppm ; **8**⁺_{NTf₂, δ = 20.0 ppm) tandis que le produit minoritaire est légèrement plus déblindé (**11**, δ = 20.7 ppm). Les deux espèces résonnent en RMN ¹¹B sous la forme de signaux larges à champ fort (**10**, δ = -8.4 ppm ; **8**⁺_{NTf₂, δ = -1.2 ppm). Comme précédemment observé, la RMN ¹H montre l'existence de deux signaux couplés au bore indiquant que chacun des produits possède une liaison B-H (**10**, δ = 4.15 ppm ; **11**, δ = 4.57 ppm). Chacun des hydrures a été attribué au bore qui le porte par une expérience 2D ¹H / ¹¹B. Cette fois-ci encore, l'observation du mésitylène libre en RMN ¹H et l'absence de signaux correspondants aux groupements méthyles du mésityle porté par le bore indique que la réaction a conduit à la rupture de la liaison B-C et ceci pour chacun des produits observés. Les signaux attribués aux isopropyles portés par le phosphore sont bien définis dans le cas de l'espèce **10** majoritaire et indiquent que le produit est dissymétrique ce qui suggère que le groupement NTf₂⁻ est lié au bore. On peut donc penser que le composé **10** est l'analogue de **9** avec le fragment diisopropylphosphine. Dans le cas du composé **11**, la situation semble plus complexe. En effet, alors que le bore résonne dans la zone des bores tétracoordinés, les groupements isopropyles sur la phosphine sont symétriques d'après la RMN ¹H ce qui indiquerait que le bore est en fait tricoordiné ou bien que l'ensemble de la molécule est symétrique. Néanmoins, ces signaux sont assez larges et mal résolus et on peut penser que l'espèce **11** est fluxionnelle en solution.}}}

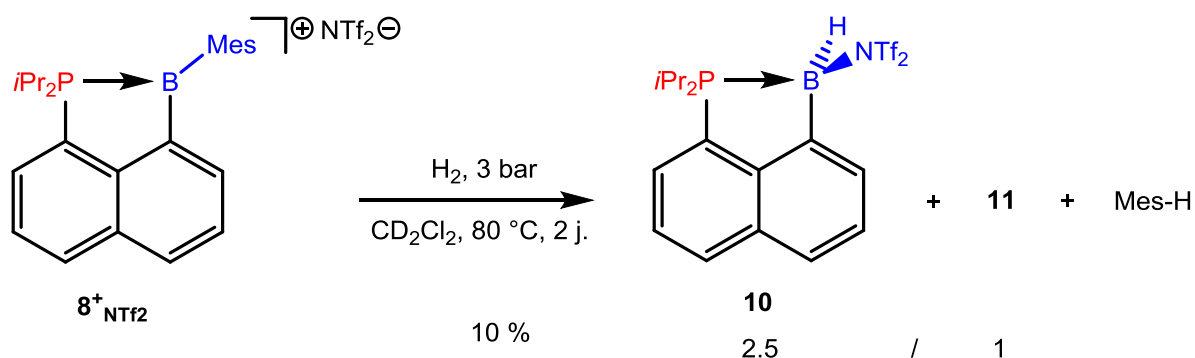


Figure 66. Activation du dihydrogène par la borénium $8^+_{\text{NTf}_2^-}$

De manière à obtenir des informations plus précises sur la nature des composés, des monocristaux obtenus d'une solution saturée dans le dichlorométhane à température ambiante ont été analysés par DRX.

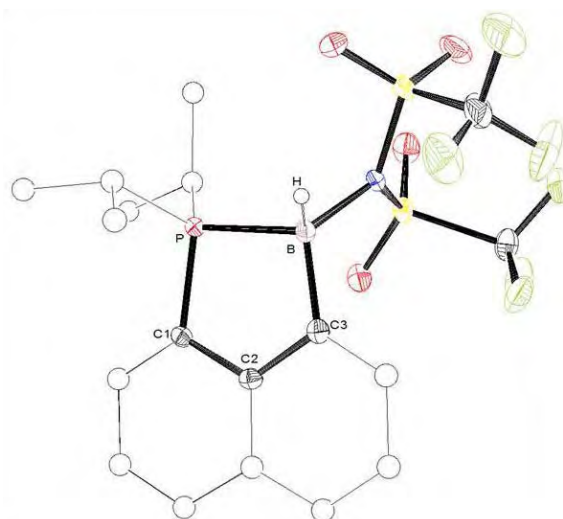


Figure 67. Structure du composé 10 obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

L'analyse révèle que la structure à l'état solide correspond à l'espèce **10** caractérisée en solution et confirme la présence d'un hydrure sur le bore. C'est un composé neutre puisque le groupement NTf_2^- est lié au bore. La distance PB est courte ($d = 1.997(4)$ Å) et plus proches de celles jusqu'à présent mesurées pour les boréniums que pour les phosphine-boranes. La pyramidalisation du bore est importante ($\Sigma_\alpha(\text{B}) = 334.6^\circ$) et très comparables au phosphine-borane **8** (336.4°) comportant le mésitylboryle. La distance BN est longue ($d = 1.617(4)$ Å), allongée de 17 % par rapport à celle mesurée dans le phosphine-borane **6** comportant le fragment acide de Lewis N,N-diisopropylaminochloroboryle et la géométrie autour de l'atome d'azote est trigonale plan ($\Sigma_\alpha(\text{N}) = 359.2^\circ$). Ces deux observations sont cohérentes avec la faible coordination du groupement NTf_2^- au bore, le doublet de l'azote étant engagé par mésomérie avec les deux groupements sulfones en position alpha.

L'analyse par RMN ^{31}P des mêmes cristaux solubilisés conduit à l'observation des espèces **10** et **11** dans les mêmes proportions ce qui pourrait indiquer que les deux espèces sont en équilibre. Cette hypothèse a été confirmée par une expérience RMN NOESY qui a montré l'existence de tâches de corrélation entre les deux espèces en RMN ^1H . Bien que nous ayons été incapables d'obtenir des monocristaux de cette espèce, on peut raisonnablement proposer une structure dimérique pontée par des hydrures pour l'espèce **11** qui serait cohérente avec sa signature RMN. En effet, le bore doit être tétracoordiné et porter un hydruire. De plus, cette structure présente l'avantage d'être symétrique et d'être donc cohérente avec la symétrie observée en RMN ^1H .

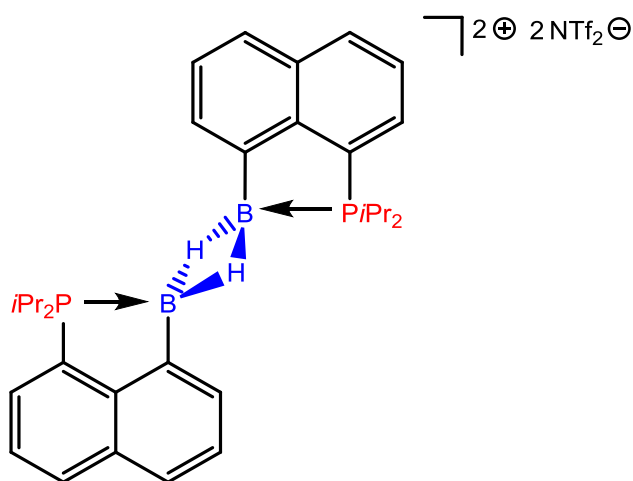


Figure 68. Structure hypothétique de l'espèce **11**

2. Protonolyse de la liaison B-Mes

Nous nous sommes demandés si la rupture de la liaison B-Mes est limitée à la réaction avec le dihydrogène ou bien si la protonolyse de cette liaison avec un acide fort pourrait conduire à l'obtention d'un borane peu stabilisé. L'obtention d'un borane possédant deux ligands anioniques labiles lui confèreraient un caractère « dicationique masqué » ce qui serait très intéressant en réactivité. Les exemples de dications du bore décrits sont peu nombreux et la caractérisation de telles espèces très électrodéficientes est importante d'un point de vue fondamental. Récemment, le groupe de Chiu a décrit la synthèse du premier dication linéaire du bore. Cette molécule est obtenue par rupture hétérolytique de la liaison B-Cl du borénium (IMes)B(Cl)(η^1 -Cp*) suivie d'un réarrangement intramoléculaire du dication (non observé) consistant en un changement d'hapticité du groupement pentaméthylcyclopentadiényle de η^1 à η^5 pour stabiliser le bore très électrodéficient.^[66]

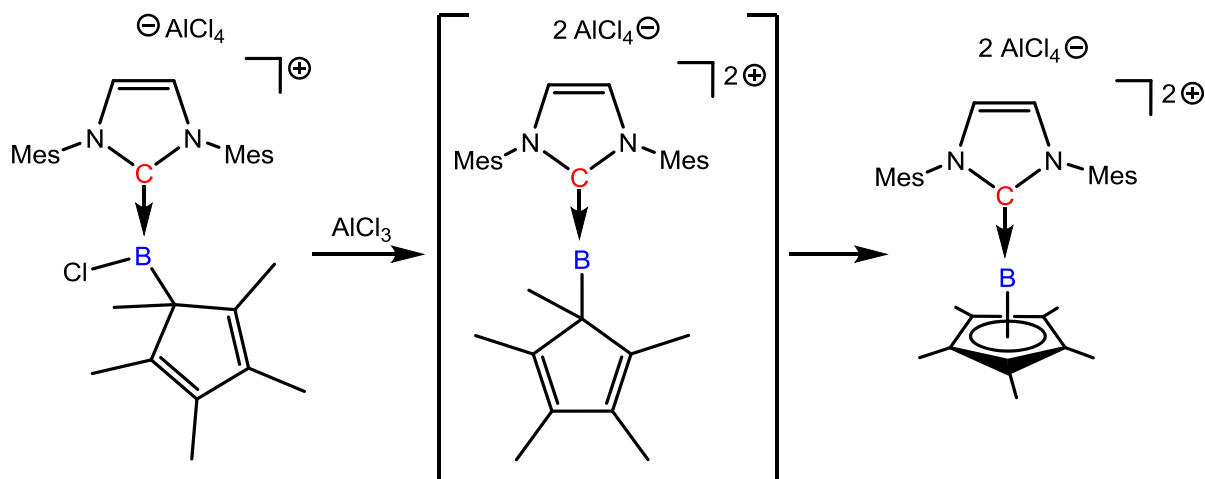


Figure 69. Préparation du dication linéaire de Chiu

Pour limiter les problèmes de redistribution de ligands / contre-anions qui pourraient compliquer la lecture des données spectroscopiques, nous nous sommes tournés vers l'addition de l'acide fort HNTf₂.

La réaction a été effectuée par traitement du borénium $\mathbf{8}^{\text{Ph}^+}_{\text{NTf}_2}$ par une quantité stoechiométrique de HNTf₂ à température ambiante. La RMN ³¹P montre la transformation lente du produit de départ en une nouvelle espèce résonnant à champ faible ($\mathbf{12}$, $\delta = -3.3$ ppm ; $\mathbf{8}^{\text{Ph}^+}_{\text{NTf}_2}$, $\delta = -7.9$ ppm). Pour accélérer la réaction, le milieu réactionnel a été chauffé à 80 °C et la conversion complète du produit de départ a été obtenue après 2 jours à cette température comme l'indiquent la RMN ³¹P ainsi que la décoloration totale du milieu réactionnel. La RMN ¹¹B montre la présence d'un signal à champ fort dans la zone des bores tetracoordinés ($\mathbf{12}$, $\delta = 9.3$ ppm ; $\mathbf{8}^+_{\text{NTf}_2}$, $\delta = 72.1$ ppm). La RMN ¹H montre la disparition du signal attribué au proton acide de HNTf₂, la disparition des signaux des méthyles du groupement mésityle et l'apparition concomitante de mésitylène ce qui est une indication de la formation du produit désiré. La RMN ¹⁹F{¹H} est très complexe et indique la dissymétrisation des groupements CF₃ des deux ligands NTF₂⁻.

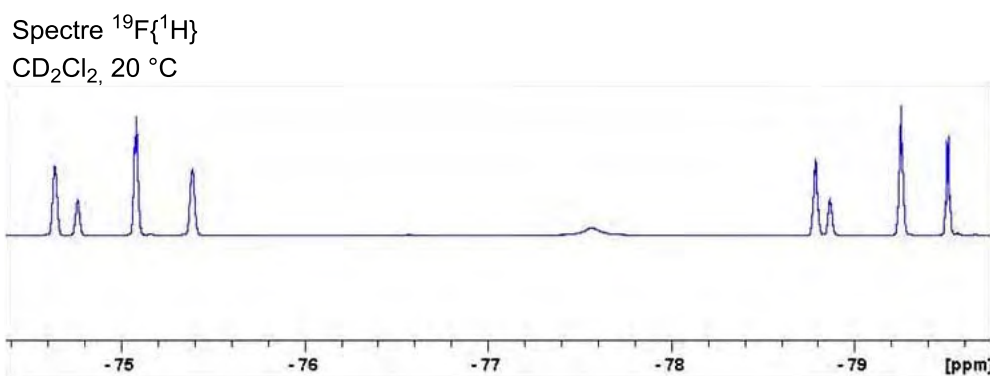
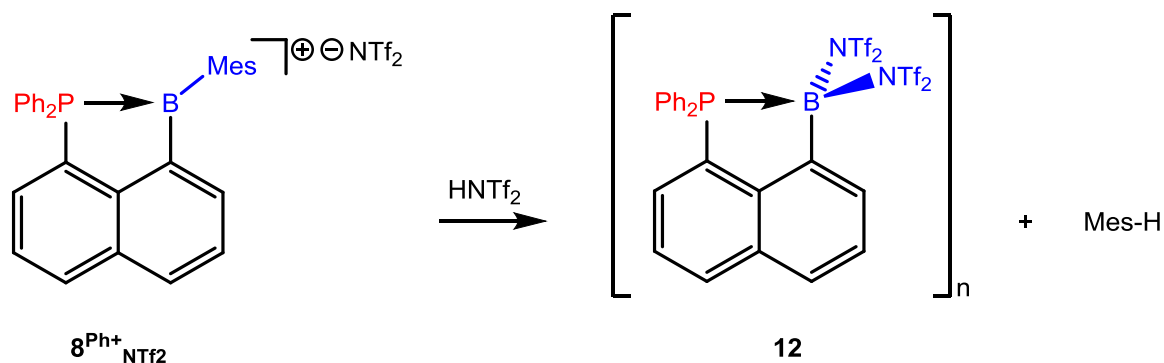


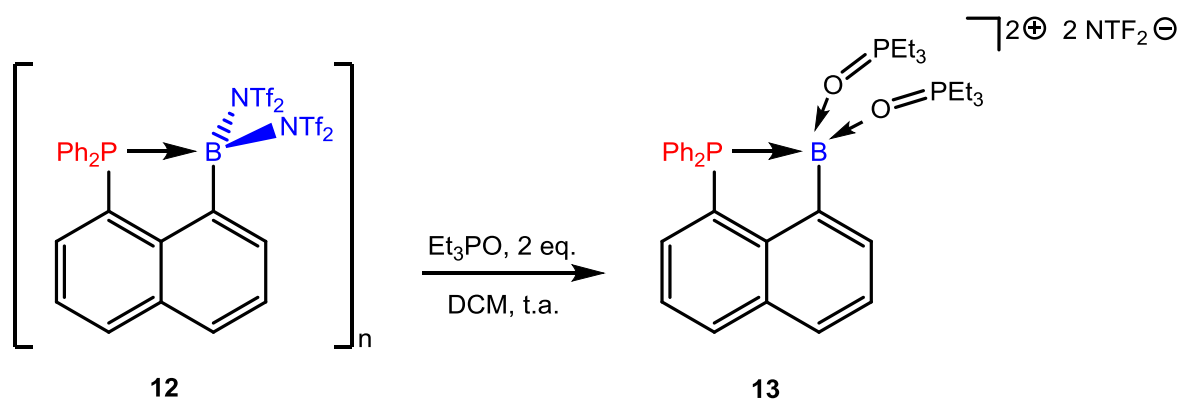
Figure 70. Spectre RMN ¹⁹F{¹H} de $\mathbf{12}$ dans CD₂Cl₂ à 20 °C

Cette observation est corroborée par la RMN ¹³C{¹H} qui montre des massifs très complexes pour les carbones de ces groupements CF₃. L'intégration des signaux en RMN ¹⁹F indique que l'espèce formée est dimérique ou bien oligomérique comprenant un nombre pair d'unités.

Figure 71. Préparation du composé **12**

Une meilleure compréhension de la nature de cette espèce s'est révélée délicate du fait de sa grande sensibilité et de sa faible cristallinité. Nous avons voulu essayer de déplacer les ligands NTf_2^- par une base de Lewis de façon à piéger le dication du bore. Nous espérons ainsi obtenir une espèce mieux définie et confirmer l'obtention du composé **12**. Etant donné que le piégeage des boréniums avec l'oxyde de triéthylphosphine s'est montré très sélectif jusqu'à maintenant, nous avons décidé d'utiliser cette base pour complexer le dication.

La réaction a été effectuée par ajout de deux équivalents de Et_3PO à température ambiante à une solution de l'espèce **12** dans le dichlorométhane. La RMN ^{31}P montre la disparition immédiate du signal du produit de départ et l'apparition d'une nouvelle espèce résonnant sous la forme d'un système AB mal résolu (**13**, $\delta = -8.7$ ppm, $\delta = 90.8$ ppm). Le phosphore attribué à l'oxyde de phosphine coordonné résonne à champ faible sous la forme d'un doublet fin (**13**, Et_3PO , $\delta = 90.8$ ppm, $^3J_{\text{PP}} = 14.4$ Hz). Le signal du phosphore directement connecté au bore est déplacé à champ fort par rapport au produit de départ mais sa largeur empêche l'observation de la constante de couplage J_{PP} (**13**, $\text{P} \rightarrow \text{B}$, $\delta = -8.7$ ppm, **12**, $\delta = -3.3$ ppm). La RMN ^1H confirme l'incorporation de deux équivalents d'oxyde de triéthylphosphine au sein de la molécule et la RMN ^{19}F montre la présence d'un singulet dans la zone classique pour le contre-anion NTf_2^- ce qui confirme son déplacement par Et_3PO . Finalement, l'analyse du composé par spectrométrie de masse en électrospray permet l'observation du composé dicationique de formule générale $[\text{12} \cdot (\text{Et}_3\text{PO})_2]^{2+}$.

Figure 72. Préparation du dication **13**

Un certain nombre de dications du bore ont été structurellement caractérisés.^[67-69] Néanmoins, le composé **13** représente, à notre connaissance, le seul à être stabilisé par des oxydes de phosphine.

Cette complexation est très intéressante car elle permet de placer le dication en terme d'électrophilie sur l'échelle d'acidité proposée par Gutmann. En effet, alors que le phosphore de Et_3PO dans les adduits de boréniums déjà préparés résonne entre 83 ppm et 84 ppm, le composé **13** résonne à 90.8 ppm, ce qui est en accord avec la grande électrophilie du bore dicationique.

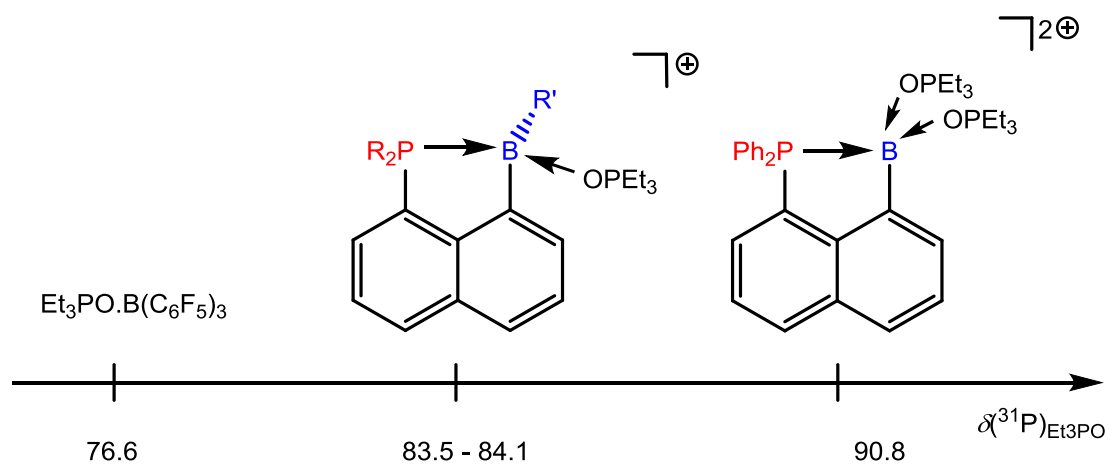


Figure 73. Comparaison des borénium et du dication sur l'échelle de Gutmann

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de cette étude de cations du bore stabilisés intramoléculairement par une phosphine, nous avons montré que l'introduction de la base de Lewis en position *peri* du bore sur le noyau naphthalène permet une bonne modularité structurale. De cette manière, la nature des fragments acide et basique au sens de Lewis ainsi que le squelette carboné ont pu être modifiés et une famille de boréniums d'électrophilites différentes a pu être préparée.

Afin d'estimer l'électrophilie de chaque borénium au sein de la série, nous nous sommes basés sur différents descripteurs spectroscopiques et structuraux ainsi que sur la méthode de Gutmann de complexation à l'oxyde de triéthylphosphine. Tandis que l'analyse des structures à l'état solide s'est révélée peu discriminante, la RMN a permis aisément de distinguer entre les boréniums les plus électrophiles dans lesquels le bore porte un groupement alkyle ou aryle et les boréniums dans lesquels le bore porte un groupement amino beaucoup plus stabilisant. La méthode de Gutmann a confirmé cette tendance mais une limitation stérique inhérente à cette méthode n'a pas permis de réellement discriminer entre les boréniums les plus électrophiles. Nous avons finalement proposé une alternative basée sur la RMN du fluor, facile à mettre en œuvre, et dont le caractère général reste à établir.

Les boréniums ont aussi montré une réactivité originale vis-à-vis du dihydrogène par rupture d'une liaison B-C conduisant à la formation d'hydroboranes faiblement stabilisés. Cette réactivité a été étendue à la protonolyse de la même liaison B-C par un acide fort pour conduire à un di(amido)borane très électrophile. Sa réactivité en tant que dication « masqué » a été mise en évidence par le déplacement des groupements amido par deux bases de Lewis externes pour conduire au dication du bore. Il serait maintenant intéressant d'explorer la réactivité de ces différents produits de rupture de la liaison B-C. Les hydroboranes obtenus pourraient être de bons candidats pour accéder aux borylènes correspondant par déprotonation du bore tandis que le di(amido)borane pourrait être utilisé dans des réactions propres aux cations du bore, comme la borylation d'arènes.^[23]

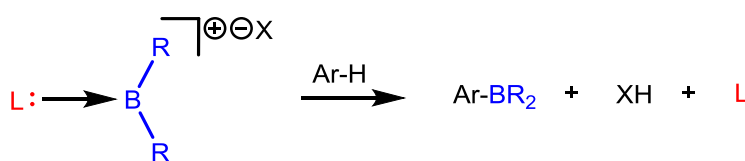


Figure 74. Schéma général de la borylation d'arènes par un borénium

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

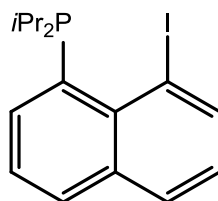
- [1] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [2] K. -y. Akiba, *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [3] J. L. Gay-Lussac, J. L. Thenard, *Mem. Phys. Chim. Soc. Arcueil* **1809**, *2*, 210.
- [4] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546.
- [5] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [6] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [7] V. Uni, S. G. Street, M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396–8397.
- [8] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477.
- [9] V. Balasubramanian, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 567–641.
- [10] G. S. Hair, S. L. Battle, A. Decken, A. H. Cowley, R. A. Jones, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 27–31.
- [11] H. Schumann, S. Dechert, M. Hummert, K. C. H. Lange, S. Schutte, B. C. Wassermann, K. Köhler, J. Eichhorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1196–1204.
- [12] K. Tamao, M. Asahara, T. Saeki, A. Toshimitsu, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 118–123.
- [13] A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9210–9211.
- [14] P. Wawrzyniak, A. L. Fuller, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2500–2506.
- [15] B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, P. Kilian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10150–10153.
- [16] A. Tsurusaki, T. Sasamori, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. Nagura, S. Irle, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10940–10943.
- [17] Y.-F. Li, Y. Kang, S.-B. Ko, Y. Rao, F. Sauriol, S. Wang, *Organometallics* **2013**, *32*, 3063–3068.
- [18] J. Beckmann, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11881–11888.
- [19] S. Bontemps, G. Bouhadir, D. C. Apperley, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 428–435.
- [20] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.
- [21] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.

- [22] A. Prokofjevs, A. Boussonnière, L. Li, H. Bonin, E. Lacôte, D. P. Curran, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12281–12288.
- [23] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2010**, *29*, 241–249.
- [24] S. E. Denmark, Y. Ueki, *Organometallics* **2013**, *32*, 6631–6634.
- [25] V. H. Dibeler, F. L. Mohler, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 987–989.
- [26] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084–6085.
- [27] S. G. Shore, P. R. Girardot, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 20–24.
- [28] R. C. Taylor, D. R. Schultz, A. R. Emery, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 27–30.
- [29] R. W. Parry, G. Kodama, D. R. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 24–27.
- [30] R. W. Parry, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 15–20.
- [31] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 12–15.
- [32] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 8–12.
- [33] D. R. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4–8.
- [34] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400–8403.
- [35] P. Koelle, H. Noeth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418.
- [36] P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1091–1098.
- [37] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2008**, *27*, 1657–1659.
- [38] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6712–6717.
- [39] J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4893–4895.
- [40] Y. Shoji, N. Tanaka, K. Mikami, M. Uchiyama, T. Fukushima, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 498–503.
- [41] I. A. Cade, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12874–12880.
- [42] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731.
- [43] M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *474*, 18–30.
- [44] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465–1477.
- [45] H. Eriksson, M. Håkansson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4243–4244.
- [46] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2274–2275.

- [47] J. P. Nietfeld, R. L. Schwiderski, T. P. Gonnella, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6383–6388.
- [48] J. Guenther, S. Mallet-Ladeira, L. Estevez, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1778–1781.
- [49] M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1962**, 542–548.
- [50] H. C. Brown, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2173–2176.
- [51] N. N. Greenwood, P. G. Perkins, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1141–1145.
- [52] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808.
- [53] P. Laszlo, M. Teston, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8750–8754.
- [54] C. S. Branch, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *666*, 23–34.
- [55] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255.
- [56] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101*, 151–153.
- [57] J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 766–773.
- [58] J. C. Haartz, D. H. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8562–8565.
- [59] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690–3693.
- [60] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Mueller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167–3173.
- [61] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375.
- [62] V. V. Bardin, N. Y. Adonin, H.-J. Frohn, *Organometallics* **2005**, *24*, 5311–5317.
- [63] E. R. Clark, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2462–2466.
- [64] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604–9606.
- [65] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941–947.
- [66] C.-T. Shen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13293–13297.
- [67] D. Vidovic, M. Findlater, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8436–8437.
- [68] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. Lambert, D. Nowak, K. Radacki, S. Schinzel, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7456–7458.

- [69] J. L. Dutton, P. J. Ragogna, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1414–1425.
- [70] A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134–142.
- [71] G. E. . M. Frisch, J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, V. . M. Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, H. B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Hratchian, X. Li, M. . P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M. . N. Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, J. A. . T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, E. K. . Peralta, Jr. J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark. M.; Heyd, J. J.; Brothers, J. . Kudin, N.; Staroverov, V. N; Kobayashi, R.; Normand, S. S. . T. Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, J. J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, et al., **2009**.
- [72] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [73] Burke, K., J. P. Perdew, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, **1998**.
- [74] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [75] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- [76] E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [77] J. K. Glendening, E. D. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, **2001**.
- [78] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [79] M. Wendt, F. Weinhold, **2011**.
- [80] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [81] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, **1990**.
- [82] T. A. Keith, T. K. Grismill, **n.d.**

Partie expérimentale

1-iodo-8-diisopropylphosphino-naphthalene ; 1**Protocol**

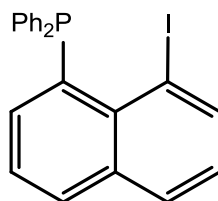
A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 4.94 mL, 7.90 mmol, 1 eq.) was added dropwise to a 1,8-diiodonaphthalene solution (3.30 g, 7.90 mmol) in THF (100 mL) at -78 °C and the reaction mixture was stirred 1 h 30 at this temperature. After the subsequent addition of chlorodiisopropylphosphine (1.26 mL, 7.90 mmol, 1 eq.), the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature overnight. The volatiles were then removed under vacuum and the residue was extracted with toluene (2 times 30 mL). The toluene solution was filtered over celite and then concentrated until dryness giving a yellow oil. The oil was finally dissolved in dichloromethane and filtered through a plug of silica. After removal of the volatiles under vacuum, the expected phosphine was thus obtained as a bright yellow oil with a yield of 90 %.

Characterization

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, δ): 0.94 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.15 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 2.09 (dsept, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CH_{iPr}), 6.60 (pseudo-t, 1H, $J = 7.7$ Hz, H_{Naphth}), 7.13 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.42 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.63 (m, 1H, H_{Naphth}), 8.25 (dd, $J = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H_{Naphth}).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C, δ): -7.9.

1-iodo-8-diphenylphosphino-naphtalene ; **1**^{Ph}



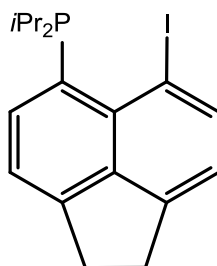
Protocol

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 7.24 mL, 11.6 mmol, 1 eq.) was added dropwise to a 1,8-diiodonaphthalene solution (4.40 g, 11.6 mmol) in THF (200 mL) at -78 °C and the reaction mixture was stirred 1 h 30 at this temperature. After the subsequent addition of chlorodiphenylphosphine (2.08 mL, 11.6 mmol, 1 eq.), the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature overnight. The volatiles were then removed under vacuum, the residue was purified by flash chromatography on silica gel ((1) pentane, (2) pentane/dichloromethane (80/20)) affording the expected compound as a yellow crystalline solid in 33 % yield.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 7.09 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.21 – 7.36 (m, 12H, H_{Naphth} et H_{Ph}), 7.78 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.86 (d br., 1H, *J* = 8.0 Hz, H_{Naphth}), 8.30 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz, H_{Naphth}).

³¹P {¹H} NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): -12.8.

5-bromo-6-diisopropylphosphino-acenaphthalene ; 1^{Ace}**Protocol**

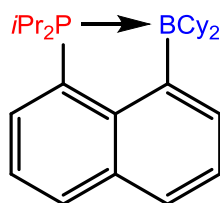
To a suspension of 5,6-dibromo-acenaphthalene (10.0 g, 32.1 mmol) in THF (150 mL) was added dropwise a solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 20.1 mL, 1 eq.) at -78 °C. After two hours of stirring at this temperature, chlorodiisopropylphosphine (4.9 g, 32.1 mmol, 1 eq.) was added dropwise over 10 minutes. The cold bath was then removed and the reaction mixture was allowed to warm to r.t. over one hour. The volatiles were then removed under vacuum, the residue was extracted with toluene (2 times 100 mL) and filtrated over celite. The toluene was eliminated under reduced pressure giving a yellow residue which was dissolved in dichloromethane. After concentration of this solution, the expected phosphine was obtained as pale beige crystals at -60 °C after with a yield of 96 %.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 1.07 (dd, 6H, ³J_{HP} = 13.4 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH_{3iPr}), 1.19 (dd, 6H, ³J_{HP} = 12.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH_{3iPr}), 2.24 (d-sept, 2H, ²J_{HP} = 1.7 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH_{iPr}), 3.26 - 3.41 (m, 4H, CH₂), 7.09 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H_{arom.}), 7.30 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H_{arom.}), 7.69 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, J = 2.4 Hz, H_{arom.}), 7.68 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H_{arom.}).

¹³C {¹H} (126 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 19.4 (d, J_{CP} = 16.6 Hz, CH_{3iPr2}), 20.7 (d, J_{CP} = 15.6 Hz, CH_{3iPr2}), 25.7 (d, J_{CP} = 18.1 Hz, CH_{iPr2}), 29.8 (s, CH₂), 30.2 (s, CH₂), 115.7 (s, C_{quat.}), 119.7 (s, CH_{arom.}), 120.4 (s, CH_{arom.}), 130.3 (d, J_{CP} = 34.4 Hz, C_{quat.}), 134.2 (d, J_{CP} = 18.6 Hz, C_{quat.}), 135.0 (d, J_{C-P} = 2.1 Hz, CH_{arom.}), 135.4 (s, CH_{arom.}), 141.7 (d, J_{C-P} = 4.5 Hz, C_{quat.}), 147.1 (d, J_{C-P} = 1.7 Hz, C_{quat.}), 148.0 (s, C_{quat.}).

³¹P{¹H} (121.12 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): -2.2.

***i*Pr₂P-Naphth-B(Cy)₂; 2****Protocol**

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 375 μ l, 0.6 mmol) was added dropwise to a 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **1** solution (222 mg, 0.6 mmol) in diethylether (2.3 mL) at -50 °C. After stirring 30 min. at this temperature, the solution was filtered off and the resulting yellow solid was washed with diethylether (2x1mL) at -50 °C. The solid was then dissolved in 2.3 mL of toluene and dicyclohexylchloroborane (1.0 M in hexanes, 0.6 mmol, 600 μ l) was added dropwise at -78 °C. The reaction mixture was stirred at r.t. overnight. The volatiles were then removed under vacuum; the residue was dissolved in pentane (5 ml) and filtrated through a plug of celite. Compound **3** was obtained as colorless crystals suitable for X-Ray diffraction analysis from a concentrated solution of pentane at -40 °C in 56 % yield.

Characterization

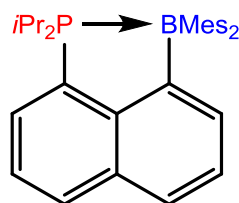
HRMS *m/z* (CI, CH₄): exact mass calculated C₄₈H₄₂BP, 421.3195; found, 421.3210; elementary analysis: calculated C, 79.99; H, 10.07 found C, 80.21; H, 10.47.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 0.81 (dd, 6H, ³*J*_{HP} = 13.2 Hz, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 0.95 (dd, 6H, ³*J*_{HP} = 13.2 Hz, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.16 – 1.61 (m, 12H, H_{Cy}), 1.70 – 1.88 (m, 6H, H_{Cy}), 1.96 – 2.20 (m, 4H, H_{Cy}), 2.27 (d-sept, 2H, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, ²*J*_{HP} = 8.3 Hz, CH_{*i*Pr}), 7.14 – 7.26 (m, 2H, H_{arom.}), 7.49 – 7.59 (m, 2H, H_{arom.}), 7.72 (d-mult, 1H, ³*J*_{HH} = 6.1 Hz, H_{arom.}), 7.76 (d-mult, 1H, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, H_{arom.}).

¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 18.3 (d, ²*J*_{C-P} = 0.8 Hz, CH_{3*i*Pr}), 19.1 (s, CH_{3*i*Pr}), 22.6 (d, *J*_{C-P} = 18.0 Hz, CH_{*i*Pr}), 28.2 (s, CH_{2Cy}), 29.7 (s, CH_{2Cy}), 30.2 (s, CH_{2Cy}), 32.1 (d, *J*_{CP} = 7.5 Hz, CH_{2Cy}), 33.8 (d, *J*_{CP} = 6.1 Hz, CH_{2Cy}), 123.3 (d, *J*_{CP} = 1.8 Hz, CH_{arom.}), 124.8 (d, *J*_{CP} = 6.7 Hz, CH_{arom.}), 126.5 (s, CH_{arom.}), 127.9 (d, *J*_{CP} = 2.4 Hz, CH_{arom.}), 128.7 (d, *J*_{CP} = 16.4 Hz, CH_{arom.}), 130.2 (d, *J*_{CP} = 45.6 Hz, C_{quat.}), 130.9 (d, *J*_{CP} = 2.1 Hz, CH_{arom.}), 132.7 (d, *J*_{CP} = 9.2 Hz, C_{quat.}), 145.5 (d, *J*_{CP} = 29.6 Hz, C_{quat.}), the three quaternary and tertiary carbon atoms in alpha position of boron are not observed.

¹¹B{¹H} (128 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 0.1.

³¹P{¹H} (122 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 23.4.

***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)₂ ; 3****Protocol**

n-BuLi (2.5 M in hexanes, 235 μ l, 0.6 mmol) and a solution of dimesitylfluoroborane (158 mg, 0.6 mmol) in toluene (2 mL) were successively added at -50 °C and -78 °C to a solution of 1-bromo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **1** (190 mg, 0.6 mmol) in toluene (2 mL). After warming to r.t., the volatiles were removed under vacuum, the residue was dissolved in pentane (2x5 ml) and the salts were removed by filtration. After concentration of the solution at r.t., compound **4** is obtained as colorless crystals suitable for X-Ray diffraction analysis in 58 % yield. m.p. 176 °C, *m/z* (EI, 70eV): 492 [M]⁺.

Characterization

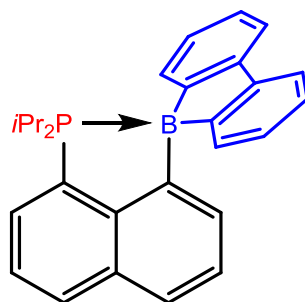
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 0.45 (dd, 3H, ³*J*_{HP} = 12.0 Hz, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.12 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.13 (dd, 3H, ³*J*_{HP} = 12.0 Hz, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.34 (dd, 3H, ³*J*_{HP} = 12.0 Hz, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.36 (dd, 3H, ³*J*_{HP} = 12.0 Hz, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.86 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.01 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.24 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.26 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.33 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.46 (septd, 1H, ²*J*_{HP} = 14.0 Hz, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, CH_{*i*Pr}), 2.70 (septd, 1H, ²*J*_{HP} = 14.0 Hz, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, CH_{*i*Pr}), 6.50 (s, 1H, H_{Mes}), 6.79 (s, 1H, H_{Mes}), 6.82 (s, 2H, H_{Mes}), 7.46 (m, 2H, H_{arom.}), 7.58 (dd, 1H, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, H_{arom.}), 7.75 (dd, 1H, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.9 Hz, H_{arom.}), 7.78 (pseudo-t, 1H, ³*J*_{HH} = ³*J*_{HP} = 6.6 Hz, H_{arom.}), 8.04 (d, 1H, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, H_{arom.}).

Protocol

¹³C{¹H} (102 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 18.1 (s, CH_{3*i*Pr}), 19.2 (s, CH_{3*i*Pr}), 20.0 (s, CH_{3*i*Pr}), 21.2 (d, ²*J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{3*i*Pr}), 21.3 (s, 2C, CH_{3Mes}), 25.8 (s, CH_{3Mes}), 26.0 (d, *J*_{CP} = 2.0 Hz, CH_{3Mes}), 26.3 (s, CH_{3Mes}), 26.6 (s, CH_{3Mes}), 26.8 (d, ¹*J*_{CP} = 16.0 Hz, CH_{*i*Pr}), 30.3 (s, CH_{*i*Pr}), 125.0 (d, ⁴*J*_{CP} = 5.0 Hz, CH_{Napht}), 125.3 (s, CH_{Napht}), 127.9 (d, *J*_{CP} = 1.0 Hz, CH_{Napht}), 128.4 (s, CH_{Mes}), 128.9 (s, C_{quat.}), 129.2 (s, CH_{Napht}), 129.7 (d, *J*_{CP} = 4 Hz, CH_{Mes}), 129.8 (s, CH_{Mes}), 130.3 (s, CH_{Mes}), 131.1 (d, ³*J*_{CP} = 1.0 Hz, CH_{Napht}), 132.9 (d, *J*_{CP} = 14.0 Hz, C_{quat.}), 133.0 (d, ²*J*_{CP} = 15.0 Hz, CH_{Napht}), 135.1 (s, C_{quat.}), 136.2 (d, *J*_{CP} = 4.0 Hz, C_{quat.}), 140.7 (d, *J*_{CP} = 4 Hz, C_{quat.}), 142.2 (d, *J*_{CP} = 10.0 Hz, C_{quat.}), 142.5 (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, C_{quat.}), 143.9 (d, *J*_{CP} = 33 Hz, C_{quat.}), 144.0 (s, C_{quat.}), 144.3 (s, C_{quat.}), 147.8 (s, C_{quat.}), 156.5 (d, *J*_{CP} = 16.0 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H}(128 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 16.2.

³¹P{¹H}(162 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 17.4.

***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)₂ ; 4****Protocol**

n-BuLi (1.6 M in hexanes, 375 μ l, 0.6 mmol) was added dropwise to a solution of 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **1** (222 mg, 0.6 mmol) in diethylether (2.3 mL) at -50 °C and the reaction mixture was stirred at this temperature for 30 min. After this time, the solution was filtered off and the resulting yellow solid was washed with diethylether (2x1mL) at -50 °C. The solid was then dissolved in toluene (2.3 mL) and a toluene solution (1.6 mL) of chloroborfluorene (119.2 mg, 0.6 mmol) was added at -78 °C. After warming to r.t. and stirred overnight, the volatiles were removed under vacuum; the residue was dissolved in pentane (5 ml) and filtered through a plug of celite. After concentration of the solution, compound **5** was obtained at -40°C as colorless crystals suitable for X-Ray diffraction analysis in 52 % yield.

Characterization

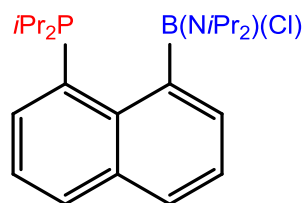
HRMS (CI-CH₄): exact mass calculated for C₂₈H₂₈BP, 421.2100; found, 421.2095.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 0.59 (dd, 6H, ³J_{HP} = 15.5 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 0.65 (dd, 6H, ³J_{HP} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 2.07 (septd, 2H, ³J_{HP} = 10.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*i*Pr}), 7.09 – 7.18 (m, 2H, H_{arom.}), 7.25 - 7.40 (m, 8H, H_{arom.}), 7.52 - 7.56 (m, 1H, H_{arom.}), 7.80 - 7.85 (m, 1H, H_{arom.}), 7.91 - 7.97 (m, 2H, H_{arom.}).

¹³C{¹H} (126 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 17.7 (d, 2C, ²J_{CP} = 1.7 Hz, CH_{3*i*Pr}), 18.0 (s, 2C, CH_{3*i*Pr}), 23.1 (d, 2C, ¹J_{CP} = 26.4 Hz, CH_{*i*Pr}), 120.1 (d, 2C, J_{CP} = 1.0 Hz, CH_{Flu}), 124.0 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, CH_{Naphth}), 125.2 (d, J_{CP} = 7.4 Hz, CH_{Naphth}), 126.1(d, 2C, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{Flu}), 127.0 (d, 2C, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Flu}), 128.4 (br, CH_{Naphth}), 129.2 (d, J_{CP} = 2.2 Hz, CH_{Naphth}), 129.5 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, CH_{Naphth}), 129.8 (d, J_{CP} = 51.4 Hz, P-C_{Naphth}), 131.3 (d, J_{CP} = 2.2 Hz, CH_{Naphth}), 132.1 (d, 2C, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{Flu}), 133.1 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, C_{quat.}), 146.3 (d, J_{CP} = 28.3 Hz, C_{quat.}), 150.4 (d, 2C, J_{CP} = 5.7 Hz, C_{quat.}), 155.7 (br, 3C, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} (96 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): -8.5.

³¹P{¹H} (122 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 25.1.

***i*Pr₂P-Naphth-B(N*i*Pr₂)(Cl); 6****Protocol**

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 4.8 mL, 7.67 mmol) was added dropwise to a 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **1** solution (2.84 g, 7.67 mmol, 1 eq.) in diethylether (5 mL) at -50 °C. After stirring 1 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting yellow solid was washed with ether (5 mL). The solid was then dried under vacuum and dissolved in toluene (10 mL) at -78 °C. Dichlorodiisopropylaminoborane (1.39 g, 7.67 mmol, 1 eq.) in solution in toluene (10 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight under stirring. The resulting mixture was then filtered over celite and the volatiles were removed under vacuum. The resulting yellowish solid was washed with dichloromethane (2 times 5 mL) leading to the expected compound as an analytically pure white powder with a yield of 43 %. Crystals suitable for X-rays diffraction analysis were obtained from a saturated solution in toluene at room temperature.

Characterization

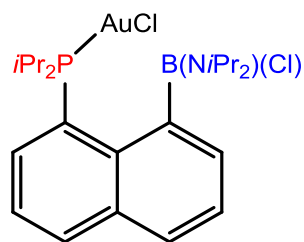
HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₃₄BNP]⁺, [M-Cl]⁺, 354.2522; found, 354.2526; Anal. Calcd. For C₂₂H₃₄BCINP; C, 67.80; H, 8.79; N, 3.59. Found: C, 67.72; H, 9.13; N, 5.54; m.p.: 134 - 159.6 °C.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 0.63 - 1.54 (m, 24H, CH_{3*i*Pr}), 2.02 (br., 2H, CH_{*i*Pr}), 3.56 (sept., 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH_{*Ni*Pr}), 7.29 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.32 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.49 (ddd, 1H, J_{HP} = 3.4 Hz, J_{HH} = 7.0 Hz, J_{HH} = 1.2 Hz, H_{Naphth}), 7.61 (d, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, H_{Naphth}), 7.68 (dd, 1H, J_{HH} = 8.2 Hz, J_{HH} = 1.2 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 19.8 (br., CH_{3*i*Pr}), 20.8 (br., 2C, CH_{3*Pi*Pr}), 20.9 (br., 2C, CH_{3*Ni*Pr}), 21.2 (br., CH_{3*Pi*Pr}), 23.3 (br., 2C, CH_{3*Ni*Pr}), 27.1 (br., 2C, CH_{*Pi*Pr}), 48.9 (br., 2C, CH_{*Ni*Pr}), 125.0 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, CH_{Naphth}), 125.8 (s, CH_{Naphth}), 129.0 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{Naphth}), 130.4 (d, J_{CP} = 3.2 Hz, CH_{Naphth}), 130.7 (d, J_{CP} = 1.2 Hz, CH_{Naphth}), 131.2 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Naphth}), 134.6 (d, J_{CP} = 6.3 Hz, C_{quat.}), 135.4 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, C_{quat.}), 140.6 (d, J_{CP} = 28.8 Hz, C_{quat.}), 143.2 (br., B-C).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): 33.8.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, C₆D₆, 20 °C, δ): -11.8.

***i*Pr₂P-Naphth-B(N*i*Pr₂)(Cl)AuCl ; 6-AuCl****Protocol**

Dichloromethane (3 mL) was added on a mixture of ***i*Pr₂P-Naphth-B(N*i*Pr₂)(Cl) 6** (300 mg, 0.77 mmol) and tetrahydrothiophene gold (I) chloride (321 mg, 0.77 mmol, 1 eq.) at -78 °C under stirring and the suspension was allowed to warm up to room temperature over 20 minutes giving a colorless solution. This solution was concentrated, saturated with pentane and filtered affording colorless crystals of the expected compound at -20 °C with a yield of 90 %.

Characterization

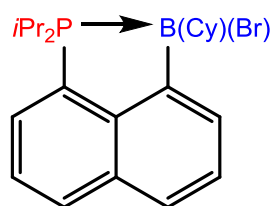
HRMS (Cl, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₃₄BPNAuCl]⁺, [M-Cl]⁺, 586.1876; found, 586.1880; Anal. Calcd. For C₂₂H₃₄BPNAuCl₂; C, 42.47; H, 5.51; N, 2.25. Found: C, 42.25; H, 5.22; N, 2.18.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 0.69 (d, 3H, *J*_{HH} = 6.5 Hz, CH_{3*Ni*Pr}), 0.76 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, ³*J*_{HH} CH_{3*Ni*Pr}), 0.94 – 1.07 (m, 6H, CH_{3*i*Pr}), 1.13 (dd, 3H, ³*J*_{HP} = 17.6 Hz, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH_{3*Pi*Pr}), 1.32 – 1.52 (m, 9H, CH_{3*i*Pr}), 2.86 (m, 1H, CH_{*i*Pr}), 3.00 - 3.25 (m, 2H, CH_{*i*Pr}), 4.00 (m, 1H, CH_{*i*Pr}), 7.53 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.66 (dd, 1H, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, *J* = 1.2 Hz, H_{Naphth}), 7.89 (d br., 1H, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, H_{Naphth}), 8.00 (d br., 1H, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, H_{Naphth}), 8.26 (dd, 1H, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, *J*_{HP} = 15.8 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 19.6 (d, *J*_{CP} = 2.9 Hz, CH_{3*i*Pr}), 20.4 (d, *J*_{CP} = 5.5 Hz, CH_{3*i*Pr}), 21.4 (d br., *J*_{CP} = 3.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 21.6 (d, *J*_{CP} = 4.3 Hz, CH_{3*i*Pr}), 22.3 (d, 2C, *J*_{CP} = 5.0 Hz, CH_{3*i*Pr}), 22.8 (s, CH_{3*i*Pr}), 22.9 (s, CH_{3*i*Pr}), 26.4 (d, ¹*J*_{CP} = 32.3 Hz, CH_{*Pi*Pr}), 28.0 (d, ¹*J*_{CP} = 31.7 Hz, CH_{*Pi*Pr}), 48.6 (s, CH_{*Ni*Pr}), 50.7 (s, CH_{*Ni*Pr}), 124.4 (d, *J*_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Naphth}), 125.1 (d, ¹*J*_{CP} = 48.7 Hz, P-C_{Naphth}), 125.5 (s, CH_{Naphth}), 131.1 (d, *J*_{CP} = 1.1 Hz, CH_{Naphth}), 133.9 (s, CH_{Naphth}), 134.5 (d, *J*_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Naphth}), 135.0 (d, *J*_{CP} = 7.7 Hz, C_{quat.}), 136.3 (d, *J*_{CP} = 6.7 Hz, C_{quat.}), 139.4 (s br., CH_{Naphth}), the carbon in ipso position at boron is not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 37.3.

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): = 65.6.

***i*Pr₂P-Naphth-B(Cy)(Br) ; 7****Protocol**

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 2.45 mL, 3.93 mmol) was added dropwise to a 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **1** solution (1.46 g, 3.93 mmol) in diethylether (10.5 mL) at -50 °C. After stirring 1 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting yellow solid was dissolved in 10.5 mL of toluene. The solution was then cooled down to -78 °C and dibromocyclohexylborane (997.3 mg, 3.93 mmol) in solution in toluene (10.5 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The resulting mixture was then filtered over celite and the volatiles were removed under vacuum. The residue was dissolved in toluene and colorless crystals of the expected compound were obtained at 0 °C in 27 % yield. Single crystals suitable for XRD analysis were grown from a saturated solution in benzene at room temperature.

Characterization

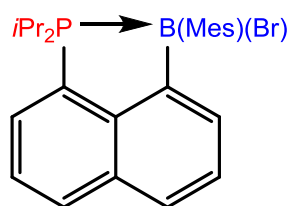
HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₃₀BBrP]⁺, [M-H]⁺, 415.1362; found, 415.1380; Anal. Calcd. For C₂₂H₃₁BBrP; C, 63.34; H, 7.49. Found: C, 63.08; H, 7.46. m.p.: 128.7 - 130.2 °C.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 0.98 (m, 1H, CH_{Cy}), 1.07 (dd, 3H, ³J_{HP} = 15.2 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.19 - 1.32 (m, 4H, CH_{2Cy}), 1.27 (dd, 3H, ³J_{HP} = 15.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.35 (dd, 3H, ³J_{HP} = 13.6 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.36 (dd, 3H, ³J_{HP} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.62 (m, 1H, CH_{2Cy}), 1.70 (m, 1H, CH_{2Cy}), 1.74 (m, 1H, CH_{2Cy}), 1.77 - 1.85 (m, 2H, CH_{2Cy}), 1.99 (m, 1H, CH_{2Cy}), 2.73 (dsept, 1H, ²J_{HP} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*i*Pr}), (dsept, 1H, ²J_{HP} = 12.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*i*Pr}), 7.54 - 7.60 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.68 - 7.74 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.77 (dm, 1H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, H_{Naphth}), 7.77 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, J_{HP} = 1.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 17.9 (s, CH_{3*i*Pr}), 18.0 (d, ²J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{3*i*Pr}), 18.1 (d, ²J_{CP} = 3.6 Hz, CH_{3*i*Pr}), 18.8 (s, CH_{3*i*Pr}), 22.4 (d, ¹J_{CP} = 25.4 Hz, CH_{*i*Pr}), 23.8 (d, ¹J_{CP} = 30.7 Hz, CH_{*i*Pr}), 27.6 (s, CH_{2Cy}), 28.8 (d, J_{CP} = 1.2 Hz, CH_{2Cy}), 29.0 (s, CH_{2Cy}), 30.0 (d, J_{CP} = 9.8 Hz, CH_{2Cy}), 31.5 (br., CH_{Cy}), 33.9 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH_{2Cy}), 125.2 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, CH_{Naphth}), 125.5 (d, ¹J_{CP} = 54.7 Hz, P-C_{Naphth}), 125.8 (d, J_{CP} = 7.9 Hz, CH_{Naphth}), 128.2 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{Naphth}), 128.9 (s, CH_{Naphth}), 130.6 (d, J_{CP} = 13.6 Hz, CH_{Naphth}), 131.5 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{Naphth}), 132.5 (d, J_{CP} = 8.8 Hz, C_{quat.}), 143.8 (d, J_{CP} = 24.8 Hz, C_{quat.}), 152 (br., B-C_{Naphth}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): = 2.0.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 16.3.

***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)(Br); 8****Protocol**

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 2.32 mL, 3.73 mmol) was added dropwise to a 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **1** solution (1.38 g, 3.73 mmol) in diethylether (10 mL) at -50 °C. After stirring 1 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting yellow solid was dissolved in 10 mL of toluene. The solution was then cooled down to -78 °C and dibromomesitylborane (1.13 g, 3.91 mmol) in solution in toluene (10 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The resulting mixture was then filtered over celite and the volatiles were removed under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane and colorless crystals of the expected compound were obtained at -20 °C in 56% yield.

Characterization

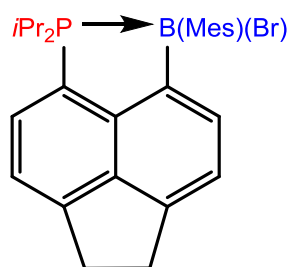
HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₅H₃₂BPBr]⁺, [M-H]⁺, 451.1362; found, 451.1355; m.p.: 184.5 – 197.6 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 0.82 (dd, 3H, ³J_{HP} = 16.2 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.14 (dd, 3H, ³J_{HP} = 13.7 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.20 (dd, 3H, ³J_{HP} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.23 (s, 3H, CH_{3*p*-Mes}), 1.45 (dd, 3H, ³J_{HP} = 15.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 2.21 (s, 3H, CH_{3*o*-Mes}), 2.53 (m, 1H, CH_{*i*Pr}), 2.80 (m, 1H, CH_{*i*Pr}), 2.83 (s, 3H, CH_{3*o*-Mes}), 6.52 (s, 1H, H_{*m*-Mes}), 6.91 (s, 1H, H_{*m*-Mes}), 7.54 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.62 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.66 (dd, 1H, J_{PH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, H_{Naphth}), 7.75 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Naphth}), 8.03 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Naphth}), 8.06 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 17.7 (d, ²J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{3*i*Pr}), 17.7 (s, CH_{3*i*Pr}), 18.2 (d, ²J_{CP} = 4.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 18.4 (s, CH_{3*i*Pr}), 20.8 (s, CH_{3*o*-Mes}), 22.8 (d, ¹J_{CP} = 27.9 Hz, CH_{*i*Pr}), 26.4 (d, ¹J_{CP} = 25.3 Hz, CH_{*i*Pr}), 26.9 (s, CH_{3*p*-Mes}), 28.5 (s, CH_{3*o*-Mes}), 124.8 (d, J_{CP} = 1.2 Hz, CH_{Naphth}), 125.3 (d, J_{CP} = 7.8 Hz, CH_{Naphth}), 126.9 (d, ¹J_{CP} = 54.6 Hz, P-C_{Naphth}), 127.8 (s, CH_{Naphth}), 128.5 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{Naphth}), 130.1 (s, CH_{*m*-Mes}), 130.2 (s, CH_{*m*-Mes}), 131.4 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH_{Naphth}), 132.3 (d, J_{CP} = 8.7 Hz, C_{quat.}), 134.2 (d, J_{CP} = 13.2 Hz, CH_{Naphth}), 136.4 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, C_{quat.}), 136.7 (br., C_{quat.}), 141.7 (d, J_{CP} = 8.0 Hz, C_{quat.}), 142.8 (d, J_{CP} = 24.8 Hz, C_{quat.}), 144.1 (s, C_{quat.}), 155.2 (br., C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): -1.5.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 14.1.

***i*Pr₂P-Acenaphth-B(Mes)(Br) ; 8^{Ace}****Protocol**

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 3.05 mL, 4.87 mmol, 1.05 eq.) was added dropwise to a 1-iodo-8-diisopropylphosphinoacenaphthalene **1^{Ace}** solution (1.50 g, 4.64 mmol) in diethylether (12 mL) at -50 °C. After stirring 1 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting solid was dissolved in 12 mL of toluene. The solution was then cooled down to -78 °C and dibromomesitylborane (1.41 g, 4.87 mmol, 1.05 eq.) in solution in toluene (12 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The resulting mixture was then filtered over celite and the volatiles were removed under vacuum. The residue was dissolved in dichloromethane and colorless crystals of the expected compound were obtained at -20 °C in 30 % yield.

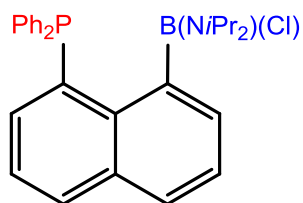
Characterization

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 0.79 (dd, 3H, ³J_{HP} = 15.7 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.14 (dd, 3H, ³J_{HP} = 13.6 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.23 (d, 3H, ³J_{HP} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.40 (br. s, 3H, CH_{3-*o*-Mes}), 1.45 (d, 3H, ³J_{HP} = 15.5 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 2.21 (d, 3H, ⁶J_{PH} = 1.3 Hz, CH_{3-*p*-Mes}), 2.45 (dsept, 1H, ²J_{HP} = 5.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*i*Pr}), 2.73 - 2.90 (m, 4H, CH_{*i*Pr}, CH_{3-*o*-Mes}), 3.41 - 3.56 (m, 4H, CH₂), 6.54 (s br., 1H, CH_{*m*-Mes}), 6.90 (s br., 1H, CH_{*m*-Mes}), 7.32 (d br., 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 7.42 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 7.59 (pseudo-t, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, J_{PH} = 6.9 Hz, H_{Naphth}), 7.93 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 17.7 (s, CH_{3*i*Pr}), 18.0 (d, ²J_{CP} = 2.3 Hz, CH_{3*i*Pr}), 18.3 (d, ²J_{CP} = 4.4 Hz, CH_{3*i*Pr}), 18.6 (s, CH_{3*i*Pr}), 20.8 (d, ⁶J_{CP} = 1.2 Hz, CH_{3-*p*-Mes}), 23.1 (d, ¹J_{CP} = 26.7 Hz, CH_{*i*Pr}), 26.3 (d, ¹J_{CP} = 24.3 Hz, CH_{*i*Pr}), 27.5 (s br., CH_{3-*o*-Mes}), 28.3 (s br., CH_{3-*o*-Mes}), 30.8 (d, J_{CP} = 9.8 Hz, CH₂), 31.8 (d, J_{CP} = 1.1 Hz, CH₂), 119.1 (d, J_{CP} = 7.9 Hz, CH_{Naphth}), 120.8 (d, ¹J_{CP} = 52.7 Hz, P-C_{Naphth}), 122.1 (d, J_{CP} = 1.7 Hz, CH_{Naphth}), 129.4 (d, J_{CP} = 0.8 Hz, CH_{Naphth}), 130.1 (s br., 2C, CH_{*m*-Mes}), 135.1 (d, J_{CP} = 12.9 Hz, CH_{Naphth}), 136.4 (d, ⁵J_{CP} = 2.9 Hz, C_{*p*-Mes}), 138.1 (d, J_{CP} = 10.4 Hz, C_{quat.}), 141.7 (d, J_{CP} = 27.4 Hz, C_{quat.}), 141.9 (d br., ³J_{CP} = 7.3 Hz, C_{*o*-Mes}), 142.9 (d, J_{CP} = 1.6 Hz, C_{quat.}), 144.1 (s br., C_{*o*-Mes}), 149.3 (br., B-C_{Naphth}), 150.7 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, C_{quat.}) the ipso carbon of mesityl group is not observed.

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 0.5.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 17.7.

Ph₂P-Naphth-B(NiPr₂)(Cl) ; 6^{Ph}**Protocol**

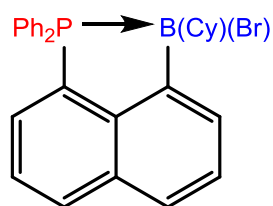
A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 0.71 mL, 1.14 mmol, 1 eq.) was added dropwise to a 1-iodo-8-diphenylphosphinonaphthalene **1^{Ph}** solution (500 mg, 1.14 mmol) in diethylether (6 mL) at -50 °C. After stirring 3 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting solid was dissolved in 5 mL of toluene. The solution was then cooled down to -78 °C and dichlorodiisopropylaminoborane (228 mg, 1.26 mmol, 1.1 eq.) in solution in toluene (5 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The resulting mixture was then filtered over celite and the volatiles were removed under vacuum. The residue was dissolved in toluene and colorless crystals of the expected compound were obtained at room temperature in 98 % yield.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 0.57 – 1.98 (br., 12H, CH_{3*iPr*}), 3.58 (m, 2H, CH_{*iPr*}), 7.22 - 7.35 (m, 10H, CH_{Ph}), 7.44 – 7.49 (m, 2H, CH_{Naphth}), 7.51 – 7.56 (m, 2H, CH_{Naphth}), 7.85 – 7.91 (m, 1H, CH_{Naphth}), 7.93 - 7.99 (m, 1H, CH_{Naphth}).

¹¹B {¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): = 35.8.

³¹P {¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): -23.0.

Ph₂P-Naphth-B(Cy)(Br) ; 7^{Ph}**Protocol**

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 1.74 mL, 2.78 mmol, 1 eq.) was added dropwise to a 1-iodo-8-diphenylphosphinonaphthalene **1^{Ph}** solution (1.22 g, 2.78 mmol) in diethylether (14.6 mL) at -50 °C. After stirring 3 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting solid was dissolved in 12.2 mL of toluene. The solution was then cooled down to -78 °C and dibromocyclohexylborane (0.71 g, 2.78 mmol, 1 eq.) in solution in toluene (12.2 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The resulting mixture was then filtered over celite and the volatiles were removed under vacuum. The residue was dissolved in toluene and colorless crystals of the expected compound were obtained from a saturated solution in toluene at room temperature in 67 % yield.

Characterization

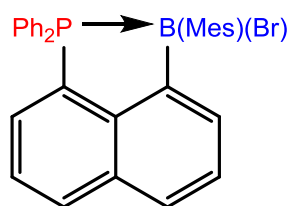
HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₈H₂₆BBrP]⁺, [M-H]⁺, 483.1049; found, 483.1075; m.p.: 182.7 – 187.6 °C.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 0.96 (m, 1H, CH₂Cy), 1.00 - 1.15 (m, 3H, CH_{Cy} and CH₂Cy), 1.22 - 1.35 (m, 2H, CH₂Cy), 1.47 - 1.59 (m, 3H, CH₂Cy), 1.66 (m, 1H, CH₂Cy), 1.99 (d, 1H, J_{HH} = 12.5 Hz, CH₂Cy), 7.37 - 7.48 (m, 4H, H_{arom.}), 7.48 - 7.57 (m, 3H, H_{arom.}), 7.57 - 7.62 (m, 1H, H_{arom.}), 7.64 - 7.70 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.80 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.81 - 7.89 (m, 4H, H_{arom.}), 8.14 (ddd, 1H, J_{PH} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, J_{HH} = 1.0 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 27.5 (s, CH₂Cy), 28.6 (d, J_{CP} = 1.2 Hz, CH₂Cy), 28.6 (s, CH₂Cy), 30.6 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, CH₂Cy), 31.7 (br., CH_{Cy}), 32.7 (d, J_{CP} = 4.8 Hz, CH₂Cy), 124.9 (d, ¹J_{CP} = 59.1 Hz, P-C_{Naphth}), 125.4 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, CH_{Naphth}), 126.7 (d, J_{CP} = 8.6 Hz, CH_{arom.}), 127.2 (d, ¹J_{CP} = 51.4 Hz, P-C_{Ph}), 127.4 (d, ¹J_{CP} = 63.2 Hz, P-C_{Ph}), 128.8 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, CH_{arom.}), 129.1 (d, 2C, J_{CP} = 10.9 Hz, CH_{Ph}), 129.3 (d, 2C, J_{CP} = 10.4 Hz, CH_{Ph}), 131.0 (s, CH_{Naphth}), 131.4 (d, J_{CP} = 14.9 Hz, CH_{Naphth}), 131.9 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{arom.}), 132.1 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{arom.}), 132.4 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{arom.}), 132.8 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, C_{quat.}), 133.0 (d, 2C, J_{CP} = 9.5 Hz, CH_{Ph}), 134.7 (d, 2C, J_{CP} = 8.4 Hz, CH_{Ph}), 143.4 (d, J_{CP} = 30.5 Hz, C_{quat.}), 150.9 (br., B-C_{Naphth}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 3.5.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 6.1.

Ph₂P-Naphth-B(Mes)(Br) ; 8^{Ph}**Protocol**

A *n*-BuLi solution (1.6 M in hexanes, 3.83 mL, 6.14 mmol, 1 eq.) was added dropwise to a 1-iodo-8-diphenylphosphinonaphthalene **1^{Ph}** solution (2.70 g, 6.14 mmol) in diethylether (32 mL) at -50 °C. After stirring 3 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting solid was dissolved in 16 mL of toluene. The solution was then cooled down to -78 °C and dibromomesitylborane (1.78 g, 6.14 mmol, 1 eq.) in solution in toluene (16 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The resulting mixture was then filtered over celite, the toluene solution was concentrated until the compound precipitate as a white powder. The supernatant was then removed by filtration and the powder was solubilised in dichloromethane. The solution was then saturated with pentane and gave colorless crystals of the expected compound at -60 °C in 48 % yield.

Characterization

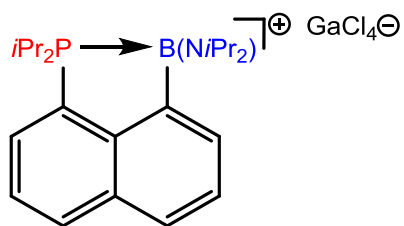
HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₃₁H₂₆BPBr]⁺, [M-H]⁺, 519.1049; found, 519.1054; Anal. Calcd. For C₃₁H₂₇BBrP; C, 71.43; H, 5.22. Found: C, 71.50; H, 5.19; m.p.: 202.2 – 211.9 °C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 1.69 - 3.20 (br., 6H, CH_{3o-Mes}), 2.20 (s, 3H, ⁶J_{PH} = 1.9 Hz, CH_{3p-Mes}), 6.64 (s br., 2H, H_{m-Mes}), 7.08 (dm, 2H, J_{PH} = 10.7 Hz, H_{Ph}), 7.16 (dm, 2H, J_{PH} = 2.7 Hz, H_{Ph}), 7.37 (m, 1H, H_{p-Ph}), 7.46 (m, 2H, H_{Ph}), 7.54 (m, 1H, H_{p-Ph}), 7.60 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.65 (ddd, 1H, J_{PH} = 1.0 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 7.70 (m, 2H, H_{Ph}), 7.79 (ddd, 1H, J_{PH} = 1.0 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, J_{HH} = 1.0 Hz, H_{Naphth}), 8.00 (ddd, 1H, J_{PH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 8.1 (m, 1H, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 20.9 (d, ⁶J_{CP} = 1.0 Hz, CH_{3p-Mes}), 27.3 (s br., 2C, CH_{3o-Mes}), 124.8 (d, J_{CP} = 2.2 Hz, CH_{Naphth}), 125.1 (d, ¹J_{CP} = 55.0 Hz, P-C_{Ph}), 125.7 (d, ¹J_{CP} = 54.4 Hz, P-C_{Ph}), 126.0 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, CH_{Naphth}), 128.0 (d, ¹J_{CP} = 63.8 Hz, P-C_{Naphth}), 128.5 (d, 2C, J_{CP} = 10.3 Hz, CH_{Ph}), 128.9 (d, 2C, J_{CP} = 10.8 Hz, CH_{Ph}), 129.1 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{Naphth}), 130.0 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 1.7 Hz, CH_{m-Mes}), 130.3 (s br., CH_{Naphth}), 131.5 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{p-Ph}), 131.9 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{p-Ph}), 132.1 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{Naphth}), 132.5 (d, J_{CP} = 9.8 Hz, C_{quat.}), 133.2 (d, 2C, J_{CP} = 8.3 Hz, CH_{Ph}), 133.8 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, CH_{Naphth}), 134.1 (d, 2C, J_{CP} = 8.8 Hz, CH_{Ph}), 136.6 (d, ⁵J_{CP} = 3.2 Hz, C_{p-Mes}), 141.7 (d, J_{CP} = 30.0 Hz, C_{quat.}), 143.6 (br., B-C), 153.4 (br., B-C_{Naphth}) two C_{quat.} are not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 0.3.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 1.8.

[*i*Pr₂P-Naphth-BN*i*Pr₂][GaCl₄]⁺ ; 6⁺**Protocol**

Toluene (2 mL) was added at -78 °C to a neat mixture of ***i*Pr₂P-Naphth-B(N*i*Pr₂)(Cl) 6** (100 mg, 0.26 mmol) and gallium trichloride (45.2 mg, 0.26 mmol, 1 eq.). The resulting solution was allowed to warm up to room temperature over 20 minutes and the toluene solution was concentrated giving the expected compound as a white precipitate in 59 % yield. Crystals suitable for X-Rays diffraction analysis were obtained from a saturated solution of the compound in dichloromethane at room temperature.

Characterization

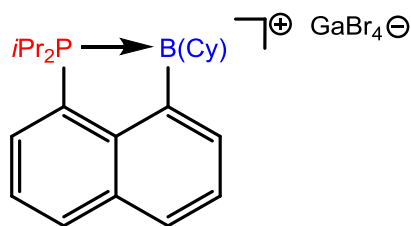
m.p.: 105.5 °C (decomposition).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 1.22 (dd, 6H, ³J_{HP} = 19.1 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH_{3*P*iPr}), 1.43 (dd, 6H, ³J_{HP} = 16.8 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH_{3*P*iPr}), 1.57 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.1 Hz, CH_{3*N*iPr}), 1.72 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{3*N*iPr}), 3.14 (dsept, 2H, ³J_{HP} = 9.3 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH_{*P*iPr}), 3.87 (dsept, 1H, ⁴J_{HP} = 2.1 Hz, ³J_{HH} = 6.1 Hz, CH_{*N*iPr}), 4.00 (s br., 1H, CH_{*N*iPr}), 7.80 - 7.90 (m, 2H, H_{Naphth}), 8.12 (ddd, 1H, ³J_{HP} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, H_{Naphth}), 8.16 (d br., 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Naphth}), 8.27 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, H_{Naphth}), 8.44 (d br., 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 17.8 (d, 2C, ²J_{CP} = 3.5 Hz, CH_{3*P*iPr}), 18.2 (s, 2C, CH_{3*P*iPr}), 22.6 (s br., 2C, CH_{3*N*iPr}), 23.2 (s br., 2C, CH_{3*N*iPr}), 24.1 (d, 2C, ¹J_{CP} = 33.6 Hz, CH_{*P*iPr}), 48.1 (s br., CH_{*N*iPr}), 64.2 (s br., CH_{*N*iPr}), 117.7 (d, ¹J_{CP} = 67.3 Hz, P-C_{Naphth}), 127.4 (d, J_{CP} = 9.8 Hz, CH_{Naphth}), 127.9 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, CH_{Naphth}), 131.8 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Naphth}), 132.2 (s, CH_{Naphth}), 132.8 (d, J_{CP} = 8.6 Hz, C_{quat.}), 133.9 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Naphth}), 137.8 (s br., CH_{Naphth}), 149.1 (d, J_{CP} = 17.1 Hz, C_{quat.}), the carbon in alpha position at boron is not observed.

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 37.6.

³¹P {¹H} NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 12.5.

[*i*Pr₂P-Naphth-BCy][GaBr₄]⁺ ; 7⁺**Protocol**

Toluene (1 mL) was added on a neat mixture of *i*Pr₂P-Naphth-B(Cy)(Br) **7** (18.4 mg, 4.4·10⁻² mmol) and gallium tribromide (13.7 mg, 4.4·10⁻² mmol, 1 eq.) at room temperature leading to the precipitation of a clear yellow oil. After 10 minutes of stirring at the same temperature, the mother liquor was removed via seringe and the oil was dried under vacuum giving the expected compound as a clear yellow oil with a yield of 94 %. Crystals suitable for X-rays diffraction analysis were obtained from a saturated solution in dichloromethane at room temperature.

Characterization

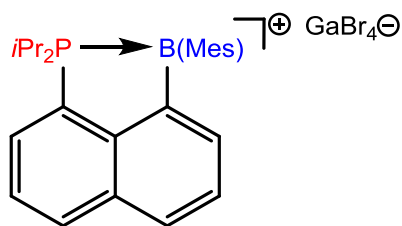
HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₃₁BP]⁺, [M]⁺, 336.2293; found, 336.2289, [GaBr₄]⁻ is not observed.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 1.28 (dd, 6H, ³J_{HP} = 19.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*PiPr*}), 1.36 (dd, 6H, ³J_{HP} = 17.6 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*PiPr*}), 1.46 (pseudo-tt, 1H, J_{HH} = 12.6 Hz, J_{HH} = 3.1 Hz, CH_{2*Cy*}), 1.55 (m, 2H, CH_{2*Cy*}), 1.69 (pseudo-qd, 2H, J_{HH} = 12.4 Hz, J_{HH} = 3.0 Hz, CH_{2*Cy*}), 1.89 (m, 1H, CH_{2*Cy*}), 1.98 (m, 2H, CH_{2*Cy*}), 2.12 (m, 2H, CH_{2*Cy*}), 2.69 (dtt, 1H, J_{HP} = 15.8 Hz, J_{HH} = 12.2 Hz, J_{HH} = 2.8 Hz, CH_{*Cy*}), 3.26 (dsept, 2H, ²J_{HP} = 10.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*iPr*}), 7.92 - 8.00 (m, 2H, H_{Naphth}), 8.24 (dd, 1H, J_{HP} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H_{Naphth}), 8.34 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, H_{Naphth}), 8.50 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, H_{Naphth}), 8.62 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 17.9 (d, 2C, ²J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{3*PiPr*}), 18.1 (s, 2C, CH_{3*PiPr*}), 22.9 (d, 2C, ¹J_{CP} = 32.1 Hz, CH_{*iPr*}), 26.2 (s, CH_{2*Cy*(δ-B)}), 27.0 (s, 2C, CH_{2*Cy*}), 29.7 (d, 2C, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{2*Cy*}), 35.4 (d, ²J_{CP} = 12.8 Hz, CH_{*Cy*}), 118.0 (d, ¹J_{CP} = 66.7 Hz, P-C_{Naphth}), 128.6 (d, J_{CP} = 9.6 Hz, CH_{Naphth}), 128.7 (s br., CH_{Naphth}), 132.5 (d, J_{CP} = 8.9 Hz, C_{quat.}), 132.8 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Naphth}), 133.6 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, CH_{Naphth}), 138.7 (dm, J_{CP} = 11.5 Hz, CH_{Naphth}), 139.0 (d br., J_{CP} = 27.6 Hz, B-C_{Naphth}), 139.2 (s, CH_{Naphth}), 150.6 (d, J_{CP} = 20.4 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 78.0.

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 21.4.

[*i*Pr₂P-Naphth-BMes][GaBr₄]⁺ ; 8⁺**Protocol**

Toluene (1 mL) was added on a neat mixture of ***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)(Br) 8** (20 mg, 4.4·10⁻² mmol) and gallium tribromide (13.7 mg, 4.4·10⁻² mmol, 1 eq.) at room temperature leading to the precipitation of a bright yellow oil. After 10 minutes of stirring at the same temperature, the mother liquor was removed via syringe and the oil was dried under vacuum giving the expected compound as a yellow solid with a yield of 39 %. Crystals suitable for X-Rays diffraction analysis were grown from a saturated solution in dichloromethane at -20 °C.

Characterization

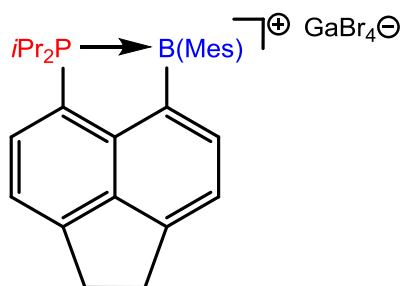
HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₅H₃₁BP]⁺, [M]⁺, 372.2293; found, 372.2290, exact mass (monoisotopic) calcd for [GaBr₄]⁻, 384.5989; found 384.5981.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 1.19 (dd, 6H, ³J_{HP} = 18.6 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.40 (dd, 6H, ³J_{HP} = 17.7 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 2.23 (s, 6H, CH_{3o-Mes}), 2.40 (s, 3H, CH_{3p-Mes}), 3.13 (dsept, 2H, ³J_{HP} = 9.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*i*Pr}), 7.1 (s, 2H, H_{*m*-Mes}), 7.97 (m, 1H, H_{Naphth}), 8.00 (m, 1H, H_{Naphth}), 8.23 (dd, 1H, J_{HP} = 6.9 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H_{Naphth}), 8.32 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, H_{Naphth}), 8.45 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, H_{Naphth}), 8.58 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 17.4 (s, 2C, CH_{3*i*Pr}), 17.7 (d, 2C, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 21.6 (s, CH_{3p-Mes}), 23.9 (d, 2C, J_{CP} = 31.1 Hz, CH_{*i*Pr}), 24.7 (s, 2C, CH_{3o-Mes}), 119.0 (d, ¹J_{CP} = 65.7 Hz, P-C_{Naphth}), 128.8 (d, J_{CP} = 9.6 Hz, CH_{Naphth}), 129.4 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{Naphth}), 129.7 (s, 2C, CH_{*m*-Mes}), 132.6 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Naphth}), 133.0 (d, J_{CP} = 8.5 Hz, C_{quat.}), 133.3 (br. s, C_{quat.}), 134.0 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Naphth}), 139.9 (d, J_{CP} = 0.9 Hz, CH_{Naphth}), 140.3 (d, ³J_{CP} = 3.3 Hz, C_{o-Mes}), 140.6 (d, J_{CP} = 11.6 Hz, CH_{Naphth}), 141.9 (br. s, C_{quat.}), 143.9 (d, ⁵J_{CP} = 1.7 Hz, C_{p-Mes}), 149.6 (d, J_{CP} = 19.6 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 77.9.

³¹P{¹H} (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 19.2.

[*i*Pr₂P-Acenaphth-BMes][GaBr₄]⁺ ; **8^{Ace+}****Protocol**

A solution of gallium tribromide (64.6 mg, 0.21 mmol) in toluene (2 mL) was added dropwise to a suspension of *i*Pr₂P-Acenaphth-B(Mes)(Br) **8**^{Ace} in toluene (1 mL) at -78 °C. The reaction mixture turned instantaneously bright yellow and was allowed to warm up to room temperature over 15 minutes leading to the precipitation of a clear yellow oil. The supernatant was then removed and the oil was concentrated slowly until it afforded a crystalline solid at room temperature. The solid was finally washed with dichloromethane (1.5 mL) at -78 °C giving the pure product in 60 % yield. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were grown from a saturated solution of the compound in dichloromethane at -20 °C.

Characterization

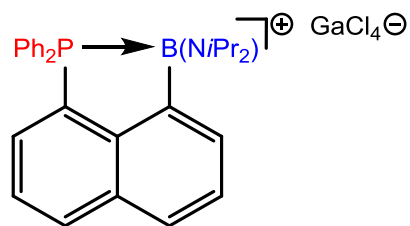
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 1.20 (dd, 6H, ³J_{HP} = 18.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*PiPr*}), 1.39 (dd, 6H, ³J_{HP} = 17.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*PiPr*}), 2.26 (s, 6H, CH_{3*o-Mes*}), 2.39 (s, 3H, CH_{3*p-Mes*}), 3.13 (dsept, 2H, ²J_{HP} = 9.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*PiPr*}), 3.71 (m, 4H, CH₂), 7.05 (s, 2H, H_{*m-Mes*}), 7.77 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H_{arom.}), 8.16 (dd, 1H, ³J_{HP} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, H_{arom.}), 8.29 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, H_{arom.}), 8.27 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H_{arom.}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 17.4 (s, 2C, CH_{3*PiPr*}), 17.9 (d, 2C, ²J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{3*PiPr*}), 21.5 (s, CH_{3*p-Mes*}), 23.8 (d, 2C, ¹J_{CP} = 30.7 Hz, CH_{*PiPr*}), 24.5 (s, 2C, CH_{3*o-Mes*}), 32.1 (s, CH₂), 33.3 (s, CH₂), 113.3 (d, ¹J_{CP} = 65.3 Hz, P-C_{Naphth}), 122.8 (d, J_{CP} = 9.7 Hz, CH_{arom.}), 123.6 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{arom.}), 129.5 (s, 2C, CH_{*m-Mes*}), 133.4 (s br., B-C), 134.2 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CH_{arom.}), 137.3 (d br., J_{CP} = 25.3 Hz, B-C), 138.9 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, C_{quat.}), 139.9 (d, 2C, ³J_{CP} = 3.7 Hz, C_{*o-Mes*}), 142.6 (d, J_{CP} = 12.0 Hz, CH_{arom.}), 143.0 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, C_{quat.}), 149.4 (d, J_{CP} = 21.9 Hz, C_{quat.}), 154.4 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, C_{quat.}), 162.5 (s, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 73.7.

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 24.6.

[Ph₂P-Naphth-BN*i*Pr₂][GaCl₄] ; 6^{Ph+}



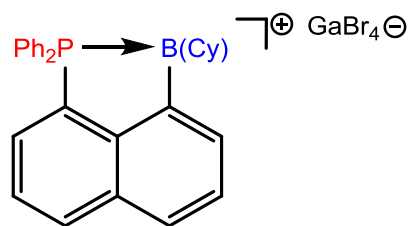
Protocol

To a solution of **Ph₂P-Naphth-B(N*i*Pr₂)(Cl) 6^{Ph}** (100 mg, 0.22 mmol) in toluene (1 mL) was added a solution of gallium trichloride (38.5 mg, 0.22 mmol, 1 eq.) in toluene (1.5 mL) at -78 °C. The resulting solution was allowed to warm to r.t. under stirring giving a white precipitate and a colorless solution. The supernatant was eliminated by filtration and the white solid dissolved in dichloromethane. Colorless crystals of the expected compound were obtained by diffusion of pentane in a saturated solution of the compound in dichloromethane with a yield of 73 %.

Characterization

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 35.8.

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): -21.4.

[Ph₂P-Naphth-BCy][GaBr₄]⁺ ; 7^{Ph+}**Protocol**

Toluene (1 mL) was added on a neat mixture of **Ph₂P-Naphth-B(Cy)(Br) 7^{Ph}** (22.6 mg, 4.7·10⁻² mmol) and gallium tribromide (14.5 mg, 4.7·10⁻² mmol, 1 eq.) at room temperature leading to the precipitation of a clear yellow oil. After 10 minutes of stirring at the same temperature, the mother liquor was removed via syringe and the oil was dried under vacuum giving the expected compound as a clear yellow oil with a yield of 29 %.

Characterization

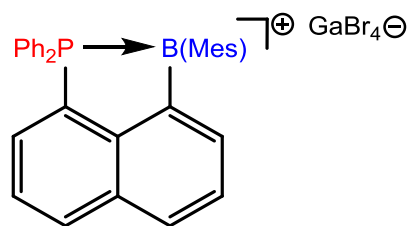
HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₈H₂₇BP⁺], [M]⁺, 404.1980; found, 404.1973, exact mass (monoisotopic) calcd for [GaBr₄⁻], 384.5989; found 384.5990.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 1.26 (m, 1H, CH₂Cy), 1.40 - 1.58 (m, 4H, CH₂Cy), 1.80 (m, 3H, CH₂Cy), 2.08 (s, 2H, CH₂Cy), 2.70 (m, 1H, CH_{Cy}), 7.65 - 7.74 (m, 8H, H_{Ph}), 7.82 (m, 2H, H_{Ph}), 7.96 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, J_{HP} = 3.3 Hz, H_{Naphth}), 8.04 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, J_{HP} = 0.8 Hz, H_{Naphth}), 8.13 (ddd, 1H, J_{HP} = 10.1 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, H_{Naphth}), 8.43 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, H_{Naphth}), 8.55 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Naphth}), 8.72 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 26.5 (s, CH₂Cy), 27.6 (s, 2C, CH₂Cy), 30.5 (d, J_{CP} = 4.3 Hz, 2C, CH₂Cy), 36.3 (s br., CH_{Cy}), 118.1 (d, ¹J_{CP} = 69.7 Hz, 2C, P-C_{Ph}), 122.6 (d, ¹J_{CP} = 76.5 Hz, P-C_{Naphth}), 129.1 (d, J_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Naphth}), 129.6 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{Naphth}), 131.3 (d, 2C, J_{CP} = 12.4 Hz, CH_{Ph}), 132.9 (d, J_{CP} = 3.5 Hz, CH_{Naphth}), 133.2 (d, J_{CP} = 10.6 Hz, C_{quat.}), 133.8 (d, 2C, J_{CP} = 11.3 Hz, CH_{Ph}), 134.3 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Naphth}), 135.3 (d, 2C, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Ph}), 137.9 (br., B-C_{Naphth}), 138.5 (s, CH_{Naphth}), 140.1 (d, J_{CP} = 13.3 Hz, CH_{Naphth}), 149.9 (d, J_{CP} = 26.3 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 293 K) δ = 71.6.

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -2.7.

[Ph₂P-Naphth-BMes][GaBr₄]⁺ ; 8^{Ph+}**Protocol**

Benzene (1 mL) was added on a neat mixture of **Ph₂P-Naphth-B(Mes)(Br) 8^{Ph}** (50 mg, 5.6.10⁻² mmol) and gallium tribromide (29.7 mg, 5.6.10⁻² mmol, 1 eq.) at room temperature leading to the precipitation of a bright yellow oil. After 10 minutes of stirring at the same temperature, the mother liquor was removed via seringe and the oil was dried under vaccum giving the expected compound as a yellow solid with a yield of 99 %.

Characterization

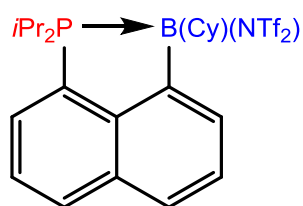
HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₃₁H₂₇BP⁺], 440.1980; found, 440.1979, exact mass (monoisotopic) calcd for [GaBr₄⁻], 384.5989; found 384.5975.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): 1.77 (s, 6H, CH_{3o-Mes}), 2.36 (s, 3H, CH_{3p-Mes}), 6.96 (s, 2H, H_{m-Mes}), 7.56 - 7.66 (m, 8H, H_{Ph}), 7.75 - 7.82 (m, 2H, H_{p-Ph}), 8.02 (m, 1H, H_{Naphth}), 8.14 (m, 1H, H_{Naphth}), 8.39 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 8.46 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, J_{HP} = 9.0 Hz, H_{Naphth}), 8.57 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Naphth}), 8.68 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): 21.4 (s, CH_{3p-Mes}), 23.7 (s, 2C, CH_{3o-Mes}), 116.8 (d, 2C, ¹J_{CP} = 68.5 Hz, P-C_{Ph}), 120.6 (d, ¹J_{CP} = 78.4 Hz, P-C_{Naphth}), 128.7 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 1.0 Hz, CH_{m-Mes}), 129.1 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, CH_{Naphth}), 129.7 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Naphth}), 130.8 (d, 4C, J_{CP} = 12.4 Hz, CH_{Ph}), 131.0 (br., B-C_{Mes}), 132.7 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, CH_{Naphth}), 133.3 (d, 4C, J_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Ph}), 134.2 (d, J_{CP} = 3.2 Hz, CH_{Naphth}), 134.5 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{Naphth}), 135.1 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz, CH_{p-Ph}), 138.2 (d br., J_{CP} = 32.4 Hz, C_{quat.}), 139.5 (d, 2C, ³J_{CP} = 3.5 Hz, C_{o-Mes}), 140.2 (s, CH_{Naphth}), 142.3 (d, ⁵J_{CP} = 2.2 Hz, C_{p-Mes}), 142.4 (d, J_{CP} = 13.4 Hz, C_{quat.}), 149.8 (d, J_{CP} = 25.5 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): 74.2.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): -8.6.

***i*Pr₂P-Naphth-B(Cy)(NTf₂) ; 7⁺_{NTf₂}****Protocol**

In an NMR tube, dichloromethane (0.4 mL) was added on a neat mixture of ***i*Pr₂P-Naphth-B(Cy)(Br) 7** (20 mg, 4.79.10⁻² mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (18.6 mg, 4.79.10⁻² mmol, 1 eq.) at room temperature leading to the formation of a deep white precipitate in a bright yellow solution. The consumption of the starting material was total and the new bis(trifluoromethanesulfonyl)imide adduct was the only species that could be detected according to ³¹P{¹H} NMR analysis. After filtration and removal of the volatiles under reduced pressure, the compound was obtained as a yellow oil.

Characterization

HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₃₁BP]⁺, [M]⁺, 336.2293; found, 336.2289, exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂NO₄S₂F₆]⁻, 279.9173; found 279.9175.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 1.20 (dd, 6H, ³J_{HP} = 17.2 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.33 (dd, 6H, ³J_{HP} = 16.0 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.36 - 1.54 (m, 5H, CH_{2*Cy*}), 1.83 (m, 2H, CH_{2*Cy*}), 1.90 (m, 2H, CH_{2*Cy*}), 2.08 (m, 2H, CH_{2*Cy*}), 2.92 (dsept, 2H, ²J_{HP} = 10.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*i*Pr}), 7.73 - 7.78 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.92 (dd, 1H, J_{HP} = 7.1 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, H_{Naphth}), 8.12 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Naphth}), 8.19 - 8.23 (m, 2H, H_{Naphth}).

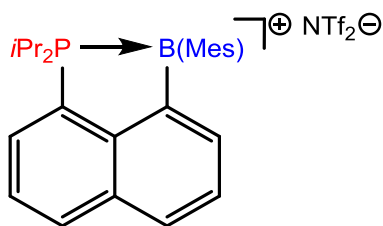
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 17.7 (d, 2C, ²J_{CP} = 2.7 Hz, CH_{3*P*Pr}), 18.3 (s, 2C, CH_{3*i*Pr}), 22.5 (d, 2C, ¹J_{CP} = 29.8 Hz, CH_{*i*Pr}), 27.1 (s, CH_{2*Cy*(δ-B)}), 28.3 (s, 2C, CH_{2*Cy*}), 30.8 (d, 2C, J_{CP} = 4.4 Hz, CH_{2*Cy*}), 32.6 (s br., CH_{*Cy*}), 119.7 (q, 2C, ¹J_{C-F} = 321.7 Hz, CF₃), 121.6 (d, ¹J_{C-P} = 61.4 Hz, P-C_{Naphth}), 127.1 (d, J_{CP} = 8.9 Hz, CH_{Naphth}), 128.4 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{Naphth}), 130.7 (d, J_{CP} = 1.6 Hz, CH_{Naphth}), 131.9 (s br., CH_{Naphth}), 132.9 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Naphth}), 132.9 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, C_{quat.}), 135.1 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, CH_{Naphth}), 141.1 (s br., B-C_{Naphth}), 147.4 (d, J_{CP} = 22.4 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 37.0.

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 19.4.

¹⁹F{¹H} NMR (283 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -78.7.

[*i*Pr₂P-Naphth-BMes][NTf₂]; **8⁺_{NTf₂}**

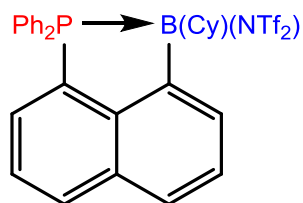


Protocol

Dichloromethane (2mL) was added at -78 °C on a neat mixture of ***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)(Br) 8** (78.8 mg, 0.17 mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (67.5 mg, 0.17 mmol, 1 eq.) giving a bright yellow solution and a white precipitate. The reaction mixture was then allowed to warm up to room temperature. The solution was then filtered and the silver salt was washed with dichloromethane (0.5 mL). The volatiles were removed under reduced pressure at room temperature giving [***i*Pr₂P-Naphth-BMes**][NTf₂] as a yellow oil with a yield of 78 %.

Characterization

HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₅H₃₁BP⁺], [M]⁺, 372.2293; found, 372.2285, exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂NO₄S₂F₆]⁻, 279.9173; found 279.9186.

Ph₂P-Naphth-B(Cy)(NTf₂) ; 7^{Ph+}_{NTf₂}**Protocol**

In an NMR tube, dichloromethane (0.4 mL) was added on a neat mixture of **Ph₂P-Naphth-B(Cy)(Br) 7^{Ph}** (20.0 mg, 4.12.10⁻² mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (16.0 mg, 4.12.10⁻² mmol, 1 eq.) at room temperature leading to the formation of a deep white precipitate in a bright yellow solution. The consumption of the starting material was total and the new bis(trifluoromethanesulfonyl)imide adduct was the only species that could be detected in ³¹P{¹H} NMR analysis. After filtration and removal of the volatiles under reduced pressure, the compound was obtained as a yellow oil.

Characterization

HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₈H₂₇BP]⁺, [M-NTf₂]⁺, 404.1980; found, 404.1975, exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂NO₄S₂F₆]⁻, 279.9173; found 279.9175.

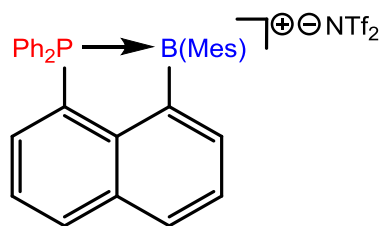
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 0.94 - 1.20 (m, 5H, CH₂Cy), 1.30 (m, 1H, CH_{Cy}), 1.56 - 1.65 (m, 3H, CH₂Cy), 1.80 - 1.88 (m, 2H, CH₂Cy), 7.47 - 7.54 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.55 - 7.64 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.72 - 7.83 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.88 (dd br., 1H, J_{HP} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 8.01 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Naphth}), 8.07 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 8.24 (d br., 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 27.2 (s, CH₂Cy), 28.3 (s, 2C, CH₂Cy), 29.9 (d, 2C, J_{CP} = 6.4 Hz, CH₂Cy), 31.2 (s br., CH_{Cy}), 119.1 (q, 2C, ¹J_{CF} = 321.5 Hz, CF₃), 123.4 (d, 2C, ¹J_{CP} = 58.5 Hz, P-C_{Ph}), 125.0 (d, ¹J_{CP} = 67.1 Hz, P-C_{Naphth}), 127.0 (d, J_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Naphth}), 127.7 (s, CH_{Naphth}), 128.3 (s, CH_{Naphth}), 129.8 (d, 4C, J_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 131.9 (s br., CH_{Naphth}), 132.7 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{p-Ph}), 133.1 (d, J_{CP} = 10.4 Hz, C_{quat.}), 133.2 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{Naphth}), 133.6 (d, 4C, J_{CP} = 9.7 Hz, CH_{Ph}), 133.8 (d, J_{CP} = 14.6 Hz, CH_{Naphth}), 141.5 (br., B-C_{Naphth}), 145.6 (d, J_{CP} = 29.1 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 14.5.

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 4.4.

¹⁹F{¹H} NMR (283 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -77.9.

[Ph₂P-Naphth-BMes][NTf₂]⁺ ; **8^{Ph⁺}_{NTf₂}****Protocol**

In an NMR tube, dichloromethane (0.4 mL) was added on a neat mixture of **Ph₂P-Naphth-B(Mes)(Br)** **8**^{Ph} (40 mg, 8.83.10⁻² mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (34.2 mg, 8.83.10⁻² mmol, 1 eq.) at room temperature leading to the formation of a deep white precipitate in a bright yellow solution. The consumption of the starting material was total and the new cationic compound was the only species that could be detected in ³¹P{¹H} NMR analysis. After filtration the compound is obtained as a yellow oil.

Characterization

HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₃₁H₂₇BP⁺], [M]⁺, 440.1980; found, 440.1968, exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂NO₄S₂F₆⁻], 279.9173; found 279.9170.

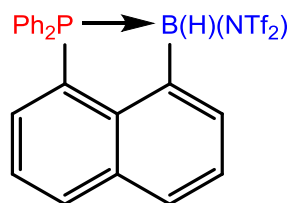
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 1.82 (s, 6H, CH_{3o-Mes}), 2.39 (s, 3H, CH_{3p-Mes}), 6.98 (s, 2H, H_{m-Mes}), 7.58 - 7.65 (m, 8H, H_{Ph}), 7.76 - 7.81 (m, 2H, H_{p-Ph}), 8.02 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, J_{HP} = 0.79 Hz, H_{Naphth}), 8.13 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, J_{HP} = 3.3 Hz, H_{Naphth}), 8.39 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, J_{HH} = 1.0 Hz, H_{Naphth}), 8.43 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, J_{HP} = 9.5 Hz, H_{Naphth}), 8.57 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, J_{HP} = 0.8 Hz, H_{Naphth}), 8.66 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, J_{HH} = 1.0 Hz, J_{HP} = 1.9 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 21.5 (s, CH_{3p-Mes}), 24.0 (s, 2C, CH_{3o-Mes}), 117.8 (d, 2C, ¹J_{CP} = 67.9 Hz, P-C_{Ph}), 120.3 (q, 2C, ¹J_{CF} = 321.8 Hz, C_{F3}), 121.4 (d, ¹J_{CP} = 77.8 Hz, P-C_{Naphth}), 129.2 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 1.0 Hz, CH_{m-Mes}), 129.4 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, CH_{Naphth}), 130.0 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Naphth}), 131.2 (d, 4C, J_{CP} = 12.4 Hz, CH_{Ph}), 131.5 (br., B-C_{Mes}), 133.3 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, C_{quat.}), 133.6 (d, 4C, J_{CP} = 10.3 Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Naphth}), 134.8 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Naphth}), 135.3 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz, CH_{p-Ph}), 139.0 (d br., C_{quat.}), 140.0 (s, CH_{Naphth}), 140.1 (d, 2C, ³J_{CP} = 3.7 Hz, C_{o-Mes}), 142.4, (d, J_{CP} = 13.4 Hz, CH_{Naphth}), 142.7 (d, ⁵J_{CP} = 2.3 Hz, C_{p-Mes}), 149.9 (d, J_{CP} = 25.8 Hz, C_{quat.}).

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 72.1.

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -7.9.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -79.4.

Ph₂P-Naphth-B(H)(NTf₂) ; 9**Protocol**

A NMR tube containing a solution of **[Ph₂P-Naphth-BMes][NTf₂]^{8Ph+}** (34.6 mg, 4.80.10⁻² mmol) in CD₂Cl₂ (0.3 mL) was pressurized with H₂ (3 bars) and the solution was heated for 3 hours at 80 °C leading to a colorless solution and a grey precipitate. The mixture of the expected compound and of C₉H₁₂ was fully characterized by NMR. Then the solution was filtered off and concentrated until dryness. The residue thus obtained was washed with pentane (3 mL) and the volatiles were removed under vacuum affording the expecting compound as a white powder with a yield of 62 % (still contained 27 mol% mesitylene).

Characterization

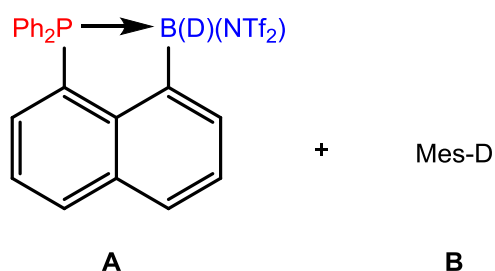
HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₁₇BP⁺], [M-NTf₂]⁺, 322.1197; found, 322.1194, exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂NO₄S₂F₆]⁻, 279.9173; found 279.9172.

¹H NMR (500 MHz, C₂DCl₂, 20 °C, δ): 4.72 (br., 1H, B-H), 7.47 - 7.52 (m, 2H, H_{Ph}), 7.54 - 7.59 (m, 3H, H_{Ph}), 7.63 - 7.71 (m, 4H, 3H_{Ph} and H_{Naphth}), 7.73 (ddd, 1H, J_{HP} = 2.9 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H_{Naphth}), 7.82 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.85 - 7.91 (m, 3H, H_{Naphth} and 2H_{Ph}), 8.01 (ddd, 1H, J_{HH} = 1.0 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, J_{HP} = 9.0 Hz, H_{Naphth}), 8.18 (ddd, 1H, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, J_{HP} = 1.3 Hz, H_{Naphth}).

¹³C {¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 120.2 (q, 2C, ¹J_{CF} = 322.1 Hz, CF₃), 123.0 (d, ¹J_{CP} = 59.7 Hz, P-C_{Naphth}), 126.4 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH_{Naphth}), 126.8 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, CH_{Naphth}), 126.8 (d, ¹J_{CP} = 68.4 Hz, P-C_{Ph}), 127.0 (d, ¹J_{CP} = 63.6 Hz, P-C_{Ph}), 128.6 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Naphth}), 129.6 (d, 2C, J_{CP} = 11.4 Hz, CH_{Ph}), 129.9 (d, 2C, J_{CP} = 10.9 Hz, CH_{Ph}), 130.9 (d br., J_{CP} = 16.0 Hz, CH_{Naphth}), 130.9 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, CH_{Naphth}), 132.8 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Naphth}), 132.8 (d br., 2C, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{p-Ph}), 133.1 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, C_{quat.}), 133.6 (d, 2C, J_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, 2C, J_{CP} = 10.2 Hz, CH_{Ph}), 144.1 (d, J_{CP} = 29.0 Hz, C_{quat.}) the quaternary carbon in alpha position at boron is not observed.

¹¹B {¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ) = -6.4.

³¹P {¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 4.7.

Ph₂P-Naphth-B(D)(NTf₂) ; 9-D**Protocol**

A NMR tube containing a solution of **[Ph₂P-Naphth-BMes][NTf₂]^{Ph+} 8** (34.6 mg, 4.80.10⁻² mmol) in CD₂Cl₂ (0.3 mL) was pressurized with 3 bar of D₂ and the solution was heated for 3 h at 80 °C leading to a colorless solution and a grey precipitate. The mixture of the expected compound and of C₉H₁₁D was fully characterized by NMR.

Characterization**A**

¹H NMR (500 MHz, C₂DCl₂, 20 °C, δ): 7.47 - 7.51 (m, 2H, H_{Ph}), 7.54 - 7.59 (m, 3H, H_{Ph}), 7.63 - 7.71 (m, 4H, 3H_{Ph} and H_{Naphth}), 7.73 (ddd, 1H, J_{HP} = 2.9 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H_{Naphth}), 7.82 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.85 - 7.91 (m, 3H, H_{Naphth} and 2H_{Ph}), 8.01 (ddd, 1H, J_{HH} = 1.0 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, J_{HP} = 8.7 Hz, H_{Naphth}), 8.17 (ddd, 1H, J_{HH} = 1.0 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, J_{HP} = 1.6 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 122.9 (d, ¹J_{CP} = 59.6 Hz, P-C_{Naphth}), 126.4 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH_{Naphth}), 126.7 (d, ¹J_{CP} = 68.4 Hz, P-C_{Ph}), 126.7 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, CH_{Naphth}), 126.9 (d, ¹J_{CP} = 63.2 Hz, P-C_{Ph}), 128.6 (d, J_{CP} = 3.2 Hz, CH_{Naphth}), 129.6 (d, 2C, J_{CP} = 11.5 Hz, CH_{Ph}), 129.8 (d, 2C, J_{CP} = 10.9 Hz, CH_{Ph}), 130.8 (d br., J_{CP} = 15.6 Hz, CH_{Naphth}), 130.9 (d, J_{CP} = 1.1 Hz, CH_{Naphth}), 132.7 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Naphth}), 132.8 (d br., 2C, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, CH_{p-Ph}), 133.0 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, C_{quat.}), 133.6 (d, 2C, J_{CP} = 9.1 Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, 2C, J_{CP} = 10.2 Hz, CH_{Ph}), 143.7 (br, C_{quat.}), 144.1 (d, J_{CP} = 29.0 Hz, C_{quat.}).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 4.8.

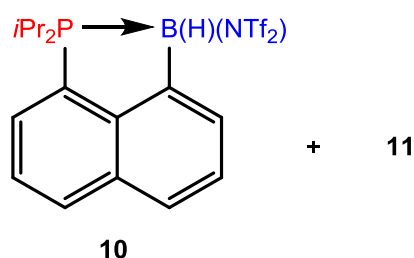
²H NMR (77 MHz, CH₂Cl₂, 20 °C, δ): 4.78 (br., 1D, B-D).

B

¹H NMR (500 MHz, C₂DCl₂, 20 °C, δ): 2.28 (m, 9H, CH_{3Mes}), 6.81 (m, 2H, H_{Mes}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 21.3 (s, CH_{3Mes}), 21.3 (s, 2C, CH_{3Mes}), 126.9 (t111, ¹J_{CD} = 23.7 Hz, CD_{Mes}), 127.2 (s, 2C, CH_{Mes}), 138.0 (s, C_{quat.Mes}), 138.1 (s, 2C, C_{quat.Mes}).

²H NMR (77 MHz, CH₂Cl₂, 20 °C, δ): 6.85 (s, 1D, CD_{m-Mes}).

***i*Pr₂P-Naphth-B(H)(NTf₂) ; 10****Protocol**

A NMR tube containing a solution of [*i*Pr₂P-Naphth-BMes][NTf₂]⁺ **8**⁺ (216 mg, 0.331 mmol) in CD₂Cl₂ (0.3 mL) was pressurized with H₂ (3 bars) and the solution was heated for 2 days at 80 °C leading to a colorless solution and a grey precipitate. The mixture compound of compound **10** and **11** (2.5 / 1) was crystallized twice from a saturated solution of dichloromethane at room temperature (yield = 10 %).

Characterization**10**

¹H NMR (500 MHz, C₂DCl₂, 20 °C, δ): 0.85 (dd, ³J_{HP} = 14.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH_{3*i*Pr}), 1.24 (dd, ³J_{HP} = 16.0 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH_{3*i*Pr}), 1.59 (dd, ³J_{HP} = 16.7 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH_{3*i*Pr}), 1.67 (dd, ³J_{HP} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH_{3*i*Pr}), 2.55 (dsept, ³J_{HP} = 12.2 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H, CH_{*i*Pr}), 3.04 (dsept, ³J_{HP} = 10.6 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, CH_{*i*Pr}), 4.15 (br., 1H, B-H), 7.57 - 7.63 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.74 (d br., 1H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, H_{Naphth}), 7.81 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H_{Naphth}), 7.83 (ddd, 1H, J_{HP} = 7.1 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, J_{HH} = 0.8 Hz, H_{Naphth}), 8.06 (d br., 1H, J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Naphth}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 17.6 (s, 2C, CH_{3*i*Pr}), 18.7 (d, ²J_{CP} = 3.6 Hz, CH_{3*i*Pr}), 19.1 (s, CH_{3*i*Pr}), 23.9 (d, ¹J_{CP} = 31.1 Hz, CH_{*i*Pr}), 119.8 (q, 2C, ¹J_{CF} = 325.2 Hz, CF₃), 126.1 (d, J_{CP} = 8.9 Hz, CH_{Naphth}), 126.3 (s, CH_{Naphth}), 127.3 (d, ¹J_{CP} = 59.4 Hz, P-C_{Naphth}), 128.1 (s, CH_{Naphth}), 129.3 (s, CH_{Naphth}), 130.6 (d, J_{CP} = 14.5 Hz, CH_{Naphth}), 131.9 (s, CH_{Naphth}), 132.5 (d, J_{CP} = 9.2 Hz, C_{quat.}), 144.4 (d, J_{CP} = 23.1 Hz, C_{quat.}), the quaternary carbon in alpha position at boron is not observed.

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): = -8.4.

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 17.2.

¹⁹F{¹H} NMR (283 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -78.2.

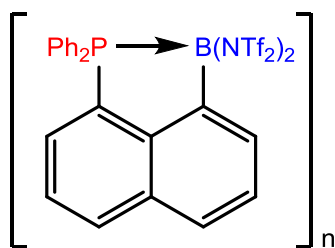
11

¹H NMR (500 MHz, C₂DCl₂, 20 °C, δ): 0.99 – 1.14 (m, 6H, CH_{3*i*Pr}), 1.30 – 1.43 (m, 6H, CH_{3*i*Pr}), 2.77 (m, 2H, CH_{*i*Pr}), 4.57 (br., 1H, B-H), 7.63 – 7.68 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.77 (dd, 1H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, J_{HP} = 7.6 Hz, H_{Naphth}), 7.87 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Naphth}), 8.12 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H_{Naphth}), one naphthyl proton was not observed.

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): = -1.2.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C, δ): 20.6.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (283 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C, δ): -78.2.

Ph₂P-Naphth-B(NTf₂)₂ ; 12**Protocol**

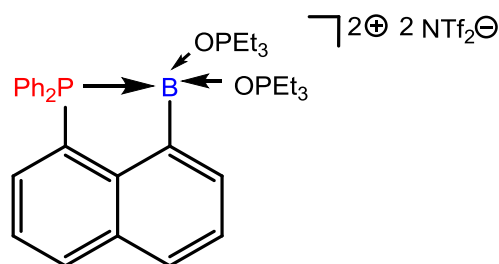
Acid bis(trifluoromethanesulfonyl)imidic (51.2 mg, 0.182 mmol, 0.95 eq.) was added on a solution of **[Ph₂P-Naphth-BMes][NTf₂]** (138.5 mg, 0.192 mmol) in dichloromethane (1.5 mL) at room temperature and the resulting yellow solution was heated at 70 °C for 2 days. Then the solution was concentrated to dryness and the colorless oil thus obtained was washed with pentane (3 times 1 mL). After removal of the volatiles under vacuum, the expected compound was obtained as a colorless oil with a yield of 56 %.

Characterization

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 7.46 - 7.54 (m, 2H, H_{arom.}), 7.56 - 7.62 (m, 2H, H_{arom.}), 7.62 - 7.68 (m, 2H, H_{arom.}), 7.68 - 7.79 (m, 3H, H_{arom.}), 7.79 - 7.86 (m, 1H, H_{arom.}), 7.86 - 7.93 (m, 2H, H_{arom.}), 7.94 - 7.99 (m, 1H, H_{arom.}), 8.17 - 8.25 (m, 2H, H_{arom.}), 8.34 (m, 1H, H_{arom.}).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -3.3.

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): = 9.3.

[Ph₂P-Naphth-B(OPe_t)₂][(NTf₂)₂] ; 13**Protocol**

Triethylphosphine oxide (36.3 mg, 0.271 mmol, 2.5 eq.) was added on a solution of **Ph₂P-Naphth-B(NTf₂)₂ 12** (95.6 mg, 0.108 mmol) in dichloromethane (2 mL) at room temperature under stirring. The product was precipitated as a colorless oil from the reaction mixture by adding pentane and the mother liquor was removed via syringe. The oil was dried under vacuum giving the expected compound in 86 % yield.

Characterization

HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₃₄H₄₆BO₂P₃]²⁺, [M²⁺/2], 294.6420; found, 294.6424.

¹H NMR (500 MHz, C₂DCl₂, 20 °C, δ): 0.87 (dt, 18H, ³J_{HP} = 19.5 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, CH₃), 1.79 (m, 12H, CH₂), 7.63 – 7.71 (m, 8H, H_{Ph}), 7.73 - 7.79 (m, 2H, H_{Ph}), 7.90 – 8.00 (m, 3H, H_{Naphth}), 8.17 – 8.27 (m, 2H, H_{Naphth}), 8.42 (d br., 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H_{Naphth}).

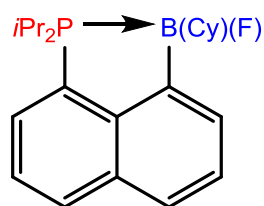
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 15.3 (d, 6C, ²J_{CP} = 4.8 Hz CH₃), 17.8 (d, 6C, ¹J_{CP} = 62.2 Hz CH₂), 120.4 (q, 4C, ¹J_{CF} = 321.9 Hz, CF₃), 120.9 (d, 2C, ¹J_{CP} = 69.2 Hz, P-C_{Ph}), 121.0 (d, ¹J_{CP} = 59.1 Hz, P-C_{Naphth}), 128.6 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, CH_{Naphth}), 129.4 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Naphth}), 130.6 (d, J_{CP} = 1.6 Hz, CH_{Naphth}), 130.8 (d, J_{CP} = 11.8 Hz, CH_{Naphth}), 130.9 (d, 4C, J_{CP} = 11.2 Hz, CH_{Ph}), 133.3 (d, 4C, J_{CP} = 9.5 Hz, CH_{Ph}), 133.4 (d, J_{CP} = 8.7 Hz, C_{quat.}), 134.2 (s, J_{CP} = 11.5 Hz, CH_{Naphth}), 134.4 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{ρ-Ph}), 134.8 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Naphth}), 138.5 (br., B-C), 144.1 (d, J_{CP} = 24.3 Hz, C_{quat.}).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -8.7 (br., Ph₂P), 90.8 (d, ³J_{PP} = 14.5 Hz, OPe_t).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): = 8.6.

¹⁹F{¹H} NMR (283 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -78.9.

***i*Pr₂P-Naphth-B(Cy)(F) ; 7_F**



Protocol

***i*Pr₂P-Naphth-B(Cy)(Br) 7** (30 mg, $7.67 \cdot 10^{-2}$ mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (29.8 mg, $7.67 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 eq.) were weighted together in a shlenk tube and dichloromethane (2 mL) was added under stirring at room temperature giving a yellow solution and a grey precipitate. After 5 minutes of stirring at this temperature, the volatiles were removed under vacuum and potassium fluoride (4.5 mg, $7.67 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 eq.) was added to the reaction mixture. Then ether (2 mL) was added and the resulting yellow suspension was stirred for 10 h at room temperature. The colorless supernatant was then filtered via canula and concentrated until dryness giving the expected compound as a white powder.

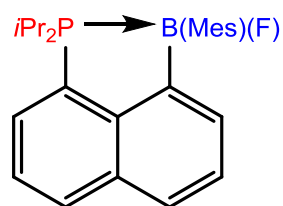
Characterization

HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₃₂BPF]⁺, [M+H]⁺, 357.2319; found, 317.2315.

³¹P{¹H} NMR (122 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 9.7 (d, ²J_{PF} = 109.8 Hz).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 12.5.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -187.4 (br. m).

***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)(F) ; 8_F****Protocol**

***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)(Br) 8** (87.6 mg, 0.19 mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (70.9 mg, 0.18 mmol, 0.95 eq.) were weighted together in a shlenk tube and dichloromethane (2 mL) was added under stirring at room temperature giving a yellow solution and a grey precipitate. After 5 minutes of stirring at this temperature, the volatiles were removed under vacuum and potassium fluoride (10.5 mg, 0.18 mmol, 0.95 eq.) was added to the reaction mixture. Then ether (2 mL) was added and the resulting yellow suspension was stirred for 10 h at room temperature. The greenish supernatant was then filtered and the solution was concentrated until saturation. The expected compound was thus obtained as an NMR clean white solid from a saturated solution in a mixture toluene / heptane at -60 °C with a yield of 18 %.

Characterization

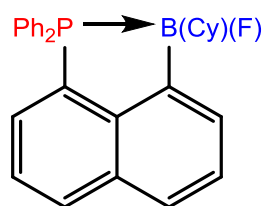
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 0.77 (dd, 3H, ³J_{HP} = 15.1 Hz, J_{HH} = 7.2 Hz, CH_{3*i*Pr}), 1.00 - 1.21 (m, 12H, 3CH_{3*i*Pr}, CH_{3Mes}), 2.19 (d, 3H, J_{HP} = 2.0 Hz, CH_{3Mes}), 2.48 - 2.69 (m, 2H, CH_{*i*Pr}), 2.64 (d, 3H, J_{HF} = 6.9 Hz, CH_{3Mes}), 6.48 (s, 1H, CH_{*m*-Mes}), 6.84 (s, 1H, CH_{*m*-Mes}), 7.53 - 7.61 (m, 2H, CH_{Naphth}), 7.63 - 7.67 (m, 1H, CH_{Naphth}), 7.69 (pseudo-dt, 1H, J_{HP} = 7.0 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, CH_{Naphth}), 7.77 - 7.82 (m, 1H, CH_{Naphth}), 8.05 (pseudo-dt, 1H, J_{HP} = 1.3 Hz, J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, CH_{Naphth}).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 9.6.

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 7.6 (d, ²J_{PF} = 100.3 Hz).

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -174.4 (br. m).

Ph₂P-Naphth-B(Cy)(F); 7^{Ph}_F



Protocol

Ph₂P-Naphth-B(Cy)(Br) 7^{Ph} (37.2 mg, 7.67.10⁻² mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (29.8 mg, 7.67.10⁻² mmol, 1 eq.) were weighted together in a shlenk tube and dichloromethane (2 mL) was added under stirring at room temperature giving a yellow solution and a grey precipitate. After 5 minutes of stirring at this temperature, the volatiles were removed under vacuum and potassium fluoride (4.5 mg, 7.67.10⁻² mmol, 1 eq.) was added to the reaction mixture. Then ether (2 mL) was added and the resulting yellow suspension was stirred for 10 h at room temperature. The colorless supernatant was then filtered via canula and concentrated until dryness giving the expected compound as a white powder.

Characterization

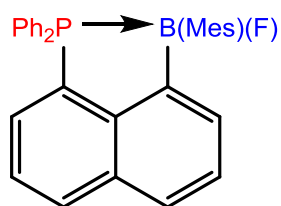
HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₈H₂₇BPF+H]⁺, 425.2006; found, 425.2014.

³¹P{¹H} NMR (122 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -5.7 (d, ²J_{PF} = 106.2 Hz).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 15.5.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -184.1 (br. m).

Ph₂P-Naphth-B(Mes)(F); 8^{Ph}_F



Protocol

Ph₂P-Naphth-B(Mes)(Br) 8^{Ph} (40 mg, 7.67.10⁻² mmol) and silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (29.8 mg, 7.67.10⁻² mmol, 1 eq.) were weighted together in a shlenk tube and dichloromethane (2 mL) was added under stirring at room temperature giving a yellow solution and a grey precipitate. After 5 minutes of stirring at this temperature, the volatiles were removed under vacuum and potassium fluoride (4.5 mg, 7.67.10⁻² mmol, 1 eq.) was added to the reaction mixture. Then ether (2 mL) was added and the resulting yellow suspension was stirred for 10 h at room temperature. The colorless supernatant was then filtered via canula and concentrated until dryness giving the expected compound as a white powder.

Characterization

HRMS (CI, CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₃₁H₂₇BPF+H]⁺, 461.2006; found, 461.2007.

³¹P{¹H} NMR (122 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): -8.6 (d, ²J_{PF} = 107.2 Hz).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 12.7.

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, 20 °C, δ): -167.9 (br. m).

Cl₂BNiPr₂

Protocol ^[43]

Diisopropylamine (12.61 mL, 9.11 g, 0.9 eq.) in solution in dichloromethane (23 mL) was added dropwise to a solution of boron trichloride (0.1 mol) in dichloromethane (100 mL) at -78 °C. The resulting solution was further stirred for an additional 3 h at this temperature and then allowed to warm up to room temperature. The volatiles were then removed under vacuum and the residue was dissolved in benzene (24 mL). Triethylamine (14.51 mL, 10.52 g, 1.04 eq.) was then added over 2 h at room temperature yielding a clear yellow solution and a white precipitate. The supernatant was filtered and the solid was washed with pentane. The organic layer was then concentrated to dryness and the resulting solid was distilled under vacuum to yield the expected compound as a colorless liquid in 47 % yield.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 1.20 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.81 Hz, CH_{3iPr}), 1.26 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.81 Hz, CH_{3iPr}), 3.46 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.81 Hz, CH_{iPr}), 3.93 (br.s, 1H, CH_{iPr}).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 30.3.

Br₂BCy

Protocol (From a modified procedure)^[46]

To a mixture of neat boron tribromide (5 g, 20.0 mmol) and cyclohexene (2.02 mL, 20.0 mmol, 1 eq.) was added dropwise a solution of chlorodimethylsilane (2.22 mL, 20.0 mmol, 1 eq.) in solution in pentane (10 mL) at -78 °C. The solution was then allowed to warm up slowly to room temperature and left to stir for 9 h at room temperature giving a colorless solution. The volatiles were removed at room temperature under vacuum and the expected dihalogenoborane was obtained as a colorless oil after vacuum distillation with a yield of 63 %.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 1.15 – 2.01 (m, 11H, CH_{Cy}, CH_{2Cy}).

¹³C{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 26.3 (s, CH₂(δ)), 26.9 (s, CH₂(β or γ)), 29.3 (s, CH₂(β or γ)), 43.7 (br.s, CH(α)).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃) δ = 66.3.

Br₂BMes

Protocol

Preparation of [CuMes]₅.toluene (from a modified procedure)^[45]

Mesityl bromide (9.62 mL, 60.4 mmol) was added slowly to a slight excess of magnesium (1.52 g, 1.04 eq.) in suspension in 110 mL of THF at room temperature and the resulting reaction mixture was then stirred at room temperature for an additional 12 h. Then the resulting black mixture was filtered

over a filter frit and added dropwise to neat purified CuCl (6.20 g, 1.07 eq.) at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction solution was then slowly allowed to warm to room temperature yielding a yellow solution and a white precipitate. Dioxane (42 mL) was then added and the stirring was continued for 2 h. The solution was then filtered over a filter frit and the solvent was slowly evaporated to dryness. The residue was extracted with 50 mL of toluene, filtered over filter frit and concentrated to saturation. Crystals of $[\text{CuMes}]_5\cdot\text{toluene}$ were obtained at room temperature from a saturated solution in toluene with a yield of 60 %.

Addition of the copper reagent to boron tribromide ^[70]

BBr_3 (3.63 mL, 38.3 mmol, 1.05 eq.) in solution in toluene (18.3 mL) was added dropwise to a suspension of $[\text{CuMes}]_5\cdot\text{toluene}$ in toluene (91.3 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, the reaction mixture turned immediately red. After 2 h at this temperature, the reaction mixture was allowed to warm up slowly to room temperature giving a colorless solution and a white precipitate. After filtration of the insoluble materials all volatile compounds were removed under vacuum. The crude product was purified by distillation under reduced pressure affording the expected dibromomesitylborane as a colorless oil with a overall yield of 63 % (38 % regarding to mesitylene bromide).

Characterization

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ): 2.27 – 2.35 (m, 9H, $\text{CH}_{3p\text{-Mes}}$, $\text{CH}_{3o\text{-Mes}}$), 6.83 (s, 2H, CH_{Mes}).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ): 63.0.

COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations were carried out with the Gaussian 09 program^[71] at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91^[72,73] B3PW91 is Becke's 3 parameters functional, with the nonlocal correlation provided by the Perdew 91 expression. All the atoms have been described with a 6-31G(d,p) double- ζ basis set.^[74] Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the extrema (minima or transition state) was verified with analytical frequency calculations. All total energies and Gibbs free energies have been zero-point energy (ZPE) and temperature corrected using unscaled density functional frequencies. Electronic structure of the different complexes was studied using natural bond orbital analysis (NBO-5 program).^[75-78] The NBO orbital (σ BP) obtained from first-order NBO analysis was plotted by using the molecular graphic program NBOView 1.1.^[79] The electron density of the optimized structures was subjected to an atoms in molecules analysis (QTAIM analysis)^[80,81] using AIMAll software.^[82]

CHAPITRE II

**Coordination d'un phosphine-alane
aux métaux chlorures**

CONTEXTE

A. Objectif du travail

La réactivité des ligands ambiphiles combinant un site donneur et un site accepteur d'électrons vis-à-vis de complexes de métaux de transition a déjà permis de mettre en évidence des modes de coordination très originaux, inusuels en version non supportée. En effet, l'assistance chélate de la base de Lewis permet de rapprocher l'acide de Lewis de la sphère de coordination du métal de transition et favorise ainsi les interactions de faibles énergies.^[1]

Cette stratégie a été précédemment utilisée dans le groupe et a permis, entre autres, d'isoler le premier complexe d'or comportant un ligand de type Z (ligand formellement σ -accepteur vis-à-vis du métal de transition, cf. Ch. III). Le complexe fut préparé par simple coordination d'un phosphine-borane à un fragment d'or(I).^[2] Ici, l'assistance du bras phosphine, additionnée à la grande électrophilie du fragment borafluorène (formellement anti-aromatique) permet l'établissement d'une interaction donneur-accepteur entre l'atome d'or et le bore.

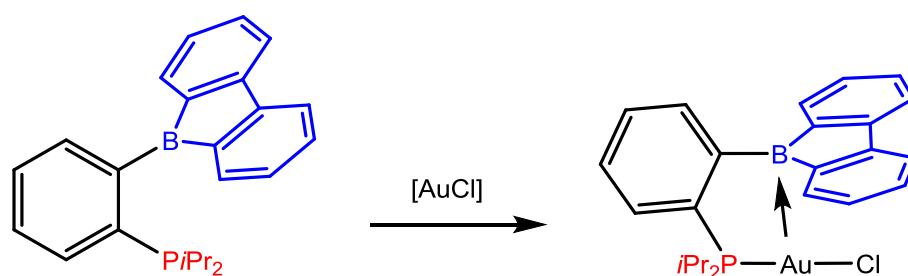


Figure 1. Synthèse d'un complexe phosphine-borane de l'or(I) contenant un ligand de type Z

Si les phosphine-boranes ont été beaucoup étudiés en chimie de coordination, les difficultés synthétiques d'accès à leurs analogues lourds, les phosphines-alanes, ainsi que la grande réactivité des liaisons Al-C peuvent expliquer le peu d'études décrites sur leur chimie de coordination dans la littérature. C'est dans ce contexte que notre groupe s'est intéressé à l'étude en coordination d'un ligand monophosphine-alane. Ce travail a été effectué suivant une collaboration triangulaire avec les équipes du professeur Werner Uhl à Münster, spécialiste de la chimie de l'aluminium, et celle du docteur Chris Slootweg à Amsterdam, spécialiste des calculs DFT et de la chimie du phosphore. Ce travail a donc été réalisé dans le but d'apporter une meilleure compréhension du comportement de l'aluminium dans la sphère de coordination d'un métal de transition et de façon à rationaliser au mieux les résultats selon une approche mêlant étroitement théorie et expérience.

Mais, avant d'entrer dans le détail des résultats obtenus, nous commencerons par replacer ce travail dans son contexte en dressant une liste non exhaustive des résultats précédemment décrits dans la littérature sur la chimie de coordination des ligands ambiphiles. S'en suivra une description du ligand auquel nous nous sommes intéressés et de sa réactivité en tant que paire de Lewis frustrée.

B. Quel mode de coordination pour quel modèle

Schématiquement, un ligand ambiphile peut se coordiner à un métal de transition selon quatre modes différents suivant que l'acide de Lewis reste pendant (I), interagit avec un ligand X sur le MT (II), ionise le métal de transition par abstraction d'un co-ligand (III), ou bien interagit avec le métal de transition lui-même (IV). Le fait qu'un ligand ambiphile se comporte selon l'un ou l'autre de ces modèles dépend fortement de la nature de l'acide de Lewis ainsi que de la nature du métal de transition et de sa sphère de coordination (c'est-à-dire l'ensemble des co-ligands).

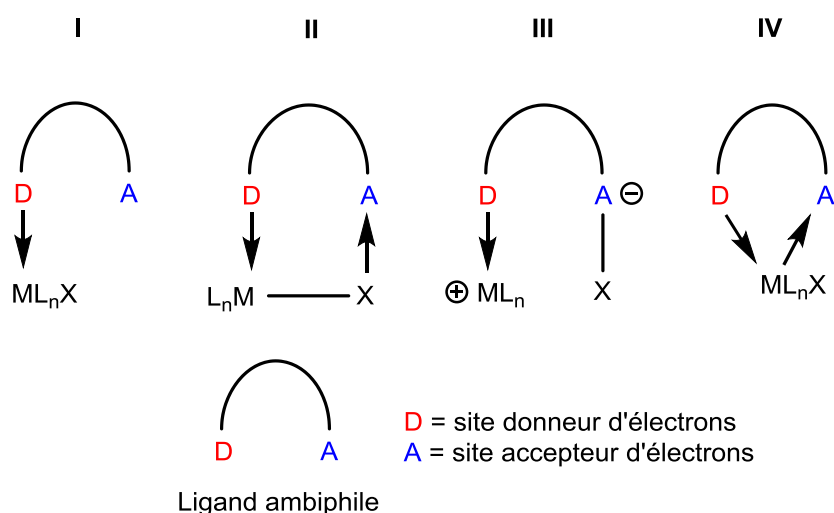


Figure 2. Modes de coordination des ligands ambiphiles

Les trois premiers modes de coordinations seront traités dans ce chapitre tandis que le dernier constituera l'objet du quatrième chapitre de ce manuscrit.

1. Acide de Lewis pendant (I)

L'exemple historique de coordination d'un ligand ambiphile sur un métal de transition fut celui de H. Kagan en 1993 qui utilisa un complexe diphosphine-borane du rhodium pour la catalyse organométallique.^[3] Le ligand BoraDIOP, dérivé de la DIOP, comportait un fragment arylboronate pendant, supposé servir de site d'encrage pour des substrats insaturés comportant eux aussi un site basique au sens de Lewis (amide, ester).

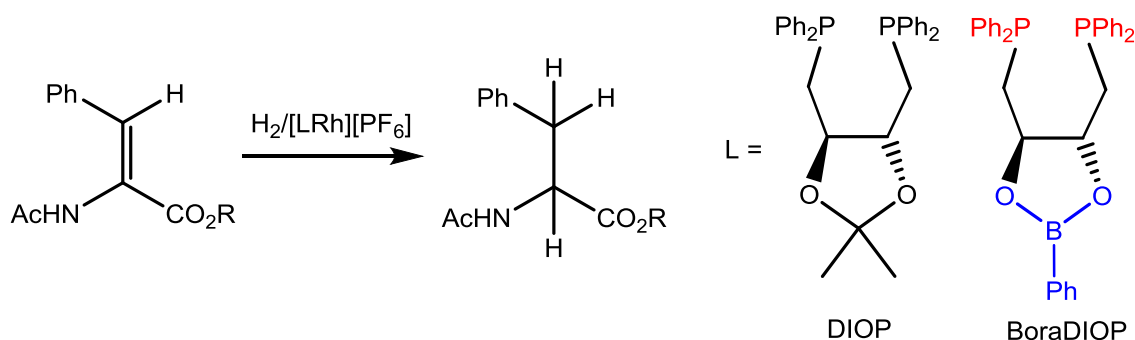


Figure 3. Réaction d'hydrogénation catalytique au rhodium

Le complexe [BoraDIOP-Rh] s'avéra globalement beaucoup moins actif en hydrogénation que le complexe [DIOP-Rh] tout en conduisant à des énantiosélectivités similaires. La même année, suite à des mesures de constantes d'associations avec l'hexylamine (suivi par RMN ^1H), E. Jacobsen donna une première preuve de l'existence de l'activation bifonctionnelle du substrat postulée par Kagan.^[4]

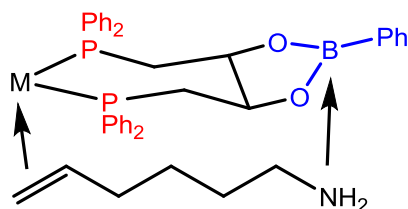


Figure 4. Adduit avec l'hexylamine mis en évidence par Jacobsen

Malheureusement, la faible efficacité du ligand boré en catalyse excluait un quelconque effet coopératif de la formation de l'adduit de Lewis sur le processus catalytique.

2. Interaction avec un co-ligand (II)

Une fois dans la sphère de coordination d'un métal de transition, l'acide de Lewis a la possibilité d'interagir plus ou moins fortement avec un co-ligand X. La force de ce type d'interaction est très dépendante de facteurs électroniques et stériques inhérents à la nature de l'acide de Lewis et du fragment métallique.

Mis à part de rares exemples,^[5,6] la coordination d'un phosphine-borane à un complexe de métal de transition ne conduit pas à l'abstraction complète du co-ligand. En fait, il s'agit dans la plupart des cas d'une interaction donneur-accepteur entre le co-ligand et l'atome de bore. Cette interaction conduit ainsi à la formation d'un métallacycle dont le nombre de chaînons dépend de l'espaceur liant l'atome de phosphore et l'atome de bore au sein du ligand ambiphile.

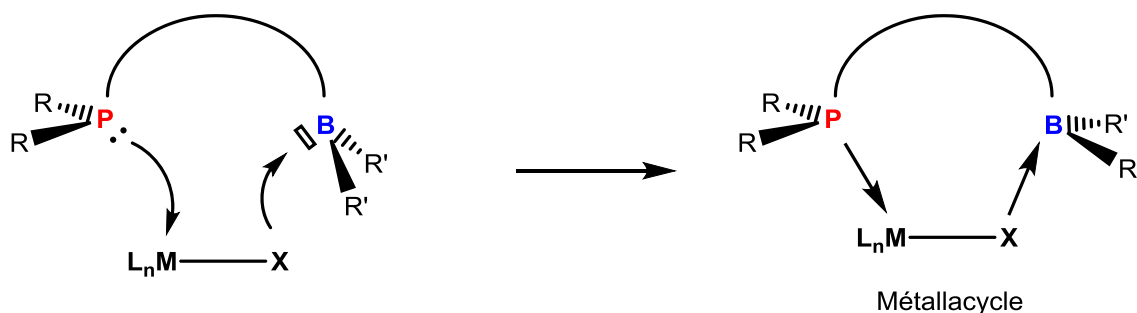
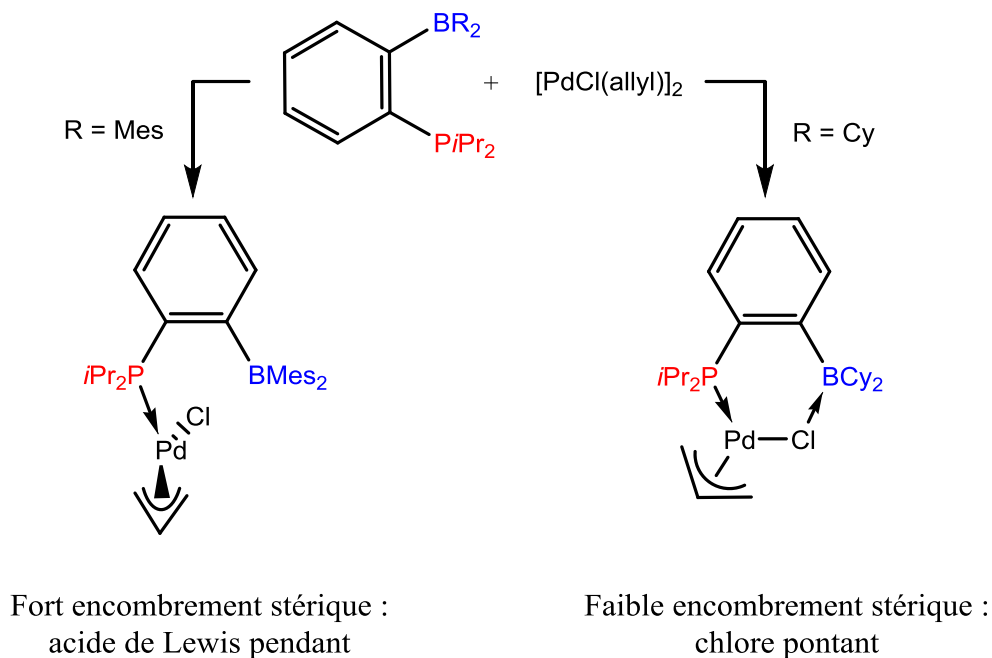


Figure 5. Formation d'un métallacycle par coordination de type II

Cette interaction est due à la présence de paires libres sur le co-ligand (cas des halogénures métalliques), ou bien du fait de la forte polarisation de la liaison M-X (cas des hydrures métalliques par exemple).^[7] L'établissement de cette interaction dépend d'un contrôle fin de l'environnement stérique de l'acide de Lewis. Une étude du groupe visant à étudier la coordination d'un ligand monophosphine-borane sur les fragments métalliques d⁸ a montré qu'une simple augmentation de cet encombrement stérique empêche la mise en place de l'interaction dans le cas d'un co-ligand comme le chlore.^[8]


Figure 6. Complexes de palladium présentant ou non une interaction Cl→B

De plus, pour un groupement borane donné, la force de cette interaction dépend fortement de l'environnement électronique du métal de transition. En effet, par simple réactions d'échange de ligands à partir du complexe ponté, deux autres composés furent préparés de façon à étudier l'influence des co-ligands sur l'interaction Cl→B. Il s'agit ici de considérations plus électroniques que stériques.

	"[Pd(Cl)] ₂ "	"Pd(allyl)"	"Pd(Cl)(PPh ₃)"
d(M-Cl) (Å)	2.263(2)	2.352(1)	2.280(1)
d(Cl-B) (Å)	2.334(7)	2.165(2)	2.109(4)
ΣB _α (°)	353.7	349.1	343.5

Tableau 1. Principaux descripteurs géométriques de la force de l'interaction Cl→B

Dans le complexe « $[\text{Pd}(\text{Cl})]_2$ », l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ est nettement affaiblie, comme indiqué par l'élongation de la liaison $\text{Cl}-\text{B}$ et la plus faible pyramidalisation de l'atome de bore. De plus, la liaison entre le palladium et le chlorure pontant est plus courte, indiquant que le chlorure « délaisse partiellement le bore pour renforcer sa liaison avec le métal de transition ».

A l'inverse, dans le complexe « $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)$ », l'introduction d'une triphénylphosphine plus basique, conduit au renforcement de l'interaction en comparaison du complexe « $\text{Pd}(\text{allyl})$ ». La longueur de la liaison $\text{Cl}-\text{B}$ diminue et la pyramidalisation de l'atome de bore augmente. Curieusement, le renforcement de l'interaction ne s'accompagne pas ici de l'affaiblissement de la liaison $\text{Pd}-\text{Cl}$ puisque elle est aussi courte que dans le dimère.

Les calculs théoriques sur des complexes modèles de « $\text{Pd}(\text{allyl})$ » et « $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)$ » (groupements méthyles à la place de groupements isopropyles) confirmèrent l'existence d'une interaction entre le chlore et le bore. Pour le complexe « $\text{Pd}(\text{allyl})$ », le lien qui unit les deux atomes est une liaison très polarisée (20.1 % ; B / 79.9 % ; Cl) trouvée au premier ordre de perturbation tandis que dans le complexe « $\text{Pd}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)$ », il s'agit d'une interaction donneur-accepteur forte (108 kcal/mol) trouvée au second ordre de perturbation. Pour ces deux complexes, les formes ouvertes (dans lesquels le fragment acide de Lewis est pendant) sont des minima locaux très proches en énergie des formes pontées (3-5 kcal/mol). Ainsi, les formes ouvertes et fermées peuvent coexister en solution.

3. Ionisation du métal de transition par abstraction d'un co-ligand (III)

Du fait de l'acidité intrinsèque supérieure de l'aluminium par rapport au bore, ce dernier agit préférentiellement comme un agent de cationisation vis-à-vis des complexes de métaux de transition. Ce comportement est d'ailleurs mis à profit lors de l'utilisation d'activateurs à base d'aluminium comme co-catalyseurs de polymérisation des oléfines.

Moléculaires ($\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$, $n = 1$ à 3) ou oligomériques (alkyle aluminoxanes), il a été observé qu'ils sont des additifs nécessaires à l'activité des complexes d⁰ du groupe IV^[9] car ils augmentent l'électrophilie du métal de transition et libèrent un site de coordination par ionisation d'une liaison $\text{M}-\text{X}$.

Ce mode d'action fut mis en avant dans le cas des complexes de titane dès la fin des années 1950 par les groupes de Breslow et Newburg,^[10] puis confirmé spectroscopiquement par les groupes de Natta et Pino, Long et Chien au début des années 1960.^[11]

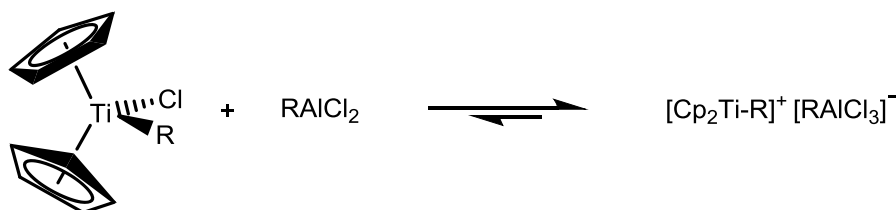


Figure 7. Activation d'un complexe de Ti(IV) par un dichloroalane

Les ligands phosphine-alanes s'imposent ainsi comme des ligands de choix pour l'étude de l'ionisation des liaisons $\text{M}-\text{X}$ et la génération d'espèces cationiques hautement réactives. On peut en effet penser que l'utilisation d'un complexe moléculaire bien défini comportant déjà l'agent d'activation dans sa sphère de coordination permettrait un suivi plus aisé de ces processus ainsi qu'une réactivité plus sélective.

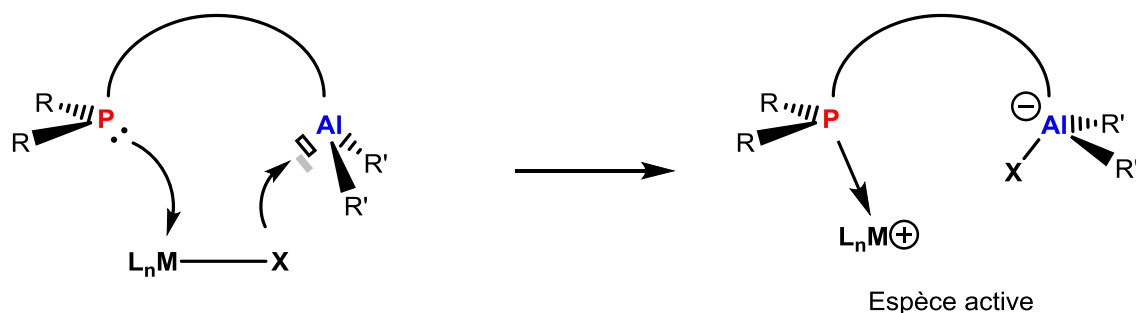


Figure 8. Formation d'un zwitterion par une coordination de type III

a) Cas d'un ligand monophosphine-alane

Cette approche fut utilisée par D. Zargarian et F. Fontaine dont les travaux pionniers dans ce domaine représentent une contribution importante à la compréhension de la chimie des ligands monophosphine-alanes.^[12-14]

Le groupe de Fontaine publia en 2007 une étude traitant de la coordination d'un ligand monophosphine-alane sur un fragment $[\text{Rh}(\text{CH}_3)_2\text{Cp}^*]$ et mit ainsi en évidence l'activation intramoléculaire réversible d'une liaison Rh-Me. Le complexe phosphine-alane du rhodium fut obtenu par traitement d'une solution de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_3)_2\text{DMSO}]$ par un demi équivalent de dimère $[\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2]_2$. Le déplacement du DMSO s'accompagne alors de sa migration sur l'atome d'aluminium.

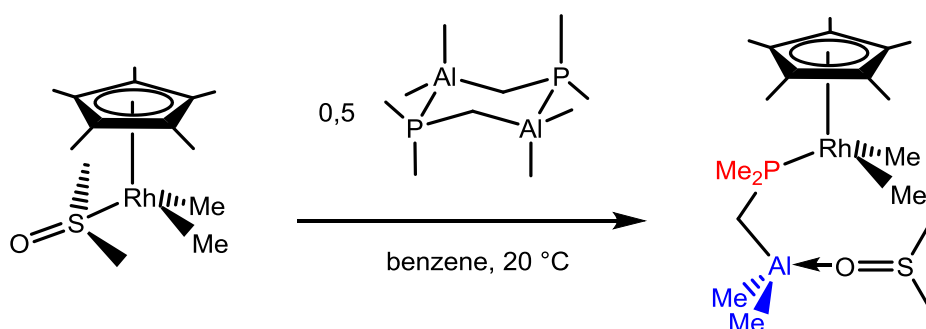


Figure 9. Coordination du monophosphine-alane au complexe de Rh(III)

Ce nouveau complexe de rhodium fût ensuite mis en présence d'un équivalent de triméthylaluminium (pour déplacer le DMSO). Un équilibre « acido-basique de Lewis » rapide en solution s'établit.

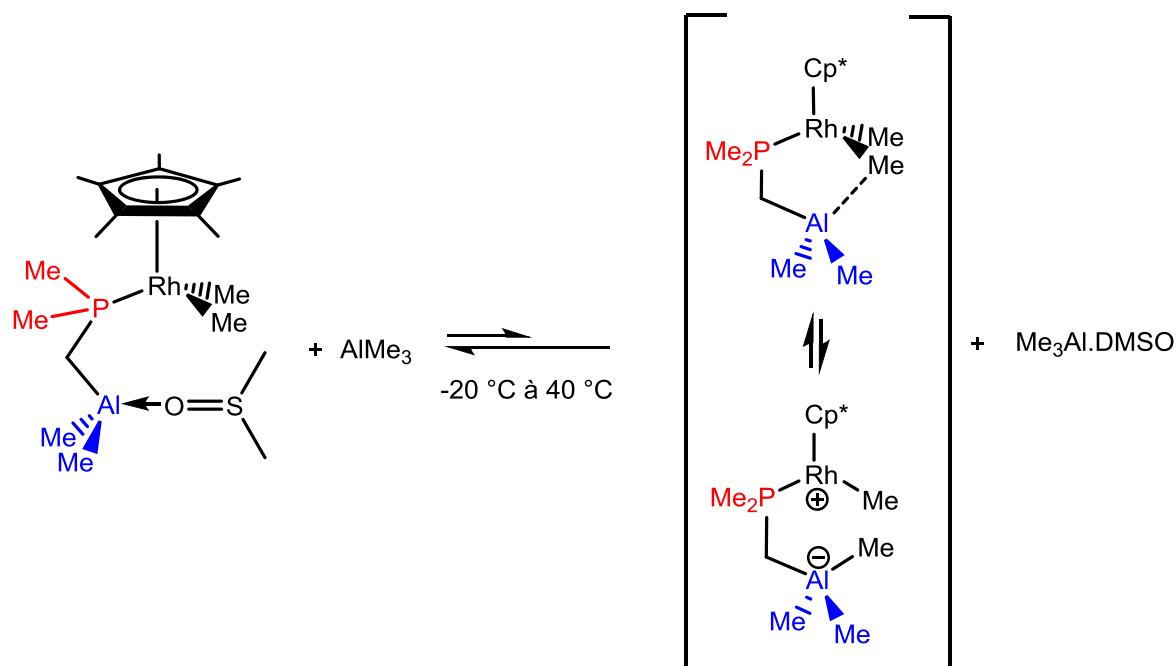


Figure 10. Déplacement du DMSO en présence de triméthylaluminium

Les résultats d'une étude RMN poussée montrèrent tout d'abord que, à basse température, la libération de triméthylaluminium est favorisée (équilibre thermodynamique en faveur des réactifs). De plus, ils montrèrent que l'interaction de l'acide de Lewis avec le fragment méthyle sur le rhodium conduit à un échange rapide des méthyles de l'aluminium et de ceux liés au rhodium. Cette activation correspond en fait à un équilibre d'ionisation/alkylation environ dix fois plus rapide que dans le cas du système équivalent intermoléculaire $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{Me})_2]/\text{AlMe}_3$. Il faut noter que seul le complexe dans lequel le DMSO est lié à l'aluminium peut-être observé par RMN. La nature du complexe cationique de rhodium, résultant du déplacement du DMSO, n'a pu être déterminée que par sa réactivité.

En effet, le chauffage du même mélange au dessus de 40 °C conduit à la formation d'une nouvelle espèce dimérique résultant d'une réaction bimoléculaire entre deux zwitterions. Le métallacycle à six chaînons ainsi formé fut caractérisé par RMN en solution et à l'état solide par diffraction des rayons X.

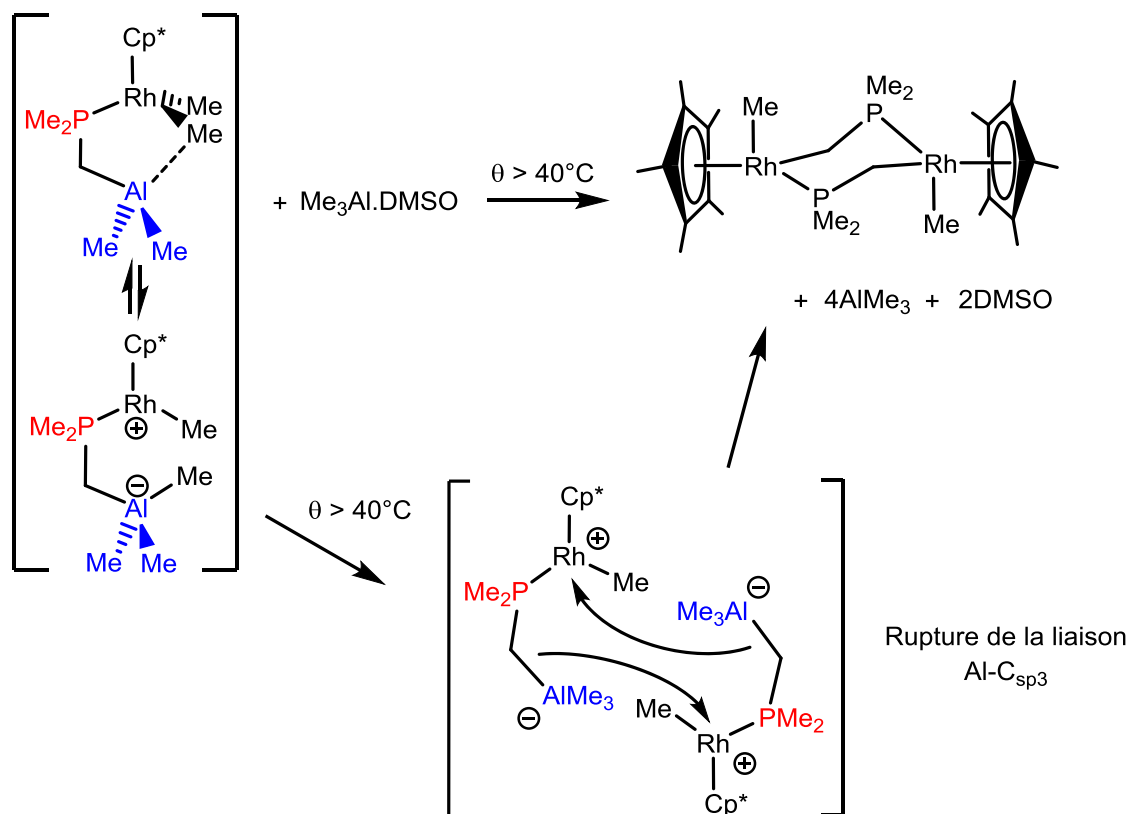


Figure 11. Mise en évidence du zwitterion par formation du complexe bimétallique de Rh(III)

Malgré le peu d'informations structurales sur ces complexes de rhodium à l'état solide, ce travail très riche valide l'approche intramoléculaire pour la génération d'espèces métalliques cationiques très réactives. De plus, il pointe du doigt un problème inhérent au squelette carboné qui relie le phosphore et l'aluminium au sein du dérivé ambiphile : si le lien n'est pas suffisamment robuste, la grande sensibilité des produits de coordination devient un obstacle à leur isolation. Étendre le domaine de réactivité de tels complexes à la catalyse semble difficile étant donnée leur grande sensibilité. Ce phosphine-alane s'est pourtant montré être un ligand de choix pour la réaction catalytique d'oligomérisation déshydrogénante du phénylsilane par le nickel(II).^[12]

b) Cas d'un ligand ambiphile bidentate à espaceur insaturé

Suivant une approche similaire, mais utilisant des ligands bidentates, notre groupe étudia la coordination d'un diphosphine-alane (DPA) et d'un diphosphine-borane (DPB) à l'or(I).^[15,16]

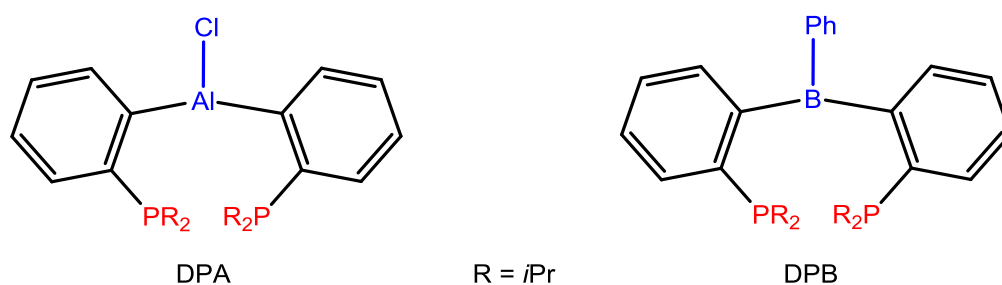


Figure 12. Ligand diphosphine-alane (DPA) et diphosphine-borane (DPB)

Le précurseur d'or $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ fut traité par une quantité équimolaire du ligand DPA conduisant à la coordination symétrique des deux phosphines sur l'atome d'or (comme indiqué par l'observation d'un singulet en RMN ^{31}P). Grâce à la coordination chélatante de ce ligand et à la moins grande labilité des liaisons Al-Csp^2 (par rapport aux liaisons Al-Csp^3), le produit pu être cette fois-ci caractérisé par diffraction des rayons X. L'analyse de monocristaux du complexe $(\text{DPA})\text{AuCl}$ montre que la coordination s'accompagne d'un transfert de l'atome de chlore de l'or sur l'aluminium résultant en la formation d'un zwitterion comportant un fragment aluminate et un centre métallique cationique. Le ligand DPB se comporte différemment, la coordination conduit à une structure non chargée dans laquelle le bore se comporte comme un ligand σ -accepteur. L'interaction mise en place correspond à une interaction à 3 centres et 4 électrons $\text{Cl-Au} \rightarrow \text{B}$ (nous reviendrons sur cette notion au cours du chapitre III). On observe ainsi une situation différente selon que l'on considère le DPA ou le DPB. Cela s'explique par la plus grande force de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$ en comparaison de $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ et par la plus grande affinité de l'aluminium pour l'anion chlorure en comparaison de celle du bore (estimée à trois fois plus grande dans cette publication). Ces résultats mettent clairement en évidence la grande aptitude de l'aluminium à générer des espèces zwitterioniques, en particulier par abstraction d'un chlorure avec lequel il a une grande affinité.

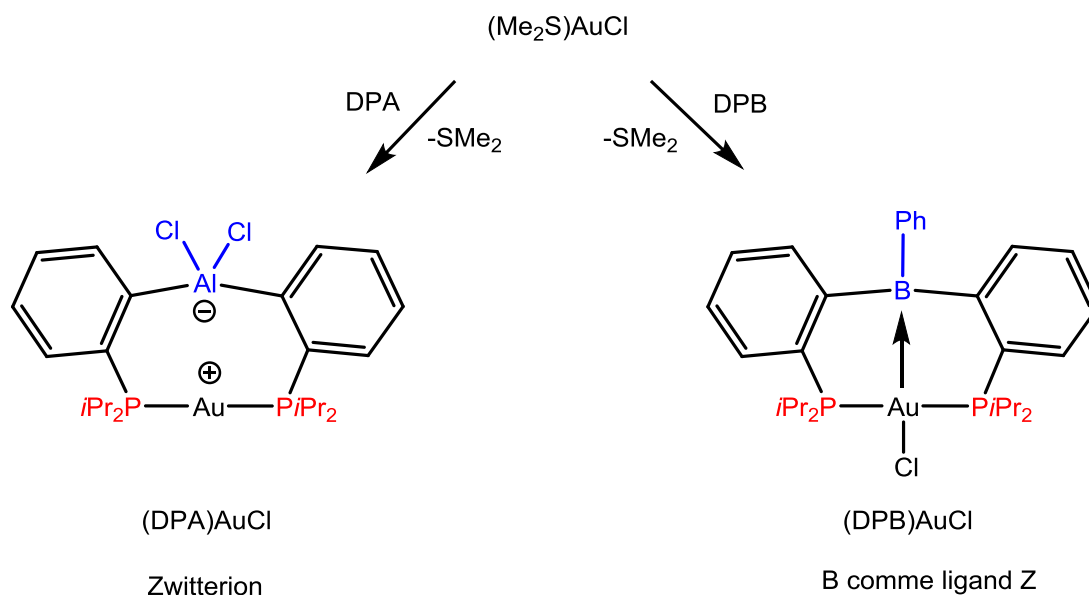


Figure 13. Complexes résultant de la coordination des ligands DPA et DPB à l'or(I)

De façon à étudier cette fois-ci l'influence de la nature du métal de transition sur le mode de coordination, le même ligand DPA fut traité par un équivalent de chlorure de cuivre(I).^[17]

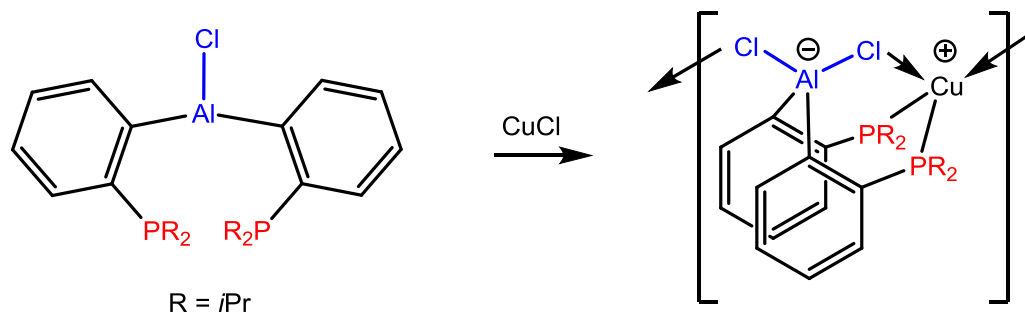


Figure 14. Synthèse d'un métallopolymère par coordination du DPA au Cu(I)

Lors de la coordination, le DPA se comporte globalement comme dans le cas de l'or(I), les deux phosphines sont coordonnées de manière symétrique et le métal de transition est ionisé par le fragment chlorodiarylalane. Toutefois, du fait de sa nature intrinsèquement plus électrophile en comparaison de l'or(I), le cuivre ainsi cationisé se retrouve engagé dans des interactions stabilisantes avec les chlores du fragment aluminaté de façon intra- et inter-moléculaire. L'espèce qui en découle consiste en un enchaînement polymérique dont la cohésion est maintenue par des ponts chlorures.

C. Le ligand monophosphine-alane

Mes₂PC(=CHPh)Al*t*Bu₂

La chimie de coordination des ligands phosphine-alanes a été peu étudiée et les complexes structurellement caractérisés sont rares. Nous avons voulu étendre cette chimie de coordination à un ligand de type monophosphine-alane comprenant un espaceur à un atome de carbone d'hybridation sp². Le ligand **1** dont l'étude en coordination fait l'objet des chapitres II et III de ce manuscrit présente deux avantages en comparaison des systèmes précédemment décrits. Tout d'abord, il ne contient qu'un seul bras phosphine ce qui lui permet une plus grande flexibilité et réduit les contraintes géométriques et électroniques. Ensuite, il contient un espaceur insaturé qui augmente sa robustesse, limite les phénomènes de redistribution du fragment alane et lui donne une plus grande cristallinité.

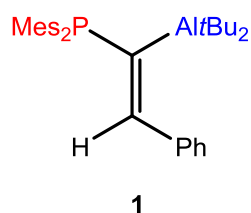


Figure 15. Le dérivé ambiphile Mes₂PC(=CHPh)Al*t*Bu₂

1. Présentation du dérivé ambiphile

Le ligand phosphine-alane **1** est une « paire de Lewis frustrée » de couleur jaune possédant un espaceur à un atome de carbone d'hybridation sp^2 . Les fragments base et acide de Lewis se retrouvent ainsi en position geminée d'une double liaison C=C. Ce composé est monomérique en solution et sa structure à l'état solide semble écarter la possibilité d'une interaction donneur-accepteur entre le phosphore et l'aluminium étant donné que le plan décrit par le fragment alane est proche de l'orthogonalité avec le plan défini par les carbones liés au phosphore (72.5°). Ainsi, Le recouvrement entre la paire libre du phosphore et l'orbitale vacante de l'aluminium doit être très faible sinon nul. La géométrie autour de l'atome d'aluminium est quasiment trigonale plan avec une somme des angle $\Sigma_\alpha(\text{C-Al-C}) = 358.9^\circ$.^[18]

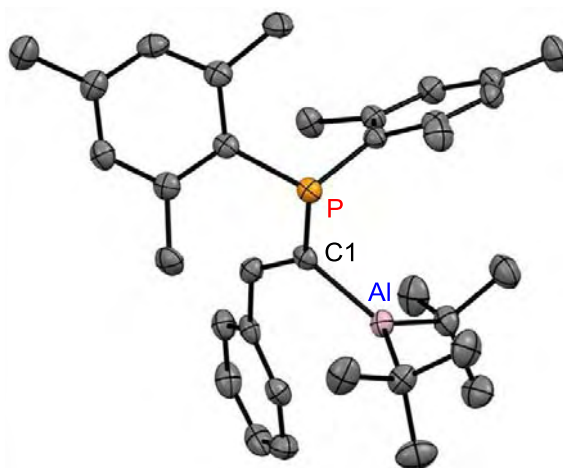
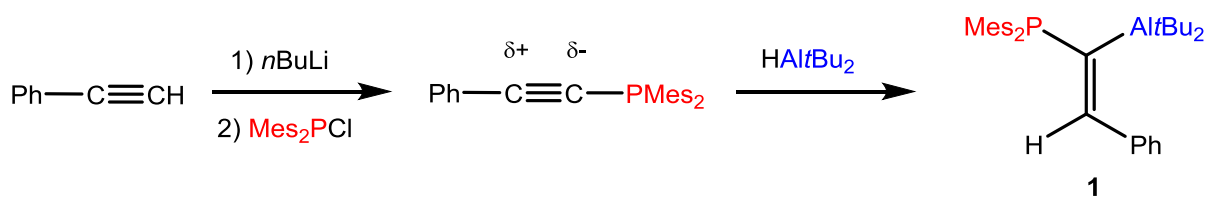


Figure 16. Structure à l'état solide du composé **1**

D'un point de vue spectroscopique, ce composé possède plusieurs noyaux actifs en RMN qui permettent de rendre compte de changements de valence du phosphore et de l'aluminium. Outre la résonance du noyau du phosphore, qui représente de manière générale une sonde très puissante (spin nucléaire de $\frac{1}{2}$, 100 % d'abondance naturelle), le proton oléfinique est une sonde à deux facettes. Premièrement, la constante de couplage $^3J_{\text{HP}}$ ($^3J_{\text{HP}} \approx 17.7$ Hz pour **1**) augmente fortement lorsque le doublet du phosphore se retrouve engagé dans une liaison avec un autre atome ($^3J_{\text{HP}} = 35 - 45$ Hz). Deuxièmement, son signal en RMN ^1H ($\delta = 7.37$ ppm pour **1**) est déplacé à champs faible lorsque l'atome d'aluminium passe d'une géométrie planaire à une géométrie tétraédrique ce qui est particulièrement pratique dans notre cas puisque l'on peut ainsi différencier aisément certains modes de coordination (acide de Lewis pendant (I) et abstraction d'un co-ligand (III) par exemple).^[19]

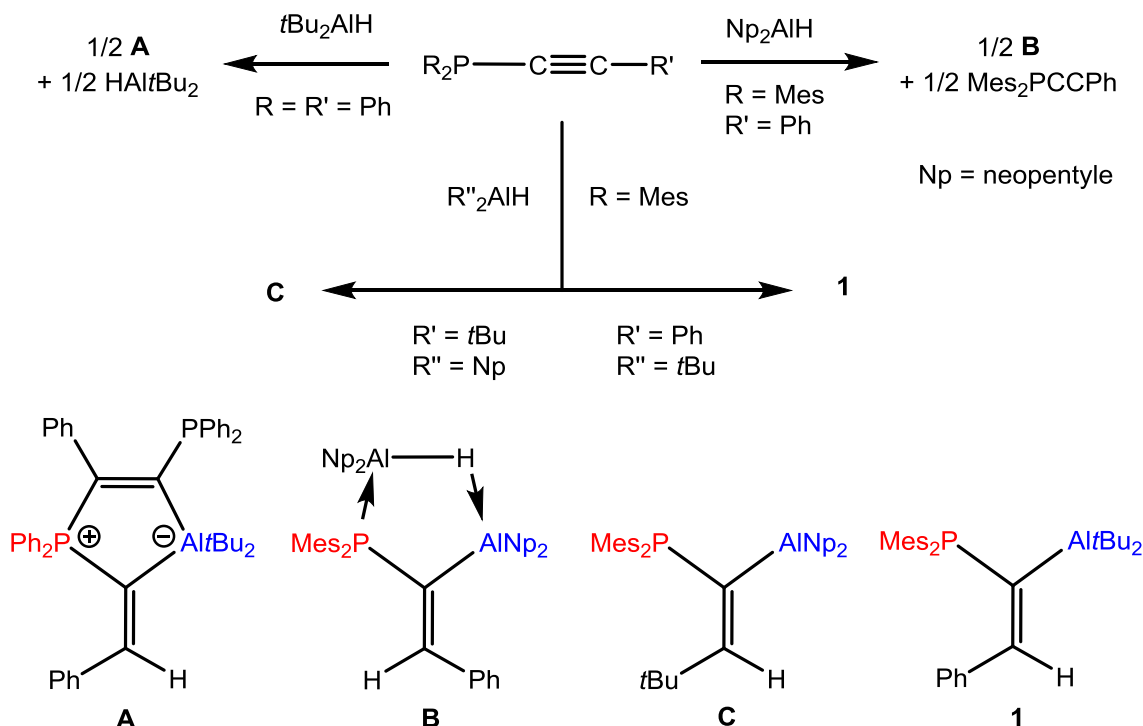
2. Synthèse du dérivé ambiphile

Ce ligand est préparé dans le groupe du Prof. Dr. Uhl (université de Münster) selon une synthèse en deux étapes : (i) la synthèse d'un phosphaalcyne puis (ii) son hydroaluminatation.^[20] La première étape consiste en la génération d'un alcynure de lithium suivie de son piégeage électrophile *in situ* par la chlorodiméthylphosphine. Le phosphaalcyne ainsi obtenu est hydroaluminé en présence de di-*tert*-butylalane, la régio-sélectivité de la réaction s'expliquant par la densité de charges plus importante sur le carbone en alpha du phosphore.


Figure 17. Synthèse en deux étapes de 1

On remarque tout de suite que la configuration de la double liaison dans le produit obtenu est *E* alors qu'une simple hydroalumination devrait conduire au produit *Z*. Cela s'explique par une isomérisation rapide (le produit *E* n'est pas détecté) de la double liaison qui est sans doute provoqué par une activation bimoléculaire (l'isomérisation de la double liaison est sans doute favorisée par l'interaction du système π avec l'électrophile d'une autre molécule).^[21]

Malgré la simplicité synthétique de cette approche, il est important de noter qu'elle est valable seulement dans le cas du fragment dimésitylphosphine et pour des agents d'hydroalumination très encombrés. En effet, les études menées par les équipes de Uhl et Lammertsma sur la chimie d'hydroalumination des phosphaalcyne montrent bien que la stabilité des produits est dictée par leur encombrement stérique.^[22]


Figure 18. Hydroalumination de phosphaalcyne

Le phosphine-alane généré dans le milieu peut réagir avec les réactifs présents pour former : (i) un zwitterion résultant d'une réaction dipolaire avec un équivalent d'alcyne (**A**), (ii) un adduit de Lewis avec un équivalent d'hydroalane (**B**). Ainsi l'obtention de ce type de motif stable est délicate et seulement un contrôle fin de l'encombrement stérique permet de stabiliser la paire de Lewis frustrée **C**. **C** représente à ce jour le seul autre exemple de paire de Lewis frustrée comportant un fragment phosphoré et un fragment aluminé connectés par un carbone hybridé sp^2 .

3. Utilisation en réactivité de type « FLP »

a) Réactions vis-à-vis des alcynes

Dans une publication datant de 2011, une série de réactions entre le phosphine-alane **1** et différents substrats valida l'approche consistant à l'utiliser pour la réactivité classique des "paires de Lewis frustrées" de type phosphine-borane.^[20] Il représente en fait un bon candidat pour l'activation de liaisons polaires ou de systèmes insaturés.

Le traitement de phénylacétylène par une quantité stoechiométrique de **1** conduit à un mélange de deux produits dans une proportion 3 / 1. Le produit majoritaire correspond à l'activation de la liaison C-H d'alkyne et donc à la formation d'un zwitterion contenant un fragment phosphonium et un fragment aluminate. Le produit minoritaire est un cycle à 5 chaînons résultant de l'addition 1,2-dipolaire du phosphine-alane sur le système π de l'alkyne. Le chauffage du mélange de produits conduit à la formation exclusive du produit cyclique, produit thermodynamique de la réaction.

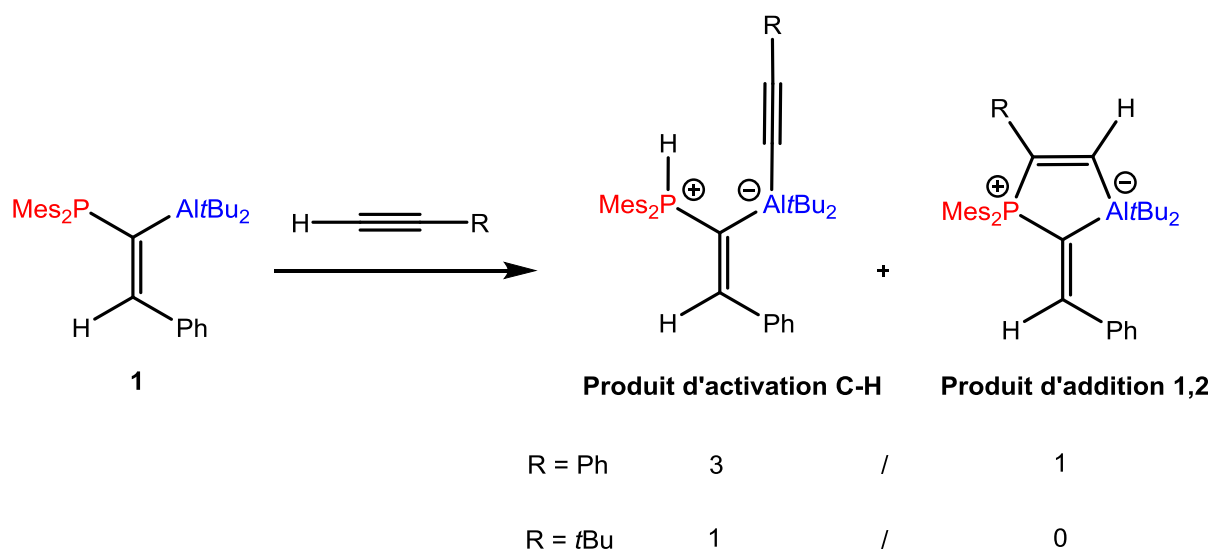


Figure 19. Réaction entre le dérivé ambiphile **1** et un alcyne terminal

De manière intéressante, la réaction avec un alcyne plus encombré, le *tert*-butylacétylène conduit sélectivement au produit de l'activation C-H. Des calculs de DFT indiquent que la trop grande répulsion stérique dans l'état de transition conduisant au produit thermodynamique empêche sa formation. Ce comportement semble assez typique de l'aluminium étant donné que le même type de réaction avec les analogues borés, nettement plus étudiés, conduit sélectivement au produit d'addition 1,2. Seuls des fragments aryl-boranes perfluorés, ayant une acidité plus proche de celle de l'aluminium, sont capables d'activer les liaisons C-H d'alcynes terminaux.^[23]

b) Réactivité vis-à-vis du dioxyde de carbone

Alors que les phosphine-boranes nécessitent un bore extrêmement appauvri pour former un adduit avec le dioxyde de carbone,^[24] le monophosphine-alane **1** réagit quasi instantanément à température ambiante pour former le cycle à 5 chaînons attendu.

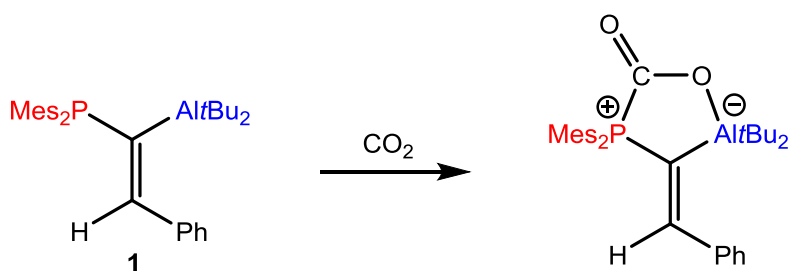


Figure 20. Piégeage du dioxyde de carbone par 1

Dans le cas des phosphine-boranes, des calculs DFT indiquent que la base de Lewis interagit en premier lieu avec le carbone électrophile du CO_2 ,^[24,25] il semblerait que ce soit l'acide de Lewis qui interagit tout d'abord avec un oxygène dans le cas du phosphine-alane.

Il est intéressant de noter ici que la robustesse de l'espaceur liant le fragment phosphoré et le fragment aluminé a une importance cruciale sur la stabilité du produit de la réaction. La plus grande force de la liaison $\text{Al-C}_{\text{sp}^2}$ présente un bon avantage et le passage à son analogue saturé conduit à des systèmes dans lesquels la rupture de la liaison $\text{Al-C}_{\text{sp}^3}$ du phosphine-alane devient extrêmement favorable en présence d'une base de Lewis. On peut prendre l'exemple des études du groupe de Fontaine traitant de la réaction de l'espèce dimérique $[\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2]_2$ avec CO_2 .^[26]

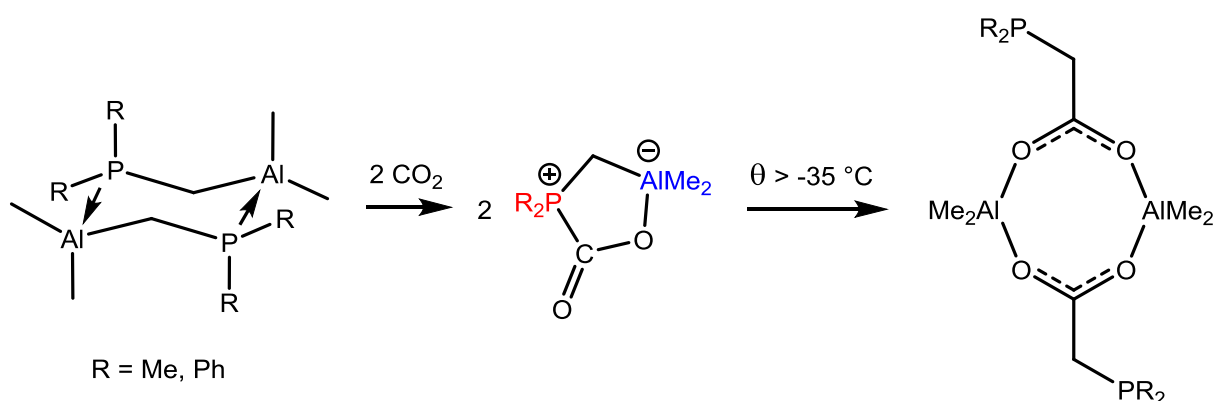


Figure 21. Décomposition de l'adduit de dioxyde de carbone en dimère de carboxylate d'aluminium

En effet, en dépit du fait que l'adduit entre un fragment phosphine-alane et une molécule de CO_2 ai pu être caractérisé par RMN à basse température, ce dernier se réarrange au dessus de $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Le dioxyde de carbone s'insère alors dans la liaison Al-C conduisant ainsi à un dimère de carboxylate d'aluminium.

Sur la base de calculs DFT, les auteurs proposent un réarrangement de l'adduit suivant une rupture de la liaison P-C_{CO_2} suivie de l'attaque du carbone sp^3 de l'espaceur sur le carbone désormais très électrophile du dioxyde de carbone (activé par interaction de vdW avec l'alane). Cette étape d'addition nucléophile est limitante et la dimérisation du carboxylate correspond finalement à un puit thermodynamique. Ce réarrangement d'un adduit entre un phosphine-alane et le dioxyde de

carbone a aussi été observé par le groupe du Prof. Dr. Lammertsma dans le cas du dimère $[t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2]_2$.^[27]

Ce type de réactivité montre bien que c'est la grande réactivité de l'espaceur C_{sp^3} qui empêche le système de s'arrêter au simple adduit de CO_2 , la liaison $\text{Al}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ étant systématiquement rompue dans le produit final quel que soit l'encombrement de la phosphine. Cela semble indiquer que la plus grande rigidité de la liaison $\text{Al}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ est responsable de la stabilité du produit obtenu dans le cas du phosphine-alane **1**.

c) Utilisation en tant que catalyseur

Tirant profit de la robustesse du phosphine-alane **1** ainsi que de son inertie vis-à-vis du dihydrogène, il fût utilisé avec succès en tant que catalyseur de déshydrogénation des adduits amine-boranes.^[28] Bien qu'opérant avec un TON modeste de 198, ce système catalytique est le premier mettant en œuvre « une paire de Lewis frustrée », cette réaction étant généralement catalysée par les métaux de transition.^[29,30]

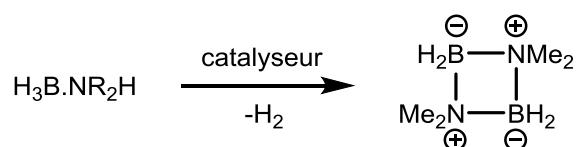


Figure 22. Déshydrogénation catalytique des amine-boranes

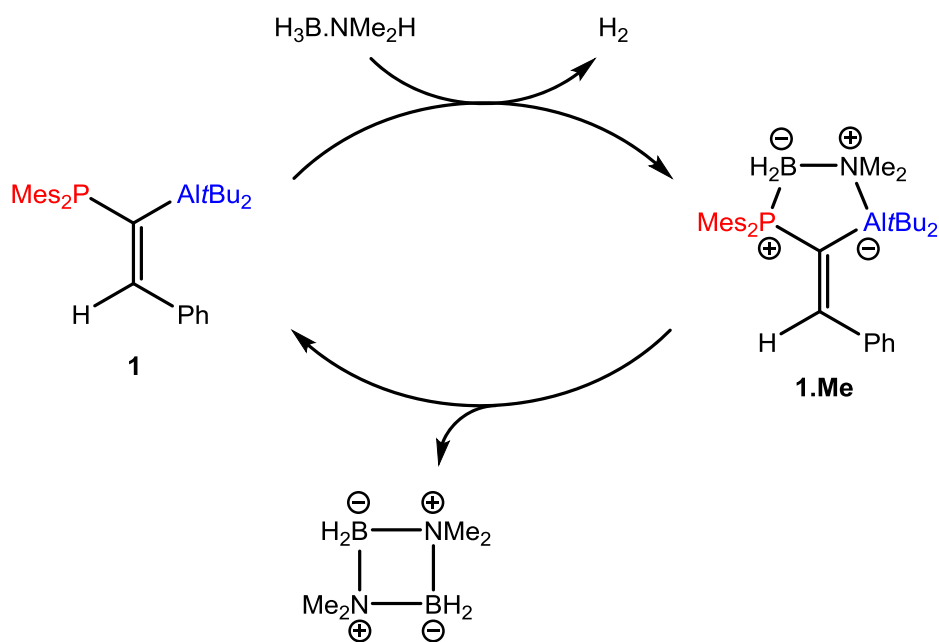


Figure 23. Mécanisme de la deshydrogénation d'un amine-borane par **1**

Il faut souligner que la faisabilité du processus réside dans l'instabilité de l'adduit **1.Me**, c'est en fait la répulsion stérique entre le groupement diméthylamine et le groupement di-*tert*-butylalane qui représente la force motrice à la libération du cyclodiborazane et à la régénération de l'espèce catalytique. Ceci est bien illustré par la réaction avec $\text{H}_3\text{B-NH}_3$ qui conduit à l'espèce stable et non réactive **1.H**.

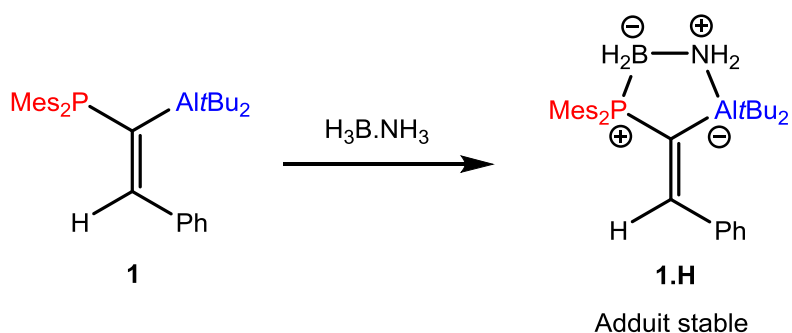


Figure 24. Formation d'un adduit non réactif avec $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$

De manière plus surprenante encore, $\text{Mes}_2\text{PC}(\text{=CHPh})\text{AltBu}_2$ s'est révélé être un bon agent de transfert de phase dans la réaction catalytique de réduction d'un chlorosilane en hydrosilane en présence d'hydrure de sodium.^[31]

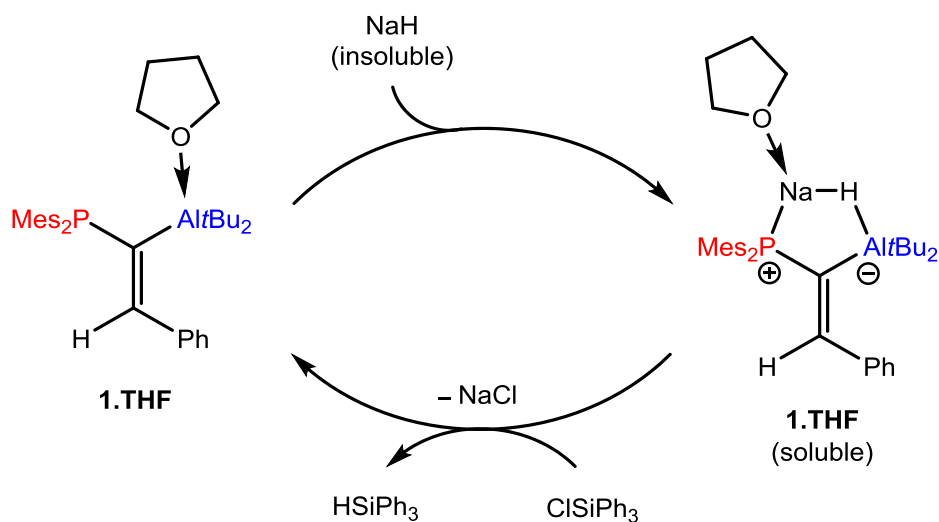


Figure 25. Transformation d'un chlorosilane en hydrosilane catalysée par **1**

Cette réaction repose sur la capacité du phosphine-alane à former des adduits solubles et labiles avec les hydrures de métaux alcalins (NaH, KH, LiH), au moins dans le cas de l'hydrure de sodium (les autres n'ayant pas été engagés en catalyse). On peut remarquer ici que c'est en fait l'adduit **1.THF** qui est impliqué dans la catalyse car, pour des raisons évidentes de solubilité, la réaction s'effectue dans le THF. Il a par ailleurs été montré que l'adduit THF du dérivé ambiphile **1** est un adduit fort indissociable même sous vide poussé.^[19]

COORDINATION DU LIGAND PHOSPHINE-ALANE AUX METAUX

CHLORURES

A. Coordination au Rh(I) et Pd(II)

1. Stratégie

Le dérivé ambiphile $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}t\text{Bu}_2$ **1** s'est révélé très efficace dans la capture de petites molécules, et c'est un bon catalyseur pour certains types de transformations. De plus, sa robustesse a été mise en avant par comparaison avec ses analogues à espaceur saturé. Cependant il n'avait été jusqu'alors jamais été utilisé comme ligand pour les métaux de transition. Afin d'évaluer sa capacité à se comporter comme un ligand, nous nous sommes tournés vers des fragments métalliques de rhodium(I) et palladium (II) déjà étudiés dans le groupe dans le cas de monophosphine-boranes.^[8]

2. Synthèse et caractérisation en solution des complexes de Rh(I) et Pd(II)

La synthèse des deux complexes chlorures est réalisée par ajout d'une solution du ligand **1** dans le toluène à une suspension du complexe de rhodium ou de palladium dans le même solvant à basse température. En remontant à température ambiante sous agitation, la solution fonce dans le cas du rhodium mais devient presque incolore dans le cas du palladium. Le suivi RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des deux réactions montre la disparition totale du signal du ligand **1** ($\delta = -14.2$ ppm) et l'apparition d'un nouveau signal déplacé à champs faible diagnostique de la coordination de la phosphine au centre métallique (**2**, $\delta = 27.5$ ppm ; **3**, $\delta = 11.5$ ppm). De plus, le phosphore de **2** résonne sous la forme d'un doublet avec une constante de couplage J_{PRh} de 150.6 Hz caractéristique d'un couplage direct. L'analyse en spectrométrie de masse des composés **1** et **2** montre la formation de complexes monomériques résultants de la rupture des ponts chlorures ($[\mathbf{1}.\text{RhCl}(\text{nbd})]$ et $[\mathbf{1}.\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]$). Après filtration et cristallisation, les espèces **2** et **3** sont obtenues avec les rendements respectifs de 56 % et 59 %.

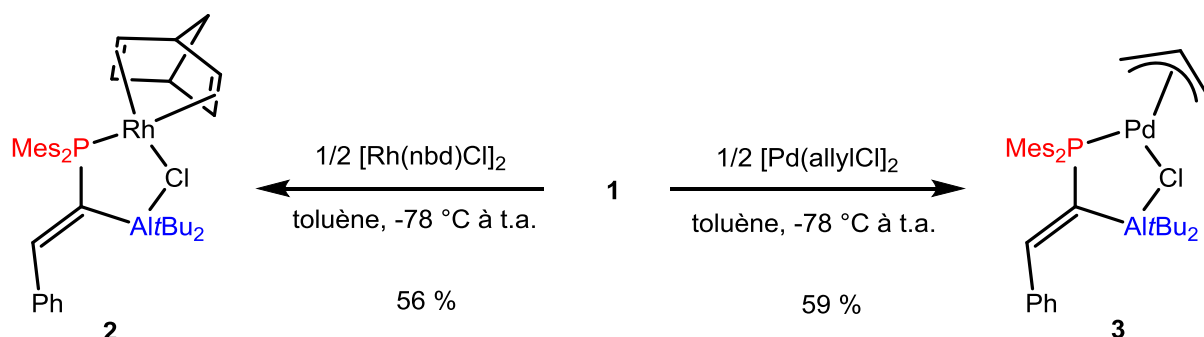


Figure 26. Synthèse des complexes de rhodium et de palladium

En RMN ^1H , le proton oléfinique voit sa constante de couplage avec le phosphore $^3J_{\text{HP}}$ augmenter de façon considérable comme précédemment observé lorsque le doublet du phosphore est engagé dans une liaison (**1**, $^3J_{\text{HP}} = 17.7 \text{ Hz}$; **3**, $^3J_{\text{HP}} = 38.2 \text{ Hz}$).^[19] De plus, son signal est déplacé à champs faible lors de la coordination ce qui semble indiquer que l'aluminium s'est pyramidalisé (**1**, $\delta = 7.37 \text{ ppm}$; **2**, $\delta = 7.66 \text{ ppm}$; **3**, $\delta = 7.67 \text{ ppm}$).

Avec ces données spectroscopiques en main, il est déjà possible d'écarter l'hypothèse d'un mode de coordination de type I (pendant). On peut donc penser que l'acide de Lewis interagit avec un co-ligand (éventuellement jusqu'à l'ionisation de la liaison M-X) ou interagit avec le métal de transition lui-même. Pour discriminer entre ces différentes possibilités, des monocristaux des espèces **2** et **3** obtenus à partir de solutions de toluène saturées à température ambiante ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX).

3. Caractérisation à l'état solide et discussion

Les deux composés correspondent à des métallacycles à cinq chaînons dans lesquels le chlore lié au centre métallique interagit avec l'atome d'aluminium. Il s'agit d'un mode de coordination de type II. De façon classique pour le rhodium(I) et le palladium(II), les complexes sont de géométrie plan carrée. L'interaction mise en jeu entre l'atome de chlore et l'aluminium se traduit par un léger allongement de la liaison Al-C_{sp2} (de 3.1 pm pour **2** et de 5.6 pm pour **3**) ce qui pourrait indiquer son affaiblissement pour accommoder le cycle à cinq chaînons

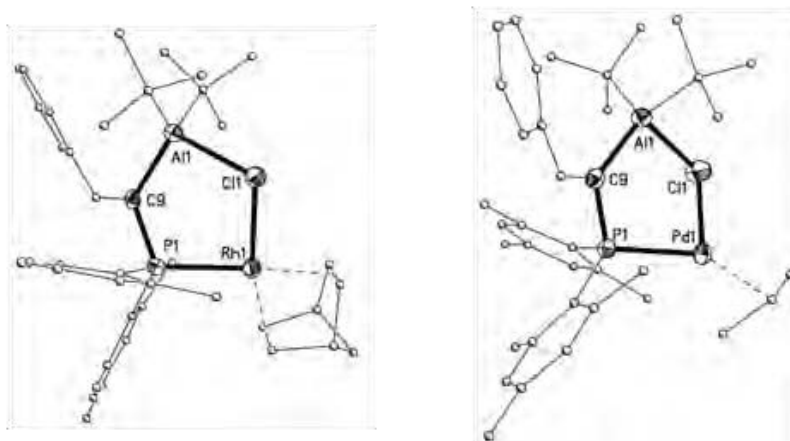


Figure 27. Structures des complexes 2 et 3 obtenues par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

Sauf par la taille du métallacycle (car l'espaceur du phosphine-alane possède un seul atome de carbone), ces deux complexes sont très semblables à ceux obtenus avec le monophosphine-borane **1'** lors de la coordination au Rh(I) et Pd(II) (**2'** et **3'** respectivement) en terme de connectivité.

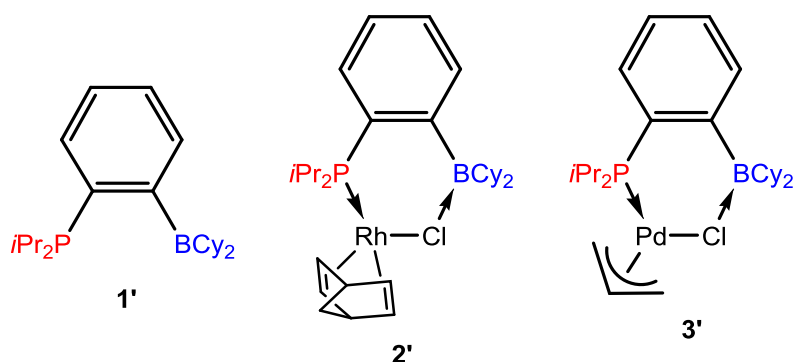


Figure 28. Complexes phosphine-borane du Rh(I) et Pd(II)

Toutefois, la force de l'interaction qui lie le chlore et l'acide de Lewis est bien supérieure dans le cas du ligand phosphine-alane. Le facteur r qui définit le rapport entre la distance d entre deux atomes et la somme de leur rayon covalent ($R = d/\Sigma R_c$) est de 1.04 pour les liaisons Al-Cl dans **2** et **3** (**2**, $d(\text{Al-Cl}) = 2.328(1) \text{ \AA}$; **3**, $d(\text{Al-Cl}) = 2.313(1) \text{ \AA}$) alors qu'il est de 1.14 dans **2'** et de 1.16 dans **3'**. Par contre la pyramidallisation de l'aluminium est plus faible en comparaison du bore ce qui est particulièrement marqué pour les complexes de rhodium ($\Sigma_\alpha(\text{C-Al-C}) = 351.3^\circ$, $\Sigma_\alpha(\text{C-B-C}) = 342.6^\circ$). Cela peut être expliqué par la plus grande difficulté de l'aluminium à s'hybrider sp^3 étant donné l'encombrement des substituants *tert*-butyles.

Ces premiers résultats prouvent que le phosphine-alane **1** est un bon candidat en tant que ligand pour une étude plus vaste. Il semble en premier lieu se comporter de façon semblable à ses analogues borés mais l'acidité plus forte de l'aluminium permet d'envisager de nouvelles situations.

B. Coordination à l'or(I)

Etant donné que les modes de coordination des ligands amphiphiles dépendent fortement de la géométrie des fragments métalliques utilisés, nous nous sommes demandés comment le ligand **1** se comporterait vis-à-vis d'un fragment linéaire dicoordiné. Notre choix s'est porté sur l'or(I) qui adopte préférentiellement ce type de géométrie et dont la chimie de coordination avec des phosphines « classiques » est maintenant bien connue.^[32]

1. Coordination à un fragment d'or(I) riche

Comme point de départ pour entamer l'étude en coordination du ligand **1** à l'or(I), nous nous sommes tournés vers le complexe tout à fait classique $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$ qui a l'avantage de présenter lui aussi une sonde en RMN ^{31}P .

a) Synthèse et caractérisation du complexe

La réaction a été effectuée par ajout d'une solution du ligand **1** dans le dichlorométhane à une solution du complexe $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$ dans le même solvant à basse température. En remontant à température ambiante, la solution devient jaune très claire. Le suivi RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction montre la disparition totale du signal du ligand **1** ($\delta = -14.2 \text{ ppm}$) et l'apparition d'un système AB (**4**, $\delta = 1.48 \text{ ppm}$, $\delta = 30.5 \text{ ppm}$) avec une grande constante de couplage J_{pp} de 330.6 Hz caractéristique d'un couplage en *trans* à travers l'or. Une analyse ^{31}P couplé au proton a permis d'identifier le

phosphore le plus déblindé ($\delta = 30.5$ ppm) comme appartenant au dérivé ambiphile. Son signal est très déblindé par rapport au signal de **1** ($\Delta\delta = 44.7$ ppm) ce qui est indicatif de la coordination d'une phosphine à un centre d'or cationique,^[33] on peut donc penser que la coordination a entraîné l'ionisation de la liaison Au-Cl. De plus, le signal du proton oléfinique est déplacé à champs faible en RMN ^1H (**4**, $\delta = 7.47$ ppm ; **1**, $\delta = 7.37$ ppm) ce qui peut laisser supposer la présence d'un fragment de type chloroaluminate R_3AlCl^- . L'autre phosphine ($\delta = 1.48$ ppm) est identifiée comme étant la triméthylphosphine, le signal correspondant aux groupements méthyles étant très visible en RMN ^1H (doublet intense intégrant pour 9H). L'analyse du composé par spectrométrie de masse indique l'incorporation totale des réactifs dans le produit **4** ($[(\mathbf{1})\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$).

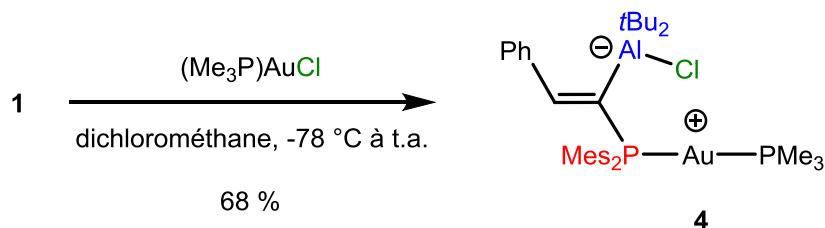


Figure 29. Synthèse du complexe 4

Après filtration de particules insolubles, le complexe **4** est isolé sous la forme de cristaux incolores à partir d'une solution saturée dans un mélange dichlorométhane / pentane à -60 °C avec un rendement de 68 %. L'analyse par DRX d'un monocristal de **4** obtenu dans les mêmes conditions a permis de confirmer les évidences spectroscopiques et d'obtenir des informations plus précises sur la position de l'atome de chlore.

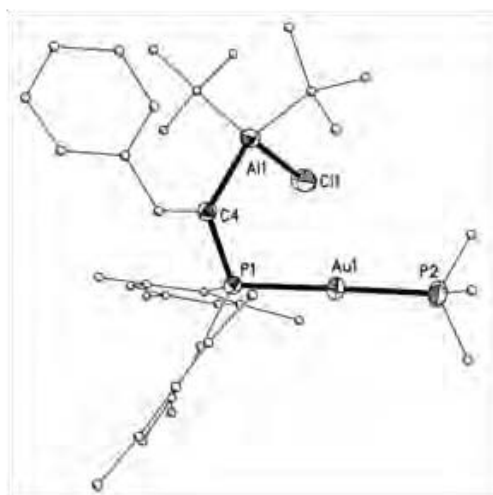


Figure 30. Structure du complexe 4 obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La géométrie autour de l'or est très proche de la linéarité avec un angle PAuP de $176.4(1)^\circ$ et la longueur des liaisons P-Au est classique pour un complexe d'or cationique.^[33,34] L'atome de chlore est connecté à l'aluminium avec une longueur de liaison Al-Cl de $2.241(1)$ Å qui se situe bien dans la gamme de distances mesurées pour les chloroaluminates ($2.16\text{-}2.33$ Å) R_3AlCl^- et l'aluminium est nettement pyramidalisé ($\Sigma_\alpha\text{Al-C} = 346.1^\circ$). L'atome de chlore ne pointe pas en direction de l'atome

d'or. La distance entre les deux atomes (3.257(1) Å) est inférieure à la somme de leur rayons de vdW (3.41 Å) mais largement supérieure à la somme de leur rayons covalents (2.43 Å, $r = 1.34$). Ces différents paramètres permettent d'exclure sans ambiguïté la possibilité d'une interaction entre l'or et le chlore.

b) Discussion sur le mode de coordination

La formation de ce complexe apporte la preuve que le phosphine-alane est suffisamment acide pour ioniser une liaison Au-Cl et substituer préférentiellement un ligand X plutôt qu'un ligand L. Ce comportement est contraire à celui d'une phosphine R_3P « classique » qui déplace de manière préférentielle un ligand L sur l'or(I) pour conduire à une structure non chargée de type $(R_3P)AuCl$. Il s'agit donc ici d'une coordination de type III. Ce type de coordination dirigée par l'acide de Lewis est rare pour une monophosphine, seul un autre exemple en date a été caractérisé structuralement par Tilley dans son étude de coordination de ligands monophosphine-boranes au Ni(II).^[6]

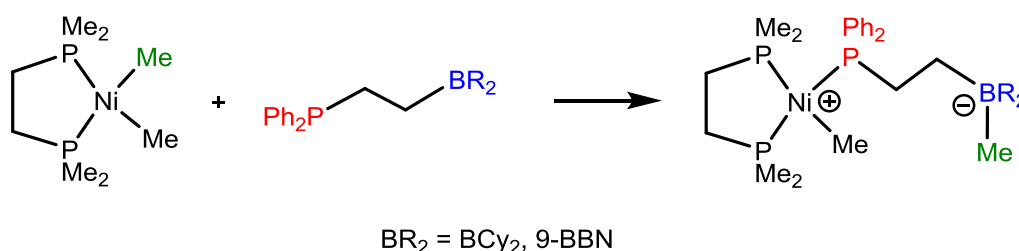


Figure 31. Coordination de ligands monophosphine-boranes au Ni(II) dirigée par l'acide de Lewis

Nous nous sommes demandés si la formation du zwitterion **4** est favorisée par la présence de la triméthylphosphine qui est un ligand très donneur et donc difficilement déplaçable, ou bien si le ligand **1** possède tout simplement une grande propension à générer des espèces zwitterioniques par abstraction de chlorures. Dans ce but, nous avons décidé d'étudier la coordination du ligand **1** à un complexe d'or(I) comprenant un ligand L peu coordinant.

2. Génération d'un complexe d'or(I) cationique électrophile

Pour répondre à la question précédente, nous avons décidé d'étudier la réactivité du ligand **1** vis-à-vis du complexe d'or(I) commercial (tht)AuCl. Ce complexe présente l'avantage de comporter un ligand tétrahydrothiophène (thioéther cyclique à 5 chaînons) peu donneur et donc facilement déplaçable. D'ailleurs, une voie d'accès classique aux complexes de type $R_3P-Au-Cl$ consiste en un simple déplacement d'un thioéther labile par la phosphine R_3P .



Figure 32. Coordination d'une phosphine sur l'or(I) par déplacement d'un ligand thioéther

a) Synthèse et caractérisation du complexe

La réaction a été effectuée par ajout d'une solution du ligand **1** dans le dichlorométhane à une suspension de (tht)AuCl dans le même solvant à basse température. En remontant en température,

la solution devient incolore. Le suivi de la réaction par RMN ^{31}P montre la disparition du signal du ligand **1** et l'apparition d'un nouveau singulet à champ plus faible (**5**, $\delta = 18.0$ ppm ; **1**, $\delta = -14.2$ ppm) ce qui est diagnostique de la coordination au centre métallique. En RMN ^1H , la constante de couplage entre le proton oléfinique et le phosphore est grande (**3**, $^3J_{\text{HP}} = 47.3$ Hz ; **1**, $^3J_{\text{HP}} = 17.0$ Hz) et indicative elle aussi de la coordination de la phosphine au centre métallique. Comme dans le complexe **4**, le signal de ce proton oléfinique est déblindé ce qui laisse supposer que le chlore a migré une fois de plus de l'or sur l'aluminium (**5**, $\delta = 7.48$ ppm ; **4**, $\delta = 7.47$ ppm). De plus, les signaux correspondant aux CH_2 du tht sont toujours présents et sont blindés ($\delta_{\text{CH}_2} = 2.13$ ppm et $\delta_{\text{SCH}_2} = 3.40$ ppm) en comparaison du tht libre ce qui laisse entendre qu'il est toujours coordonné à l'or(I).

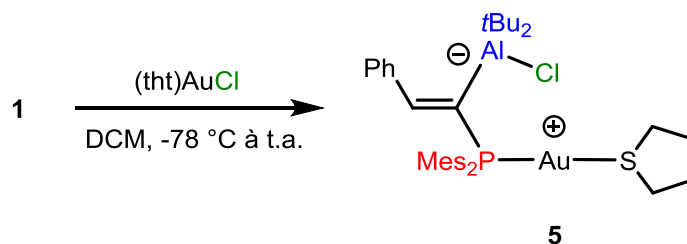


Figure 33. Synthèse du complexe 5

On peut donc déjà envisager la possibilité que la coordination du phosphine-alane a conduit à la formation d'un zwitterion contenant un fragment de type chloroaluminate et un or(I) cationique dicoordiné par le phosphore et le soufre du tht. Après filtration et concentration de la solution à -30 °C (le complexe se décompose sous vide à température ambiante), le complexe **5** a pu être obtenu par cristallisation d'une solution saturée de dichlorométhane à température ambiante avec un rendement de 44 %. L'obtention de monocristaux de **5** dans les mêmes conditions ont permis une analyse par DRX qui a confirmé nos hypothèses.

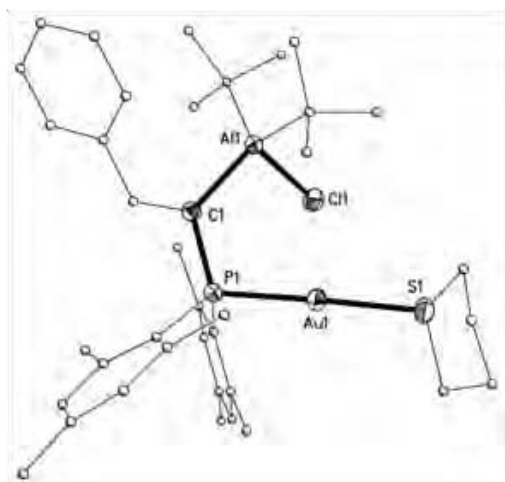


Figure 34. Structure du complexe 5 obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure à l'état solide révèle que le complexe d'or est de géométrie linéaire déformée avec un angle P-Au-S de $170.4(1)^\circ$ ce qui est comparable à d'autres complexes phosphine d'or cationiques stabilisés par un ligand thioether. Par exemple, le complexe $[(\text{PPh}_3)\text{Au}(\text{SMe}_2)][\text{OTf}]$ possède un angle

P-Au-S de 173.0° ^[35] et le complexe $[(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))\text{Au}(\text{tht})][\text{ClO}_4]$ un angle de 179.2° .^[36] La longueur de la liaison P-Au est de $2.301(1)$ Å ce qui est comparable avec la liaison P-Au dans le complexe **4** ($2.334(1)$ Å). La longueur de la liaison S-Au de $2.329(1)$ Å est parfaitement comparable aux longueurs déjà mesurées pour les complexes d'or cationiques stabilisés par le tht. Finalement, de façon très comparable au complexe **4**, la distance Al-Cl est de $2.276(1)$ Å avec une forte pyramidalisation de l'atome d'aluminium ($\sum \sigma \text{Al-C} = 346.5^\circ$) et la distance entre le chlore et l'or de $3.216(1)$ Å permet d'exclure un éventuel contact résiduel entre les deux atomes.

b) Discussion quant à la nature de **5** et perspectives en réactivité

La formation du complexe **5** retient l'intérêt car elle montre que, même en compétition avec un ligand L labile, le phosphine-alane s'insère préférentiellement dans la liaison Au-Cl. Afin de quantifier la différence énergétique entre le mode de coordination observé et la coordination par simple déplacement du ligand L, Chris Sloatweg et Emmanuel Nicolas ont réalisé des calculs DFT. Ces calculs montrent que les deux modes de coordination sont favorables et que le zwitterion **5** caractérisé, résultant de l'abstraction du chlorure, est seulement 4 kcal.mol^{-1} plus bas en énergie que la structure neutre **5'** résultant d'un simple déplacement du ligand tht.

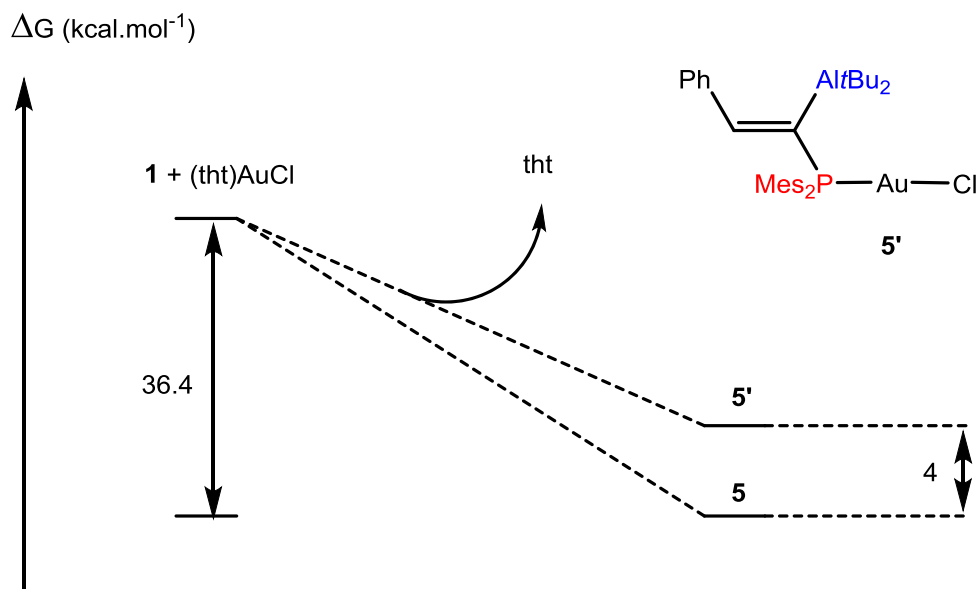


Figure 35. Profil thermochimique de la formation de **5** calculé par DFT

La propension du ligand **1** à générer des zwitterions par ionisation de l'or(I) semble donc être assez générale et ouvre une voie vers la réactivité. En effet, le site de coordination occupé par le ligand tht labile représente un site d'ancrage potentiel pour un substrat ou bien un nouveau ligand. On peut donc imaginer ce complexe comme une espèce pré-catalytique (par dissociation du tht) ou bien comme un précurseur d'or(I) accessible pour une étude plus poussée en coordination. C'est ce que nous nous sommes proposé de démontrer dans la suite de cette étude.

C. Réactivité du complexe 5

1. Réactivité du complexe 5 vis-à-vis du phosphine-alane 1

Essayer de substituer le ligand tht sur **5** par un deuxième équivalent de phosphine-alane **1** présente plusieurs intérêts. Premièrement, c'est une expérience qui permet de savoir si le ligand tht est labile ou si la liaison S-Au est trop forte pour qu'il soit déplacé. Deuxièmement, il peut être intéressant de voir quel type de comportement peut avoir un deuxième acide de Lewis dans la sphère de coordination du métal. On pourrait se demander si l'obtention d'une structure pontée dans la sphère de coordination du métal par un ion chlorure est possible, ce type de coordination étant inconnu.

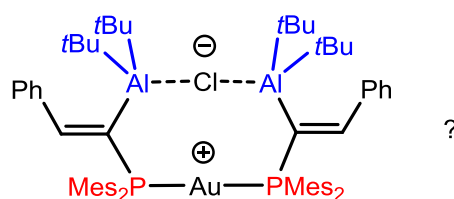


Figure 36. Complexe zwitterionique imaginé par déplacement du tht de **5**

a) Synthèse et caractérisation

La réaction a été effectuée par ajout de dichlorométhane sur un mélange équimolaire de **1** et **5** en poudre à température ambiante. Après 10 minutes sous agitation à cette température le milieu est limpide et légèrement jaune. Le contrôle du milieu réactionnel par RMN ^{31}P montre la disparition du signal correspondant aux espèces **1** et **5** et l'apparition d'un nouveau signal très large à champ plus faible (**6**, $\delta = 31.6$ ppm) ainsi qu'une espèce très minoritaire résonnant sous la forme d'un système AB (**7**, $\delta = 13.8$, $\delta = 24.8$). **7** a été ensuite identifié comme le produit d'hydrolyse de **6**, nous en reparlerons un peu plus loin dans ce chapitre. La largeur du signal de **6** peut indiquer un comportement fluxionnel en solution.

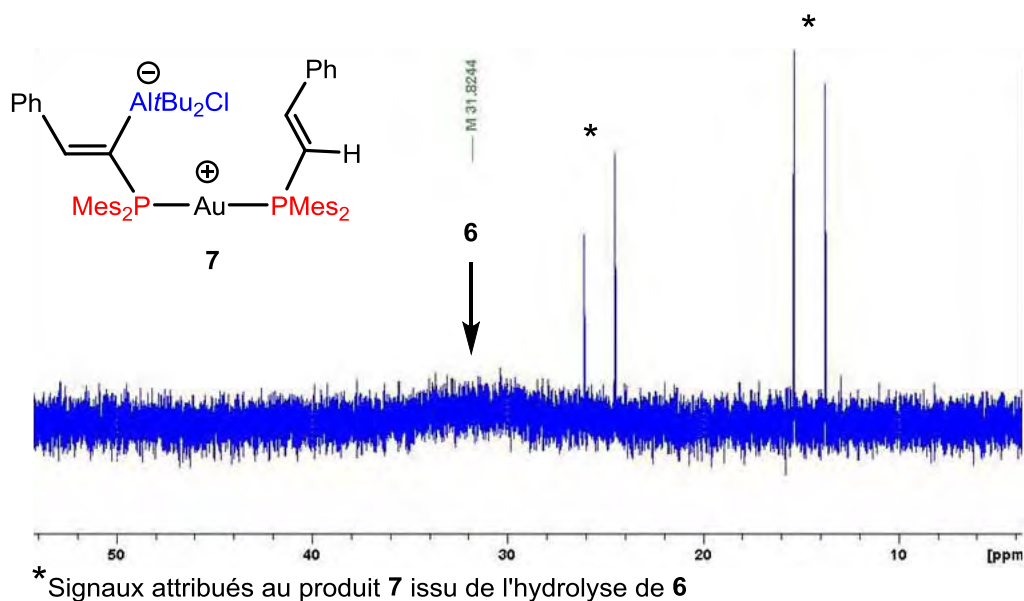


Figure 37. Spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel issu de la réaction de 5 avec 1

Le spectre de RMN du proton est, quant à lui, plutôt bien résolu. La zone aliphatique indique que la molécule 6 est symétrique donnant un seul signal pour l'ensemble des groupements *tert*-butyles, un seul pour les $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$ et un pour les $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$. Après filtration et précipitation, le composé 6 est obtenu sous la forme d'une poudre blanche. Le contrôle de ce solide par RMN ^1H indique l'absence de signaux correspondant au tht ce qui pourrait indiquer que le ligand 1 l'a effectivement déplacé lors de la coordination. De plus, à l'endroit où résonne habituellement le proton oléfinique dans la zone aromatique, on observe un unique signal large. L'analyse du composé par spectrométrie de masse en électrospray fournit la masse exacte de l'espèce $[\text{6-Cl}]^+$ et confirme ainsi la présence d'un deuxième équivalent du ligand 1 sur l'or ainsi que le déplacement du tht. Finalement, la RMN du $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ est très mal résolue et n'apporte aucune information.

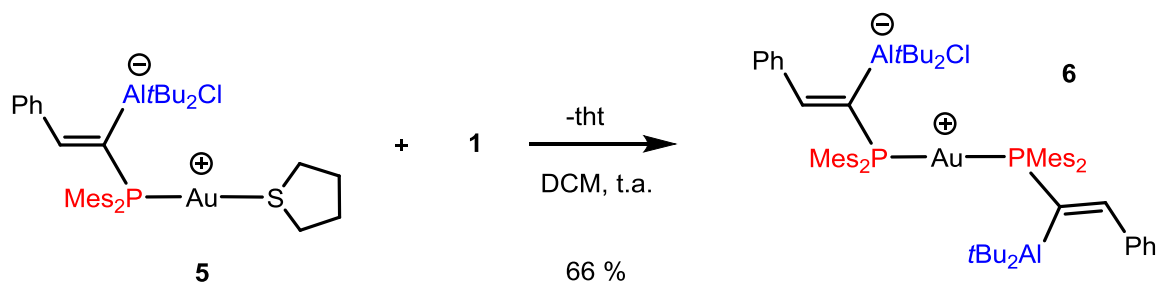
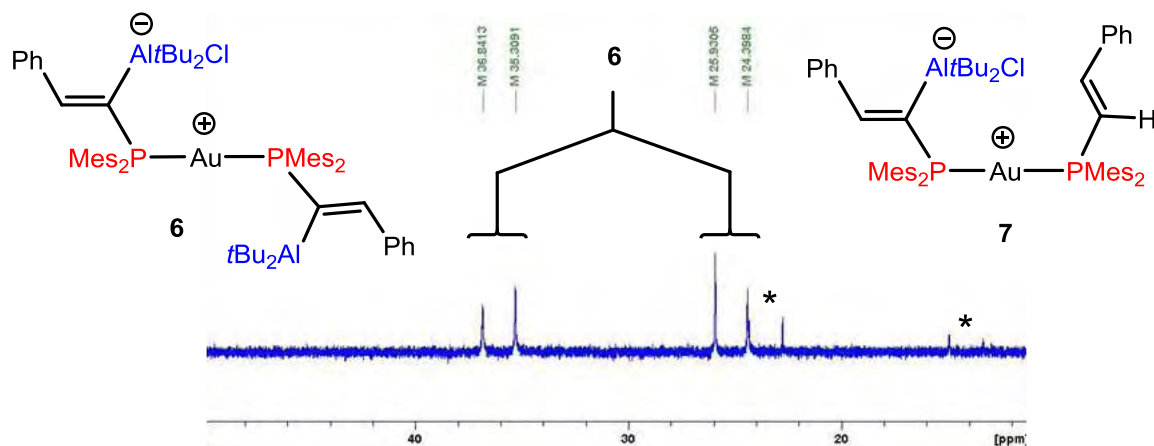


Figure 38. Synthèse de 6

L'ensemble de ces données spectroscopiques semblent parler en faveur d'un complexe diphosphine symétrique et fluxionnel. Nous avons donc réalisé des analyses RMN à basse température afin d'obtenir plus d'informations. En baissant la température, le signal observé en RMN ^{31}P semble disparaître puis se divise nettement en deux signaux distincts à partir de $-60\text{ }^\circ\text{C}$. A $-80\text{ }^\circ\text{C}$, un système AB net ($\delta = 25.2\text{ ppm}$ et $\delta = 36.1\text{ ppm}$) est observé avec une grande constante de couplage J_{PP} de 309.0 Hz caractéristique du couplage en *trans* à travers l'or ($\delta = 25.2\text{ ppm}$ et $\delta = 36.1\text{ ppm}$).



* Signaux attribués au produit **7** issu de l'hydrolyse de **6**

Figure 39. Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **6** à $-80\text{ }^\circ\text{C}$

En RMN ^1H , deux signaux correspondant au proton oléfinique de chaque bras phosphine sont observés. L'un est très déblindé ($\delta = 9.23\text{ ppm}$) et l'autre beaucoup moins ($\delta = 7.44\text{ ppm}$) ce qui peut laisser entendre qu'un seul des bras phosphine-alane possède un aluminium tétracoordiné. Étant donné qu'il n'y a qu'un ion chlorure par complexe en solution, on peut penser qu'un des bras possède un fragment alane pendant (mode de coordination **I**) et l'autre un fragment de type chloroaluminate. Dans ce cas, la symétrie du complexe observée en RMN à température ambiante correspondrait à un équilibre rapide d'échange de l'ion chlorure entre les aluminiums. On peut noter ici que le composé **6** est très sensible à l'eau et le solubiliser entraîne automatiquement la formation d'une petite quantité du composé **7**, correspondant à l'hydrolyse d'un des bras phosphine-alane.

L'obtention de monocristaux de **6** d'une solution saturée dans un mélange dichlorométhane / pentane à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ont permis une analyse par DRX. Les données obtenues sont de mauvaise qualité car la grande sensibilité de **6** est un obstacle à sa cristallisation et il est impossible de discuter les distances interatomiques au sein du complexe. Néanmoins, la connectivité observée confirme les observations faites à basse température. L'or est dicoordiné par deux ligands phosphine-alane **1**. Un bras possède un fragment de type chloroaluminate tandis que l'autre est pendant et pointe vers l'extérieur du complexe.

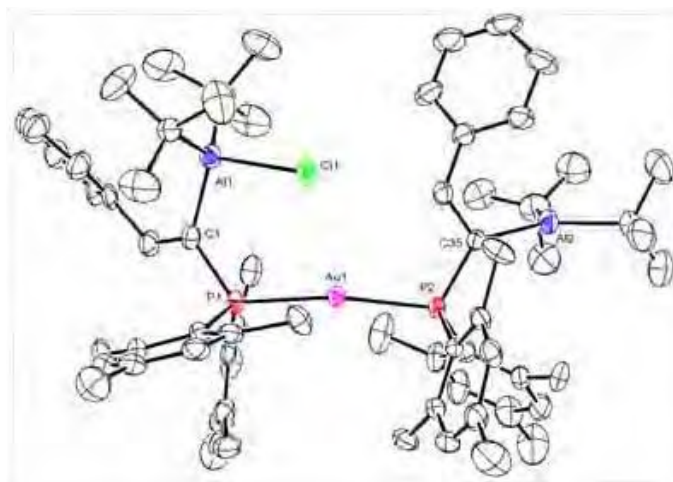


Figure 40. Structure du complexe **6** obtenue par DRX

Une analyse par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable a permis d'obtenir la constante de vitesse associée au processus d'échange de chlorure. Cette constante $k = 10^3 \text{ s}^{-1}$ à la coalescence (20°C) est grande et correspond à une énergie d'activation faible de $12.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

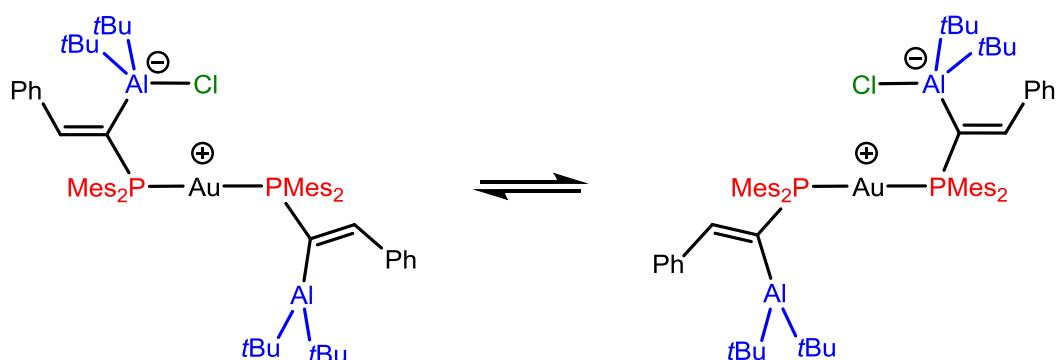


Figure 41. Equilibre observé à température ambiante

b) Discussion

La formation du complexe **6** prouve que le déplacement du tht sur le centre d'or cationique est possible. Des calculs de DFT sur la thermochimie de la réaction ont même montré que cette réaction est extrêmement favorable ($\Delta G = -27.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). De manière intéressante, les mêmes calculs ont permis de détecter le produit de coordination pontée par l'ion chlorure, que l'on avait imaginé, comme un autre minimum local plus en haut en énergie de $17.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Il s'agit en fait d'un intermédiaire symétrique entrant en jeu lors de l'équilibre d'échange de l'ion chlorure quasiment aussi haut en énergie que l'état de transition. On peut invoquer la congestion stérique dans ce conformère ponté pour expliquer son instabilité relativement à **6**. En effet dans la structure de **6**, les deux fragments aluminés sont orientés de manière à minimiser cet encombrement.

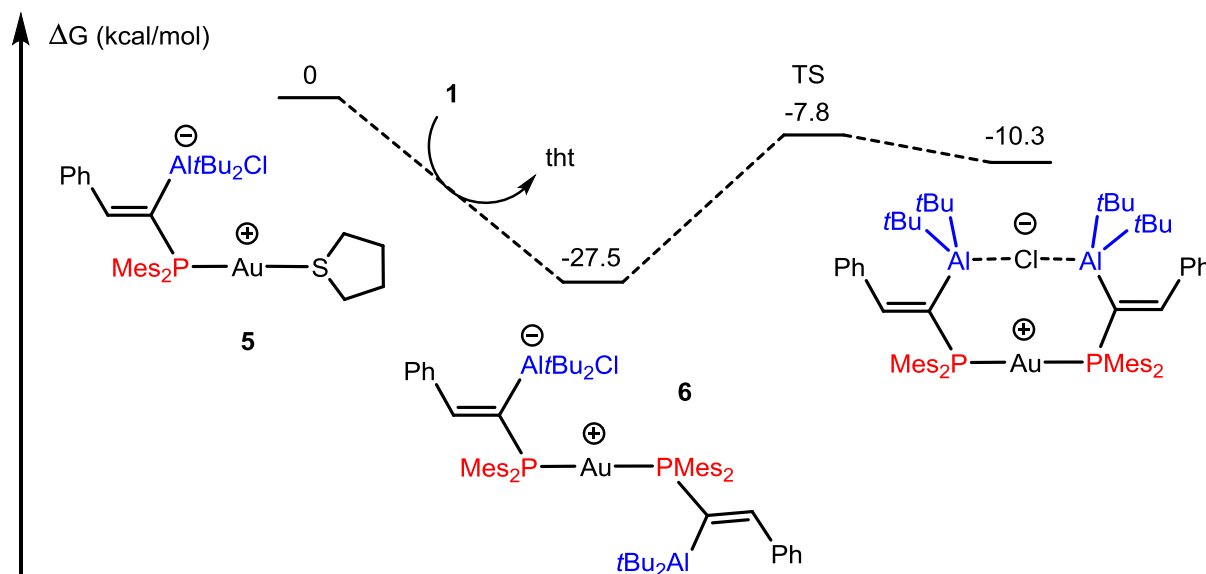


Figure 42. Profil thermodynamique de la formation de 6 et de l'équilibre d'échange de chlorure en solution calculé par DFT

Nous avons montré que le ligand thioéther coordonné à l'or dans le complexe 5 peut être déplacé facilement par le ligand 1 pour conduire au complexe diphosphine correspondant. Nous nous sommes demandés si le ligand thioéther est suffisamment labile pour que le complexe 5 soit actif en catalyse.

2. Utilisation en catalyse

a) Choix de la réaction à mettre en oeuvre

Alors que classiquement, en catalyse à l'or(I), l'espèce active est générée par ajout d'un sel d'argent à un complexe d'or(I) neutre, le phosphine-alane ionise la liaison Au-Cl par simple coordination. Pour valider l'approche consistant à utiliser le ligand ambiphile 1 en tant que ligand et abstracteur de chlorure, il est important de montrer que le complexe 6 est actif en catalyse. Cette condition n'est absolument pas triviale car elle repose sur la stabilité du complexe en condition catalytique, rappelons que le ligand contient une liaison Al-C potentiellement réactive, et sur sa capacité à dissocier le ligand soufré pour être accessible au substrat. On sait à présent qu'une phosphine peut déplacer le tth mais un système π d'alcyne par exemple est en général moins donneur. Etant donné que seul un complexe cationique de type [(Phosphine)Au(tth)][X] a été décrit comme catalyseur dans la littérature,^[37] il nous a paru logique d'appliquer le complexe 5 à cette même réaction de catalyse. Il convient d'indiquer ici que ces essais n'avaient en rien pour but de concurrencer un système existant mais plutôt de servir de preuve de concept. La réaction de catalyse en question décrite par le groupe de Hashmi mettait en jeu un complexe assez sophistiqué de type [(KITPHOS)Au(tth)][OTf] pour la cycloisomérisation de propargylamides en méthylène dihydrooxazole. Comme beaucoup de cyclisations intramoléculaires catalysées par l'or mettant en jeu l'attaque d'un nucléophile sur un système π activé d'alcyne, cette réaction se fait dans des conditions douces et avec une totale économie d'atome. De plus, le motif dihydrooxazole substitué ainsi obtenu est un intermédiaire synthétique intéressant et, par simple isomérisation, conduit à l'oxazole correspondante. Les oxazoles se retrouvent dans une large gamme de composés naturels, tout particulièrement dans les

substances d'origine marine qui présentent, pour certaines d'entre elle, de bonne activité en tant qu'agent anti-tumoraux.^[38] On peut noter que la même réaction catalysée par l'or (III) conduit directement à l'oxazole,^[39] bien que la méthylène dihydrooxazole peut être observé intermédiairement.^[40]

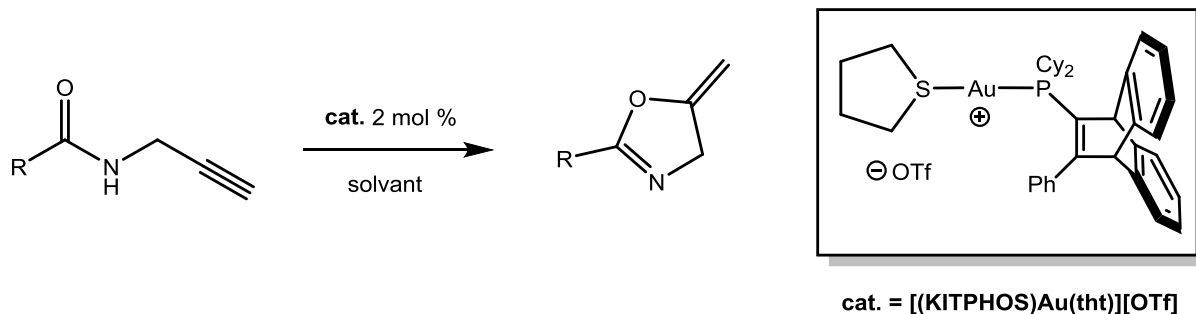
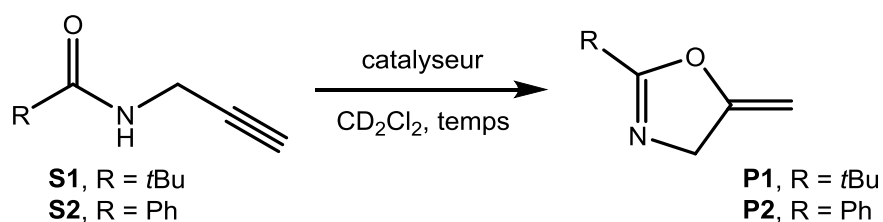


Figure 43. Cycloisomérisation des propargylamides catalysées par l'or(I)

Parmi les six substrats utilisés dans cette étude, nous avons ciblé les dérivés *tert*-butyle et phényle ($R = t\text{Bu}, \text{Ph}$) de l'amide propargylique car ils sont faciles d'accès (une étape) et que les conditions décrites pour leur cycloisomérisation ne nécessitent aucun chauffage, ce qui pourrait entraîner la dégradation du complexe **5**. Pour chaque substrat, un blanc catalytique avec 2 mol % de Ph_3PAuCl a été effectué de manière à s'assurer que la réaction n'est pas catalysée par les complexes d'or(I) neutres. Etant donné la complexité du catalyseur à ligand KITPHOS, les résultats obtenus ont été comparés au complexe de référence $(\text{PPh}_3)\text{AuNTf}_2$ dont l'activité est décrite dans les mêmes conditions catalytiques.^[37,39]

b) Résultats et discussion

Les réactions de catalyse ont été effectuées en tube RMN avec un étalon interne de façon à faciliter le suivi et les conditions catalytiques sont les mêmes que celles utilisées par Hashmi pour une comparaison directe des résultats.^[37,39]



Entrée	Substrat	Catalyseur	Durée (h)	Conversion (%)
1	S1	5	4 h	99
2	S1	Ph₃PAuCl	4 h	0
3	S1	Ph₃PAuNTf₂	4 h	> 99
4	S2	5	36 h 76 h	79 98
5	S2	Ph₃PAuCl	76 h	1
6	S2	Ph₃PAuNTf₂	36 h	79

Conditions: [substrat] = 0.5 M, charge cat. = 2 mol %, t.a.

Figure 44. Résultats catalytiques pour la cyclisation des propargylamides

Comme attendu, le complexe d'or(I) neutre (Ph₃P)AuCl est complètement inactif vis-à-vis de ces transformations contrairement à **5** qui s'avère aussi actif que le complexe d'or cationique modèle (Ph₃P)AuNTf₂ à cycliser les deux substrats. Le dihydrooxazole **P1** est obtenu de façon quantitative en 4h tandis que **S2** est cyclisomérisé à 98 % en 76 h. La grande différence de réactivité entre **S1** et **S2** peut s'expliquer par le mécanisme de la réaction. Il fait intervenir l'attaque nucléophile du groupement carbonyle de l'amide sur le système π de l'alcyne activé par l'or. On peut supposer que le groupement carbonyle de **S1**, plus riche, est donc plus efficace.

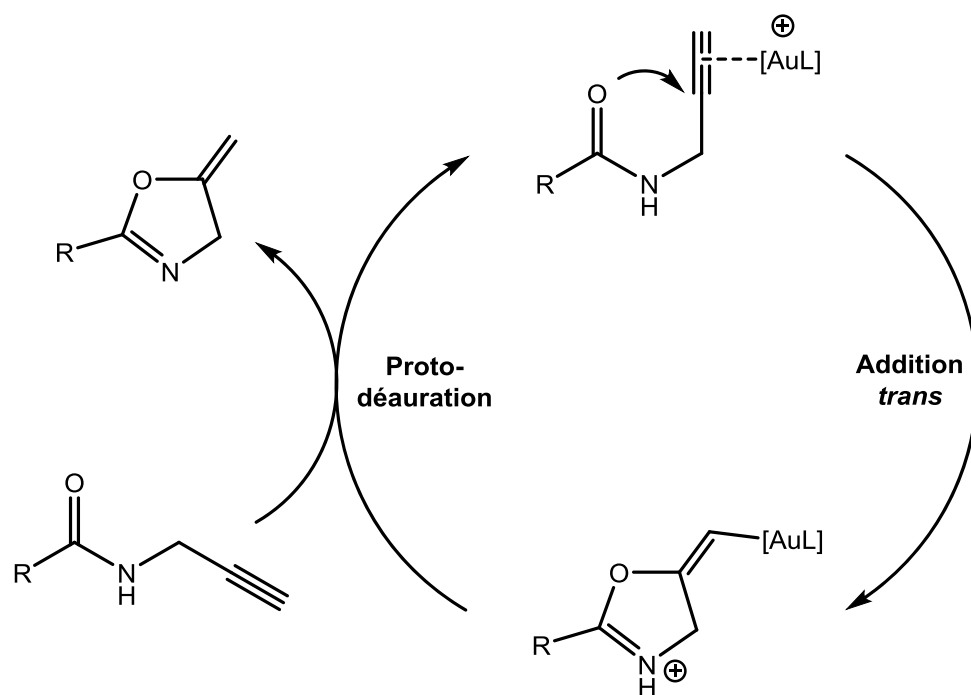


Figure 45. Cycloisomérisation des propargylamides catalysé par l'or(I)

Ces résultats en catalyse valident l'approche « ambiphile » pour la catalyse à l'or (I). De plus, alors que l'on aurait pu s'attendre à une activité faible de **5** du fait de l'encombrement du ligand, il reste aussi actif qu'un système catalytique de référence. Ceci peut être expliqué par la coordination linéaire autour de l'or qui tend à minimiser l'encombrement stérique.

Le complexe **5** possède une réactivité intéressante, autant comme source de fragment $[1(Cl)Au]$ pour la chimie de coordination, qu'en catalyse à l'or(I). Les calculs DFT ont permis de localiser son analogue **5'** neutre comme un minimum légèrement plus haut en énergie (4 kcal.mol^{-1}), ce qui laisse supposer que ce complexe est synthétiquement accessible. Dans la continuité des résultats obtenus, nous sommes demandés si la déstabilisation de la forme zwitterionique pourrait conduire à l'obtention de ce complexe neutre.

3. Coordination à un fragment d'or(I) pauvre

a) Choix du fragment métallique

Afin de déstabiliser la forme zwitterionique résultant de la coordination du ligand **1** à un fragment AuCl et d'obtenir un composé neutre résultant du simple déplacement d'un ligand L sur l'or(I), nous nous sommes tournés vers un précurseur d'or(I) pauvre en électrons, $(Me_2S)AuCl$. Ce complexe est très similaire à son équivalent possédant un thioéther cyclique (tht)AuCl à ceci près que le diméthylsulfure est un moins bon ligand σ -donneur que le tht. Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'obtention d'une forme zwitterionique soit défavorisée par une trop faible stabilisation de l'or cationique dans le produit.

b) Synthèse et caractérisation en solution

La réaction a été effectuée par ajout d'une solution du ligand **1** dans le toluène à une suspension du complexe $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ dans le même solvant à basse température. En remontant à température ambiante, le milieu réactionnel devient limpide et incolore puis un précipité noir important se forme. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ d'un aliquot du brut prélevé à basse température indique la disparition du singulet correspondant au produit de départ et la présence de deux nouvelles espèces. La première résonne sous la forme d'un singulet à champs faible (**8**, $\delta = 17$ ppm ; **1**, $\delta = -14.2$ ppm) et la deuxième résonne sous la forme d'un système AB (**7**, $\delta = 13.8$, $\delta = 24.8$) avec une grande constante de couplage J_{PP} de 321.0 Hz caractéristique d'un couplage de deux phosphines en position *trans* de l'or(I). Le singulet disparaît très vite à température ambiante et le système AB devient le seul signal observé en RMN ^{31}P . Comme nous le verrons dans la suite, le complexe **7** est le produit d'hydrolyse de **6** déjà observé.

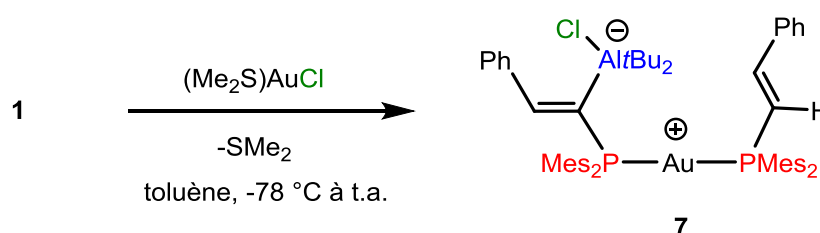


Figure 46. Synthèse du complexe **7**

C'est la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ couplée au proton qui permet d'élucider la connectivité au sein du complexe **7**. La phosphine la plus déblindée ($\delta = 24.8$ ppm) résonne sous la forme d'un doublet de doublet car elle couple avec l'autre phosphine en *trans* ($\delta = 13.8$ ppm) et avec le proton oléfinique en 3J ce qui est diagnostique du ligand **1**. Le signal de ce proton oléfinique est fortement déblindé par rapport à **1** ce qui laisse supposer que l'atome de chlore a migré sur l'aluminium ($\delta = 7.87$ ppm, **1** $\delta = 7.37$ ppm) et la constante de couplage avec le phosphore est grande ($^3J_{\text{HP}} = 43.8$ Hz) ce qui est caractéristique de la coordination de la phosphine. L'autre phosphine résonne de façon intéressante sous la forme d'un pseudo-dt ce qui est en accord avec ce qui a été observé auparavant lors de l'hydrolyse du ligand **1**. En effet, la phosphine hydrolysée **1-hyd** comporte un proton oléfinique de plus en position géminée du phosphore (du fait de la rupture de la liaison $\text{Al-C}_{\text{sp}^2}$) et couple avec ces deux protons avec une constante de couplage similaire ($^2J_{\text{HP}} \approx ^3J_{\text{HP}} \approx 20.5$ Hz) de manière que l'on observe un pseudo-t.

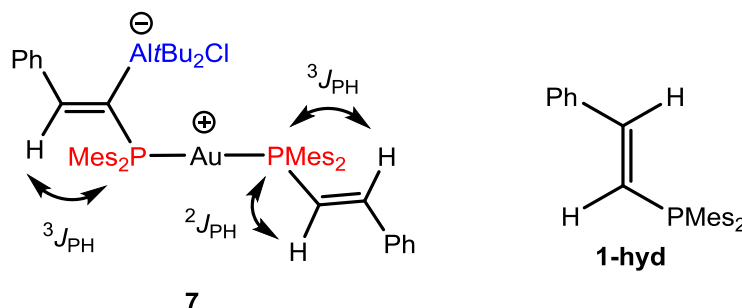


Figure 47. Couplage J_{HP} dans **7** et le produit d'hydrolyse **1-hyd** de **1**

La présence de deux bras phosphines, l'un correspondant à **1** et l'autre à son produit de rupture de la liaison Al-Csp² **1-hyd** a été confirmée par une analyse de **7** par spectrométrie de masse qui donne une masse exacte correspondant à la formule générale [(**1**)(**1-hyd**)AuCl].

La structure de l'espèce **8** n'a pas pu être déterminée étant donné qu'il se transforme en **7** même à basse température empêchant son isolation ou bien sa caractérisation par RMN.

c) Discussion sur la formation du complexe **7**

Cette réaction soulève plusieurs questions. Quelle est l'espèce **8** observée en RMN du phosphore qui résonne sous la forme d'un singulet ? Pourquoi y-a-t-il deux phosphines sur le métal alors que nous nous attendions à générer un complexe stabilisé par le diméthylsulfure ? De plus, comment peut-on expliquer qu'un des bras phosphine s'hydrolyse au cours de la réaction ? On peut raisonnablement proposer trois mécanismes pour la formation de **7** faisant tous intervenir une espèce monophosphine de l'or(I) pouvant correspondre à l'espèce transitoire **8** observée en RMN ³¹P.

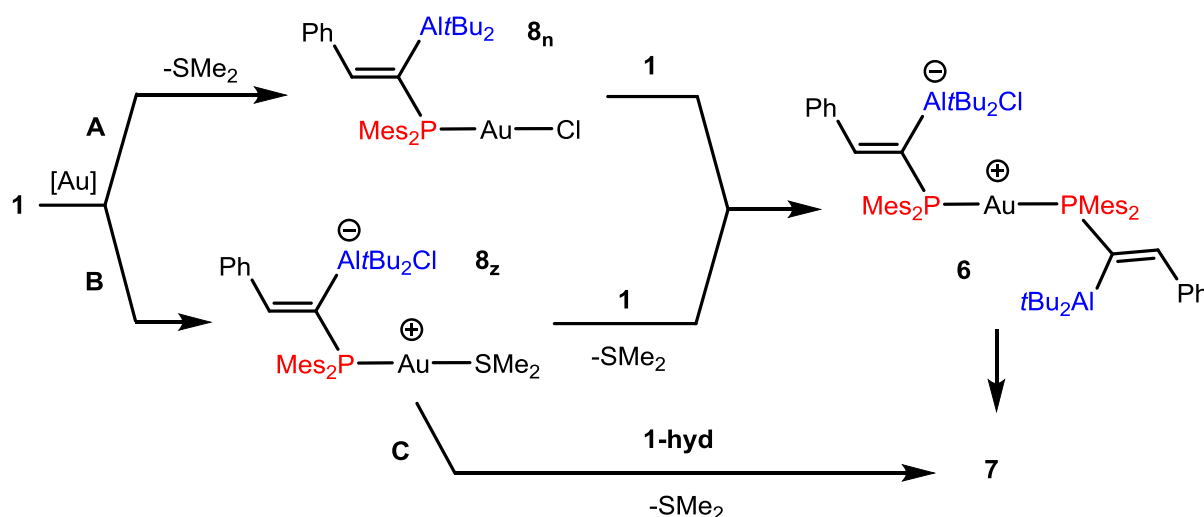


Figure 48. Mécanismes envisagés pour la formation de **7**

Suivant le mécanisme **A**, le ligand ambiphile **1** déplace le diméthylsulfure ce qui conduit à une espèce de type P-Au-Cl neutre **8_n**. On peut ensuite imaginer qu'une deuxième molécule de ligand déplace le ligand X par abstraction / coordination. Suivant le mécanisme **B**, l'ionisation de la liaison Au-Cl est la première étape et conduit à une structure zwitterionique **8_z**, le deuxième équivalent de ligand n'ayant qu'à déplacer le diméthylsulfure. Le mécanisme **C** est proche du mécanisme **B** à ceci près que c'est un équivalent de ligand déjà hydrolysé **1-hyd** qui déplace le diméthylsulfure sur le complexe cationique d'or.

Certaines observations expérimentales permettent d'écarter les chemins réactionnels **A** et **B** et donc de suggérer le chemin réactionnel **C** comme étant le plus probable. Tout d'abord, la grande similitude des déplacements chimiques en RMN ^{31}P de l'espèce **5** précédemment caractérisée et de l'espèce transitoire **8_z** pourrait indiquer que les deux espèces sont de nature similaire et que les chemins **B** ou **C** sont préférés. On peut imaginer que, bien que $[\text{Ph}_3\text{P-Au-SMe}_2][\text{OTf}]$ est connu et stable,^[35] ce type de complexe d'or (I) stabilisé par un ligand faible DMS peut être instable avec le co-ligand **1**.

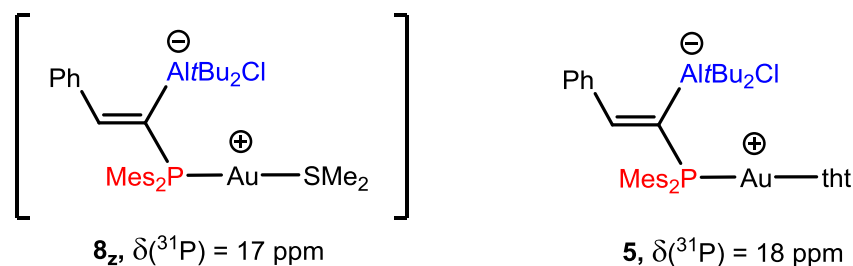


Figure 49. $\delta(^{31}\text{P})$ de l'espèce hypothétique **8_z** et du complexe **5**

De plus, le mécanisme **B** proposé conduirait finalement à l'espèce diphosphine **6**, déjà caractérisée, dans laquelle les deux bras phosphines sont intègres. Il est difficile d'expliquer qu'un des bras s'hydrolyse ensuite spontanément pour conduire à **7**. En effet, bien que **6** s'hydrolyse partiellement lorsqu'il est solubilisé pour donner **7** (du fait de sa grande sensibilité), c'est un complexe stable en solution.

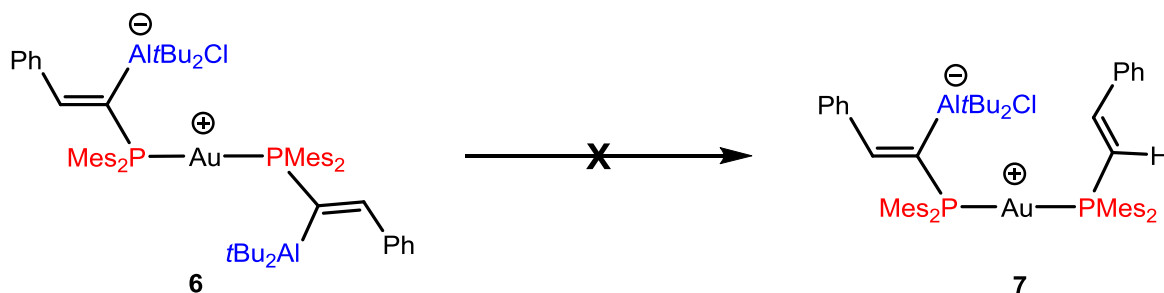


Figure 50. Transformation de **6** en **7**

En l'absence de plus amples évidences mécanistiques, le mécanisme **C** est le plus cohérent avec les observations expérimentales même si aucune donnée ne permette d'expliquer l'hydrolyse spontanée du deuxième équivalent de ligand avant la coordination.

Bien que la formation du complexe **7** semble suivre un mécanisme assez complexe, elle montre clairement que la coordination du ligand **1** conduit systématiquement à l'ionisation du métal par abstraction d'un chlorure. **7** représente aussi la preuve d'une limitation pour la préparation d'espèces électrophiles par coordination de **1** sur l'or(I). Cette limitation est électronique et seul un ligand suffisamment donneur en position *trans* de l'or permettrait l'isolation du zwitterion.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons montré au cours de ce chapitre que le monophosphine-alane possède une très forte propension à l'activation des liaisons M-Cl et se comporte selon deux modes de coordination différents qui sont fonction de la géométrie du fragment métallique. Dans le cas du rhodium(I) et du palladium(II), un mode de coordination de type II conduisant à la formation de métallacycles est observé. Dans le cas de l'or(I), on observe une coordination de type III, l'ionisation du métal de transition est totale et conduit à la séparation complète des paires d'ions au sein d'un zwitterion.

La coordination aux différents fragments Au(I)-Cl montre de façon intéressante que c'est bien l'acidité de l'aluminium qui dirige la coordination au fragment métallique et que le ligand ambiphile remplace préférentiellement un ligand X sur le métal plutôt qu'un ligand L. Ce comportement inhabituel nous a permis d'accéder à différents complexes cationiques de l'or(I) variant dans la nature du ligand en position *trans* du phosphine-alane (**1-Hyd.**, PMe_3 , tht, **1**). Le complexe cationique stabilisé par le ligand tétrahydrothiophène s'est révélé être particulièrement intéressant du fait de la labilité du ligand tht. Ce complexe est en effet réactif vis-à-vis du monophosphine-alane lui-même et conduit à une espèce diphosphine de l'or cationique dans laquelle un échange rapide d'ion chlorure a lieu entre les deux fragments aluminés.

Ce complexe cationique s'est aussi avéré efficace en catalyse de cycloisomérisation à l'or(I) ce qui ouvre des perspectives quant à l'utilisation des ligands ambiphiles pour palier à l'utilisation classique d'agents d'activation. En effet, la coordination du monophosphine-alane à l'or(I) permet de générer l'espèce active en une seule étape et représente donc une alternative intéressante à l'utilisation des sels d'argent qui sont onéreux, sensibles à la lumière et non innocent dans certains processus catalytiques. Bien sûr, l'utilisation plus commune de tels ligands en catalyse nécessite un travail préalable de modification des synthèses et de design visant à obtenir des motifs plus accessibles et moins sensibles.

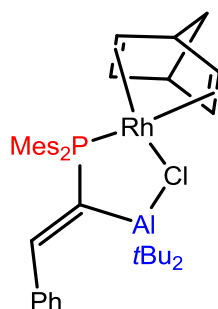
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Bouhadir, A. Amgoune, D. Bourissou, *Adv. Organomet. Chem.* **2010**, *58*, 1–89.
- [2] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.
- [3] A. Börner, J. Ward, K. Kortus, H. B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2219–2228.
- [4] L. B. Fields, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2229–2240.
- [5] M. P. Boone, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8508–8511.
- [6] A. Fischbach, P. R. Bazinet, R. Waterman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2008**, *27*, 1135–1139.
- [7] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8777–8784.
- [8] S. Bontemps, G. Bouhadir, D. C. Apperley, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 428–435.
- [9] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [10] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072–5073.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975–2976.
- [12] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 8786–8794.
- [13] M.-H. Thibault, J. Boudreau, S. Mathiotte, F. Drouin, O. Sigouin, A. Michaud, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2007**, *26*, 3807–3815.
- [14] J. Boudreau, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2011**, *30*, 511–519.
- [15] M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586.
- [16] M. Sircoglou, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1675–1678.
- [17] M. Sircoglou, N. Saffon, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 6780–6784.
- [18] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Sloopweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928.
- [19] C. Appelt, Thesis, *Synthese Und Reaktivität von Frustrierten Lewis-Paaren Auf Der Basis von Aluminium Und Phosphor*, Münster, **2012**.

- [20] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928.
- [21] W. Uhl, H. R. Bock, M. Claesener, M. Layh, I. Tiesmeyer, E.-U. Würthwein, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11557–11564.
- [22] W. Uhl, C. Appelt, J. Backs, H. Westenberg, A. Wollschläger, J. Tannert, *Organometallics* **2014**, *33*, 1212–1217.
- [23] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396–8397.
- [24] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646.
- [25] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661.
- [26] J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131–11133.
- [27] F. Bertini, F. Hoffmann, C. Appelt, W. Uhl, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2013**, *32*, 6764–6769.
- [28] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4256–4259.
- [29] L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3598–3610.
- [30] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179.
- [31] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5911–5914.
- [32] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465–1477.
- [33] E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455–5459.
- [34] P. Pérez-Galán, N. Delpont, E. Herrero-Gómez, F. Maseras, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5324–5332.
- [35] A. Sladek, H. Z. Schmidbaur, *Naturforsch. B. Chem. Sci.* **1996**, *51*, 1207–1209.
- [36] I. O. Koshevoy, M. Haukka, S. I. Selivanov, S. P. Tunik, T. A. Pakkanen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8926–8928.
- [37] S. Doherty, J. G. Knight, A. S. K. Hashmi, C. H. Smyth, N. A. B. Ward, K. J. Robson, S. Tweedley, R. W. Harrington, W. Clegg, *Organometallics* **2010**, *29*, 4139–4147.
- [38] G. Pattenden, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 607–618.
- [39] J. P. Weyrauch, A. S. K. Hashmi, A. Schuster, T. Hengst, S. Schetter, A. Littmann, M. Rudolph, M. Hamzic, J. Visus, F. Rominger, et al., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 956–963.
- [40] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4391–4394.

- [41] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, G. J. R. Cheeseman, Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., **2009**.
- [42] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [43] W. J. Hehre, R. Ditchfeld, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [44] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [45] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [46] H. P. D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [47] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.

PARTIE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

$[(\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}t\text{Bu}_2)\text{Rh}(\text{Cl})(\text{nbd})] \mathbf{2}$ **Protocol**

Toluene (3 mL) was added on a mixture of $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}t\text{Bu}_2 \mathbf{1}$ (70 mg, 0.136 mmol) and $[\text{Rh}(\text{nbd})(\mu\text{-Cl})_2]$ (31.5 mg, 0.068 mmol, 0.5 equiv.) at -78°C . The resulting suspension was allowed to warm to room temperature giving a clear orange solution. After removal of toluene under reduced pressure, crystals of the desired rhodium complex were obtained from a dichloromethane/pentane saturated solution at room temperature with a yield of 56 %.

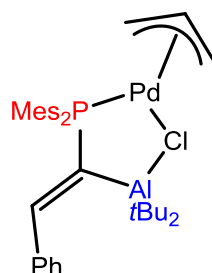
Characterization

HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for $[\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{AlPRhCl}]^+$, 707.2834; found, 707.2831; Anal. Calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{AlPRhCl}$; C, 66.26; H, 7.32. Found: C, 66.56; H, 7.30; Melting point: 144.3°C (decomposition).

^1H NMR (499.9 MHz, -80°C , CD_2Cl_2 , δ): 0.24 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 0.36 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.18 – 1.22 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{-nbd}}$), 1.50 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 1.80 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 2.22 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Csp}2\text{-nbd}}$), 2.23 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 2.93 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 3.03 (m, 1H, CH_{nbd}), 3.69 (m, 2H, CH_{nbd} and $\text{H}_{\text{Csp}2\text{-nbd}}$), 3.88 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 4.83 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Csp}2\text{-nbd}}$), 5.09 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Csp}2\text{-nbd}}$), 6.67 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 6.70 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 7.06 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 7.17 – 7.30 (m, 6H, CH_{Ph} and H_{CCP}).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, -80°C , CD_2Cl_2 , δ): 15.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, $\text{Al}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$), 16.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, $\text{Al}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$), 20.2 (s, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 20.3 (s, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 22.9 (s, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 25.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 27.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 28.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 30.1 (s, 3C, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 30.9 (s, 3C, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 48.5 (d, $J_{\text{CRh}} = 10.6$ Hz, $\text{C}_{\text{sp}2\text{-nbd}}$), 49.0 (s, CH_{nbd}), 51.1 (s, CH_{nbd}), 56.5 (d, $J_{\text{CRh}} = 13.7$ Hz, $\text{C}_{\text{sp}2\text{-nbd}}$), 62.8 (s, $\text{CH}_{2\text{nbd}}$), 76.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, $\text{C}_{\text{sp}2\text{-nbd}}$), 77.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, $\text{C}_{\text{sp}2\text{-nbd}}$), 122.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.2$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 126.9 (s, 2C, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 127.4 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 127.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 41.2$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 128.5 (s, 2C, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 130.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 130.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 130.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 130.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 137.8 (s, $\text{C}_{\text{p-Mes}}$), 139.9 (s, $\text{C}_{\text{p-Mes}}$), 140.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 140.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 140.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 27.5$ Hz, H_{CCP}), 141.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.6$ Hz, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 141.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 25.4$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 144.1 (s, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 150.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, H_{CCP}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, -80°C , CD_2Cl_2 , δ): 27.5 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 150.6$ Hz).

[(Mes₂P(C=CHPh)Al*t*Bu₂)Pd(Cl)(allyl)] 3**Protocol**

Toluene (3 mL) was added on a mixture of Mes₂P(C=CHPh)Al*t*Bu₂ **1** (70 mg, 0.136 mmol) and [Pd(allyl)(μ-Cl)]₂ (25.0 mg, 0.068 mmol, 0.5 equiv.) at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature under stirring giving a thin black suspension in a yellowish solution. The solid was eliminated by filtration and the supernatant was concentrated to dryness under reduced pressure. Analytically pure pale yellow crystals of the desired palladium complex were obtained after two crystallizations from a saturated dichloromethane solution at room temperature with a yield of 59 %.

Characterization

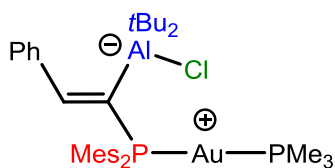
HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₃₇H₅₁AlPPdCl]⁺, 657.25850; found, 657.2585; Anal. Calcd. for C₃₇H₅₁AlPPdCl; C, 63.88; H, 7.39. Found: C, 64.12; H, 7.35; Melting point: 148.6 °C (decomposition).

¹H NMR (499.9 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.46 (s, 9H, *t*Bu), 0.55 (s, 9H, *t*Bu), 2.29 (s, 6H, CH_{3*p*-Mes}), 2.32 (s, 6H, CH_{3*o*-Mes}), 2.56 (s, 6H, CH_{3*o*-Mes}), 2.60 (m, 1H, CH_{2allyl}), 2.70 (d br., 1H, *J*_{HH} = 12.0 Hz, CH_{2allyl}), 3.55 (dd, 1H, *J*_{PH} = 9.6 Hz, *J*_{HH} = 13.7 Hz, CH_{2allyl}), 4.45 (ddd, 1H, *J*_{HP} = 7.3 Hz, *J*_{HH} = 7.6 Hz, *J*_{HH} = 2.2 Hz, CH_{2allyl}), 5.55 (m, 1H, CH_{allyl}), 6.90 (d, 2H, ⁴*J*_{HP} = 2.9 Hz, CH_{*m*-Mes}), 6.92 (d, 2H, ⁴*J*_{HP} = 2.9 Hz, CH_{*m*-Mes}), 7.21 – 7.37 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.43 (d, 1H, ³*J*_{HP} = 38.2 Hz, H_{CCP}).

¹³C {¹H} NMR (125.8 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 17.2 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 20.8 (d, ⁵*J*_{CP} = 1.1 Hz, CH_{3*p*-Mes}), 20.9 (d, ⁵*J*_{CP} = 1.1 Hz, CH_{3*p*-Mes}), 25.8 (d, 2C, ³*J*_{CP} = 7.8 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 26.2 (d, 2C, ³*J*_{CP} = 8.7 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 31.7 (s, 3C, CH_{3*t*Bu}), 31.8 (s, 3C, CH_{3*t*Bu}), 62.1 (d, *J*_{CP} = 5.7 Hz, CH_{2allyl}), 74.5 (d, *J*_{CP} = 30.0 Hz, CH_{2allyl}), 118.0 (d, *J*_{CP} = 30.0 Hz, CH_{allyl}), 128.0 (d, 2C, *J*_{CP} = 1.9 Hz, CH_{Ph}), 128.2 (s, CH_{*p*-Ph}), 128.3 (d, ¹*J*_{CP} = 36.2 Hz, C_{*ipso*-Mes}), 128.5 (d, ²*J*_{CP} = 28.7 Hz, C_{*ipso*-Mes}), 129.1 (s, 2C, CH_{Ph}), 131.6 (d, 2C, ³*J*_{CP} = 7.9 Hz, CH_{*m*-Mes}), 131.6 (d, 2C, ³*J*_{CP} = 7.9 Hz, CH_{*m*-Mes}), 139.7 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.1 Hz, C_{*p*-Mes}), 140.6 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.1 Hz, C_{*p*-Mes}), 142.2 (d, ³*J*_{CP} = 26.0 Hz, C_{*ipso*-Ph}), 142.3 (d, 4C, ²*J*_{CP} = 8.4 Hz, C_{*o*-Mes}), 143.4 (d, ¹*J*_{CP} = 9.5 Hz, Al-C_{sp2}), 154.1 (d, ²*J*_{CP} = 11.1 Hz, H_{CCP}).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 11.5.

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(^tBu₂)(Cl))AuPMe₃] 4



Protocol

Dichloromethane (2 mL) was added on a mixture of trimethylphosphine gold(I) chloride (42.1 mg, 0.136 mmol) and Mes₂P(C=CHPh)Al^tBu₂ **1** (70 mg, 0.136 mmol, 1 equiv.) at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature under stirring giving a thin dark suspension in a slightly yellow solution. After filtration of the suspension, the supernatant was concentrated to dryness under reduced pressure. Crystals of the expected gold(I) complex were obtained from a saturated solution in a mixture dichloromethane/pentane at -60 °C with a yield of 68 %.

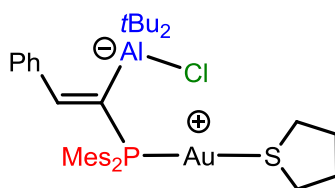
Characterization

HRMS (ESI, (M-Cl)⁺): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₃₇H₅₅AlP₂Au]⁺, 785.3260; found, 785.3278; Anal. Calcd. for C₃₇H₅₅AlP₂AuCl; C, 54.12; H, 6.75. Found: C, 53.92; H, 6.69; Melting point: 152.4 °C (decomposition).

¹H NMR (499.9 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.82 (s, 18H, *t*Bu), 1.56 (dd, 9H, ²J_{HP} = 10.3 Hz, ⁴J_{HP} = 2.0 Hz, P(CH₃)₃), 2.27 (s, 6H, CH_{3*p*-Mes}), 2.48 (s, 12H, CH_{3*o*-Mes}), 6.86 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 3.3 Hz, CH_{*m*-Mes}), 7.18 – 7.23 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.26 – 7.32 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.47 (d, 1H, ³J_{HP} = 44.6 Hz, H_{CCP}).

¹³C {¹H} NMR (125.8 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 16.1 (dd, 3C, ¹J_{CP} = 34.3 Hz, ³J_{CP} = 1.9 Hz, P(CH₃)₃), 17.8 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 21.2 (d, 2C, ⁵J_{CP} = 1.2 Hz, CH_{3*p*-Mes}), 25.8 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.5 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 33.6 (s, 6C, CH_{3*t*Bu}), 127.7 (s, CH_{*p*-Ph}), 128.1 (d, 2C, J_{CP} = 1.8 Hz, CH_{Ph}), 128.6 (s, 2C, CH_{Ph}), 129.7 (dd, 2C, ¹J_{CP} = 39.8 Hz, ³J_{CP} = 1.9 Hz, C_{*ipso*-Mes}), 131.3 (d, 2C, J_{CP} = 7.9 Hz, C_{quat.Mes}), 140.0 (d, 2C, J_{CP} = 2.3 Hz, C_{quat.Mes}), 143.0 (d, ¹J_{CP} = 30.6 Hz, Al-C_{sp2}), 143.2 (dd, 2C, J_{CP} = 8.9 Hz, J_{CP} = 1.3 Hz, C_{quat.Mes}), 148.2 (d br., ³J_{CP} = 40.6 Hz, C_{*ipso*-Ph}), 155.6 (dd, ⁴J_{CP} = 3.5 Hz, ²J_{CP} = 7.7 Hz, H_{CCP}).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): -1.48 (d, ²J_{PP} = 330.6 Hz, P(CH₃)₃), 30.5 (d, ²J_{PP} = 330.6 Hz, PMes₂).

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(tBu₂)(Cl))Au(tht)] 5**Protocol**

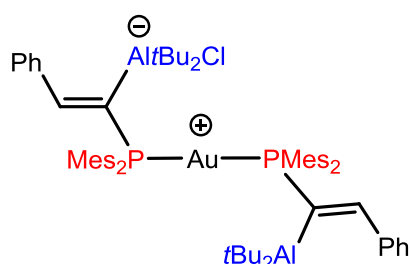
Dichloromethane (2 mL) was added on a mixture of AuCl(Me₂S) (18.8 mg, 0.059 mmol) and **1** (30 mg, 0.059 mmol, 1 equiv.) at -78 °C. The suspension was allowed to warm up to room temperature leading to a black suspension in a colorless solution. After elimination of the thin black powder by filtration, the supernatant was concentrated and gave colorless crystals of the compound at -20 °C with 44 % yield.

Characterization

¹H NMR (499.9 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.80 (s, 18H, tBu), 2.13 (s br., 4H, CH₂tht), 2.28 (s, 6H, CH_{3p-Mes}), 2.49 (s, 12H, CH_{3o-Mes}), 3.40 (s br., 4H, SCH₂tht), 6.88 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 3.4 Hz, CH_{m-Mes}), 7.19 – 7.35 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.48 (d, 1H, ³J_{HP} = 47.3 Hz, HCCP).

¹³C {¹H} NMR (125.8 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 17.8 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 21.0 (s, 2C, CH_{3p-Mes}), 25.9 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.7 Hz, CH_{3o-Mes}), 31.1 (s, 2C, CH₂tht), 33.4 (s, 6C, Al(C(CH₃)₃)₂), 40.0 (s br., 2C, ³J_{CP} = 1.8 Hz, SCH₂tht), 127.9 (s, CH_{p-Ph}), 128.1 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{o-Ph}), 128.6 (d, 2C, ¹J_{CP} = 45.6 Hz, C_{ipso.Mes}), 128.6 (s, 2C, CH_{m-Ph}), 131.4 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.3 Hz, CH_{Mes}), 140.4 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, C_{p.Mes}), 142.5 (d, J_{CP} = 32.2 Hz, C_{quat.}), 143.0 (d, 4C, ²J_{CP} = 8.9 Hz, C_{o-Mes}), 147.2 (d, J_{CP} = 39.2 Hz, C_{quat.}), 155.8 (d, ²J_{CP} = 7.4 Hz, HCCP).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 18.0.

[((Mes₂P(C=CHPh)Al(tBu₂))₂Au(Cl))₂]⁺ 6**Protocol**

Dichloromethane (2 mL) was added on a mixture of **5** (30 mg, 0.036 mmol) and **1** (18.5 mg, 0.036 mmol, 1 equiv.) at room temperature leading to a clear yellowish solution. After 5 minutes of stirring, the solution was filtered to remove some very thin black powder and the supernatant was concentrated to 0.5 mL. The product was precipitated as a white powder from this solution at -20 °C with a yield of 66 %. Crystals suitable for X-rays diffraction analysis were obtained from a saturated solution of the compound in a mixture dichloromethane/pentane at -20 °C.

Characterization

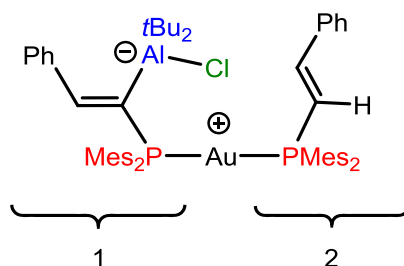
HRMS (ESI, (M-Cl)⁺): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₆₈H₉₂Al₂P₂Au]⁺, 1221.5971; found, 1221.6016

¹H NMR (499.9 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.52 (s, 36H, tBu), 2.24 (s, 12H, CH_{3p-Mes}), 2.33 (s, 24H, CH_{3o-Mes}), 6.83 (s br., 8H, CH_{m-Mes}), 7.31 – 7.47(m, 10H, CH_{Ph}), 8.37 (s br., 2H, HCCP). The ¹³C{¹H} NMR spectrum of the compound at room temperature as well as at low temperature exhibit very broad signals and the assignement of the different peaks couldn't be done.

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, 20 °C, CD₂Cl₂, δ): 31.6 (s br.).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, -60 °C, CD₂Cl₂, δ): 25.2 (d br., ²J_{PP} = 309.0 Hz), 36.1 (d br., ²J_{PP} = 309.0 Hz).

$[(\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}t\text{Bu}_2)(\text{Mes}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CHPh}))\text{Au}]^+$ 7



Protocol

1 in solution of toluene (50 mg, $9.75 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2 eq.) was added on a suspension of Me_2SAuCl (14.4 mg, $4.88 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 eq.) at -78°C . The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature over 30 minutes giving a clear solution and a black precipitate. Then the solution was filtered, concentrated, and the expected compound was precipitated from this toluene solution at -20°C .

Characterization

HRMS (ESI, $(\text{M}-\text{Cl})^+$): exact mass (monoisotopic) calcd for $[\text{C}_{60}\text{H}_{75}\text{AlP}_2\text{Au}]^+$, 1081.4855; found, 1081.4825

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , δ): 1.30 (s, 18H, tBu), 1.99 (s, 6H, $\text{CH}_{3p-\text{Mes}}$), 2.05 (s, 6H, $\text{CH}_{3p-\text{Mes}}$), 2.34 (s, 12H, $\text{CH}_{3o-\text{Mes}}$), 2.59 (s, 12H, $\text{CH}_{3o-\text{Mes}}$), 6.57 (d, 4H, $^4J_{\text{HP}} = 3.9$ Hz, $\text{H}_{m-\text{Mes}}$), 6.70 (d, 4H, $^4J_{\text{HP}} = 3.1$ Hz, $\text{H}_{m-\text{Mes}}$), 6.94 - 7.13 (m, 4H, $\text{H}_{p-\text{Ph}1}$ et $\text{H}_{p-\text{Ph}2}$ et $\text{H}_{m-\text{Ph}2}$), 7.24 (pseudo-t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{H}_{m-\text{Ph}1}$), 7.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $\text{H}_{o-\text{Ph}2}$), 7.46 (d, 1H, $J_{\text{HP}} = 21.4$ Hz, $\text{H}_{\text{oléfine}2}$), 7.48 (dd, 1H, $J_{\text{HP}} = 19.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $\text{H}_{\text{oléfine}2}$), 7.66 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{H}_{o-\text{Ph}1}$), 7.85 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 43.8$ Hz, $\text{H}_{\text{oléfine}1}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , δ): 13.8 (pseudo-dt, $^3J_{\text{PH}} = 20.4$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 321.0$ Hz, P_2), 24.8 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 43.3$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 321.0$ Hz, P_1)

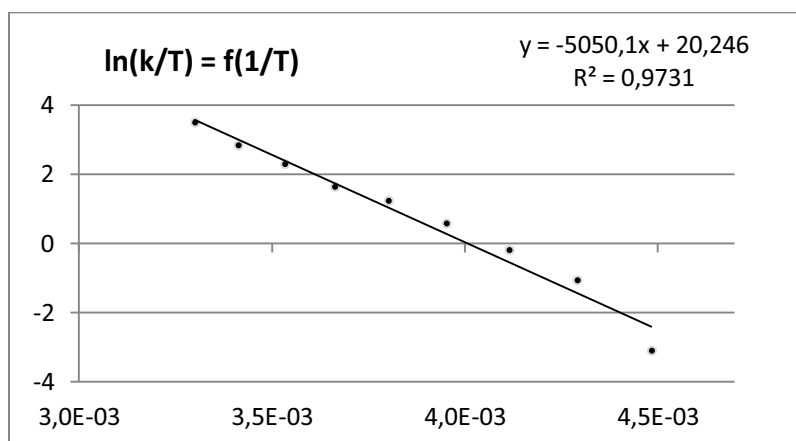
Activation enthalpy (ΔG^\ddagger) determination for the phenomenon of dynamic chlorine exchange in 7 :

A) Estimation of the rate constant k (s^{-1}) of the exchange using the software DNMR and based on the ^{31}P NMR spectra of **7** recorded at variable temperature.

Approximation : $k = 0 s^{-1}$ at 213 K (temperature for which the exchange seems to be frozen)

T (K)	k (s^{-1})
223	10
233	80
243	200
253	450
263	900
273	1400
283	2800
293	5000
303	10000

B) Eyring's plot : $\log \frac{k}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$



C) Determination of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger

$$(\Delta H^\ddagger)/R = -5050.1 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 41986.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$(\Delta S^\ddagger)/R + \ln(k_B/h) = 20.246 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -29.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

D) Determination of ΔG^\ddagger at 293 K

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 50.5 \text{ kJ.mol}^{-1} = 12.1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations were performed with the Gaussian09 suite of software, revision D.01,^[41] using the B97D functional,^[42] the 6-31G** basis set for all non-metallic atoms,^[43-45] and the SDD basis set and associated electron core potential for Au,^[46] augmented with a polarization function.^[47] All geometries have been computed and optimized in the gas phase. The stationary points were characterized as minima by full vibration frequencies calculations (no imaginary frequency).

CHAPITRE III
Interaction donneur-accepteur du
métal vers l'aluminium supportée par
un bras phosphine

CONTEXTE

A. Objectif du travail

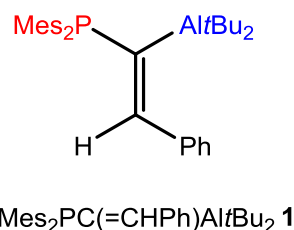


Figure 1. Le ligand monophosphine-alane 1

Dans le précédent chapitre, nous avons montré la grande propension du ligand monophosphine-alane **1** à interagir avec le fragment M-Cl d'un précurseur organométallique de façon différente en fonction de la nature du complexe étudié (modes de coordination **II** et **III**). Par la suite, nous avons voulu explorer plus avant la chimie de coordination de ce ligand en nous focalisant sur sa capacité à se comporter comme un ligand σ -accepteur vis-à-vis du métal de transition (mode de coordination **IV**).

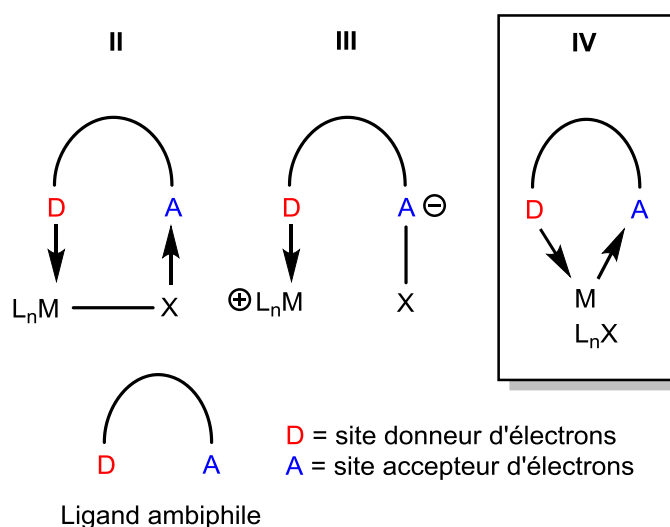


Figure 2. Modes de coordination des ligands ambiphiles

Dans un premier temps, avant d'entrer dans le détail des ligands Z, nous allons faire un petit rappel des grands types de ligands en chimie organométallique. Selon le modèle de Green, un ligand impliqué dans une interaction à deux centres avec un métal de transition (M) peut être de type L, X, ou Z en fonction du partage des électrons de la liaison M-Ligand. Le ligand L apporte formellement les deux électrons de la liaison tandis que le ligand X en apporte un seul. La troisième grande catégorie est celle des ligands Z qui sont accepteurs de densité électronique du métal de transition, les deux électrons de la liaison sont formellement apportés par le métal. Ces ligands sont appelés Z ou bien σ -accepteurs.

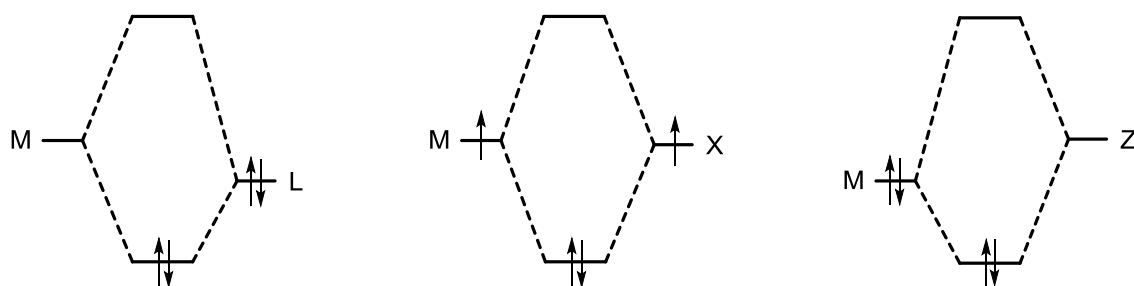


Figure 3. Diagrammes d'interactions orbitales entre un métal de transition (M) et un ligand de type L, X ou Z

La capacité d'un acide de Lewis à accepter de la densité électronique d'un métal de transition est un phénomène qui pose de nombreuses questions fondamentales sur la nature de la liaison chimique. Alors que le bore a montré sa capacité à se comporter comme un ligand Z de choix pour des métaux de transitions de natures très différentes, l'aluminium n'a quasiment pas été étudié dans ce domaine. C'est cette facette la plus intrigante de la chimie de coordination des ligands ambiphiles que nous avons voulu explorer avec le phosphine-alane **1**.

Avant d'exposer les résultats obtenus, il convient de dresser une liste non exhaustive des résultats précédemment décrits dans la littérature pour définir certains concepts et avoir une vue plus globale des enjeux fondamentaux de la chimie des ligands Z. Etant donné que la littérature des ligands σ -accepteurs est trop vaste pour une simple introduction bibliographique, seuls les exemples de complexes comportant des accepteurs du groupe 13 seront traités et seulement lorsqu'ils seront utiles à la compréhension globale de ce chapitre. L'attention principale sera focalisée sur l'approche consistant à utiliser des ligands ambiphiles car les géométries et valence des complexes résultants sont souvent proches, ce qui permet de dégager des tendances à partir d'études comparatives.

B. Introduction historique

1. Découverte des ligands Z

L'existence de ligands σ -accepteurs a été postulée dès 1964 par Parshall dans le cas de complexes carbonyles de Re(-I), Mn(-I) et Co(-I). Alors que les réactions des complexes anioniques $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ et $[\text{Co}(\text{CO})_5]^-$ avec le borane BH_3 semblaient conduire à la formation de composés labiles, le complexe $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ formait un complexe stable avec le borane de stoechiométrie 1 / 1 d'après l'analyse élémentaire. Sur la seule base de l'infrarouge et de la RMN (^1H , ^{11}B), les auteurs tranchèrent entre deux éventualités structurales et proposèrent un adduit donneur-accepteur $\text{Re} \rightarrow \text{B}$. De plus, ils montrèrent que l'adduit $\text{Mn} \rightarrow \text{B}$ labile devenait plus robuste lorsque le métal était enrichi par substitution d'un ligand CO par une triphénylphosphine.^[1]

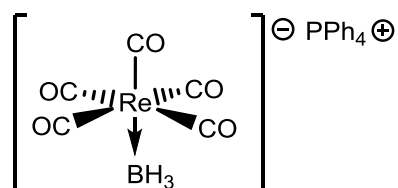


Figure 4. Complexe de rhénium comportant une interaction $\text{Re} \rightarrow \text{B}$

En 1969, Ibers et Muir caractérisèrent structuralement un complexe de rhodium de géométrie pyramide à base carrée déformée contenant un ligand SO_2 en position apicale. Contrairement à la géométrie planaire attendue pour un ligand soufré de type L, la molécule de SO_2 adoptait alors une géométrie pyramidale. Il est bien accepté à présent que, à l'instar du ligand nitrosyl, le dioxyde de soufre est un ligand amphotère et se comporte soit comme donneur à $2e^-$ (ligand L) ou comme accepteur vis-à-vis des métaux de transition (ligand Z). Les orbitales impliquées étant de nature différente, sa géométrie est indicative du mode de coordination adopté.^[2,3] Il semble que SO_2 se comporte plutôt comme un ligand σ -accepteur vis-à-vis des métaux riches bien qu'il a été montré qu'il peut changer de mode de coordination au sein du même complexe en fonction de la nature du solvant.^[4]

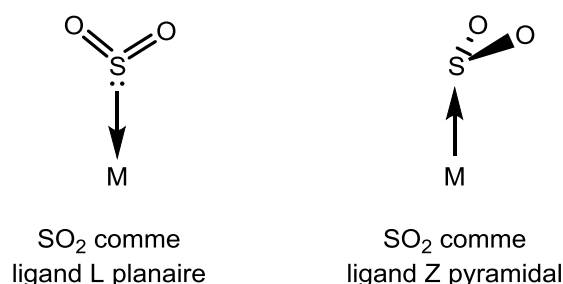


Figure 5. Les deux modes de coordination de SO_2

Burlitch publia en 1979 la première structure aux rayons X d'un complexe anionique de fer(0) contenant une interaction donneur-accepteur du métal de transition vers l'aluminium(III). Dans ce complexe, l'interaction n'est pas supportée et le transfert électronique du fragment métallique très nucléophile (complexe anionique à $18 e^-$) dans l'orbitale $3p$ vacante de l'aluminium est la seule interaction qui maintient la cohésion du système.^[5]

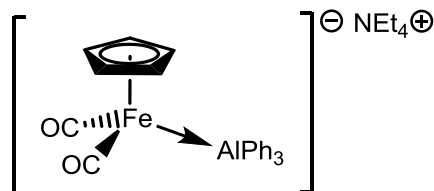


Figure 6. Premier complexe contenant un ligand Z structuralement caractérisé

En 1999, Hill fut le premier à décrire ce type d'interaction dans le cas du bore et avec un fragment métallique neutre. Suivant une séquence élégante de coordination / $\sigma(\text{B-H})$ activation d'un ligand tris(méthimazolyl)borate, un complexe de ruthénium (II) présentant un fragment boré σ -accepteur pu ainsi être isolé et entièrement caractérisé.^[6]

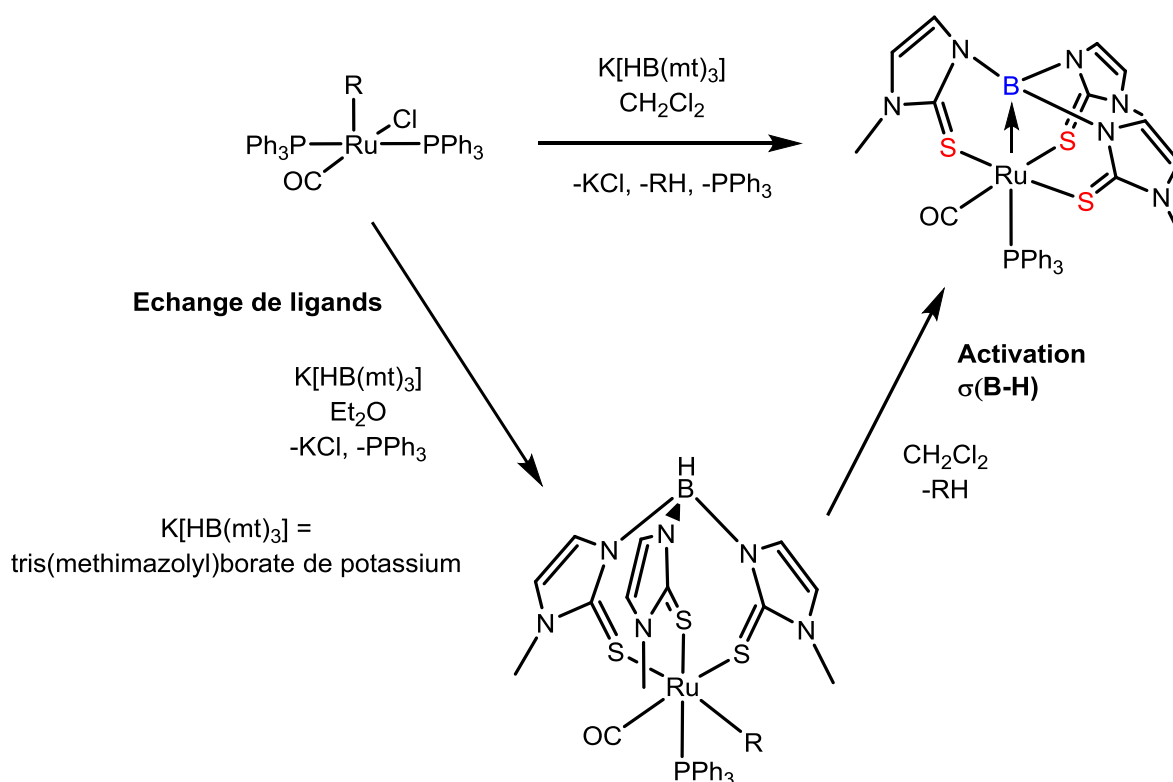


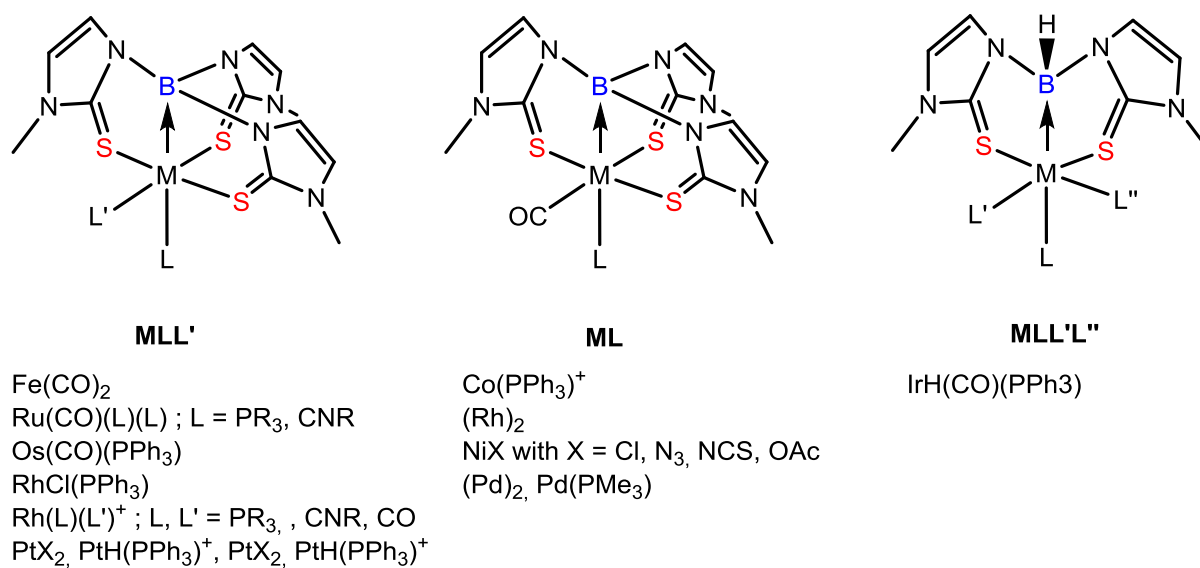
Figure 7. Synthèse du premier métallaboratran

Le complexe fut préparé en une seule étape, ou bien de façon séquentielle ce qui permet l'isolation du composé de coordination avant activation de la liaison B-H. Les auteurs postulent ainsi un complexe $\sigma(B-H)$ intermédiaire dans lequel la liaison borohydrure est fortement affaiblie par interaction avec le centre métallique. Le complexe final est décrit comme un adduit entre le ruthénium et le bore fortement pyramidalisé ($\Sigma_{\alpha}(N-B-N) = 325^\circ$), sans oxydation du métal de transition. Les auteurs étayent cette proposition par la fréquence d'élongation du ligand carbonyle caractéristique d'une coordination à un ruthénium (0).^[6]

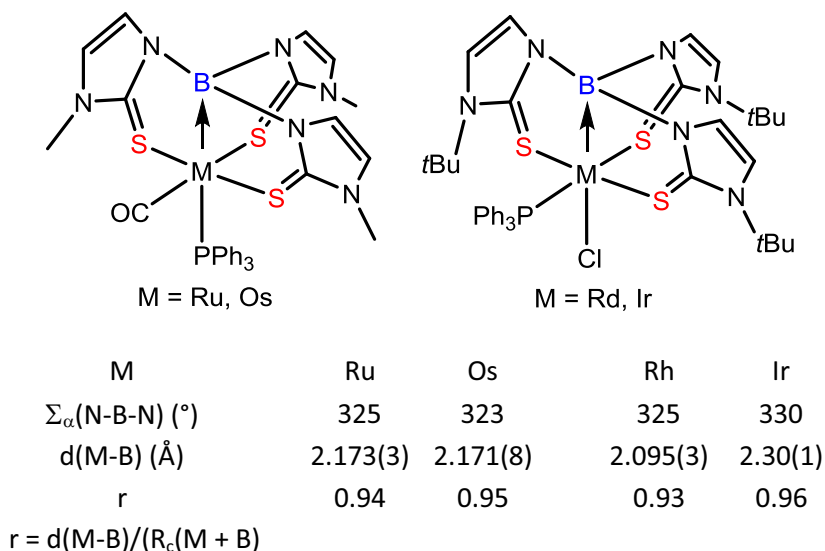
2. Les métallaboratrans à ligand polyazoylborane

Suite aux travaux de Hill, un véritable engouement s'empara de la communauté scientifique quant à la chimie des métallaboratrans à ligands polyazoylborane. Suivant la même approche synthétique, un grand nombre de complexes de métaux de transition contenant un ligand borane furent caractérisés par DRX (Figure 8).^[7-13] Dans le cas des métaux des groupes 8 et 9 en particulier, la grande similarité structurale des complexes caractérisés permet de dégager certaines tendances :^[14,15]

- Enrichir le métal par utilisation de ligands plus donneurs renforce l'interaction $M \rightarrow B$
- Cationiser le métal de transition induit un affaiblissement de l'interaction $M \rightarrow B$
- Le ligand le moins π -accepteur se place préférentiellement en *trans* de la liaison $M \rightarrow B$ ($Cl > PPh_3 > \text{isonitrile}$)
- Le ligand borane semble exercer une influence *trans* importante


Figure 8. Métallaborane à ligand triazolylborane caractérisés par DRX

Par contre, l'influence de la nature du métal de transition n'est pas claire. Le tableau ci-dessous fournit quelques exemples de complexes dont la structure est connue et confronte les descripteurs de la force de la liaison donneur-accepteur M → B à l'état solide (distance M-B et pyramidalisation du fragment borane). Tandis que l'osmium semble se lier au bore de façon équivalente au ruthénium (0) (facteur r et pyramidalisation du bore équivalents), l'iridium (I) semble moins « basique » que le rhodium (I) vis-à-vis de l'acide de Lewis (facteur r plus faible dans le cas du rhodium et pyramidalisation plus forte). Ces observations sont contre-intuitives étant donné que la basicité d'un métal de transition augmente en descendant dans un groupe.^[16-18]


Figure 9. Descripteurs structuraux de l'interaction MB dans différents complexes de triazolylborane

Mis à part les rares complexes pour lesquels la nature même du ligand a été modifiée de façon importante,^[15] les variations structurales et spectroscopiques entre ces complexes sont très faibles ce

qui rend l'étude de la force de l'interaction donneur-accepteur difficile. Ce phénomène peut être expliqué par la grande rigidité des ligands triazolylborane. Il est clair que le ligand triazolylborane est un ligand de choix pour la génération de métallaboratane (chélatant à trois bras et rigide) mais il semble raisonnable de penser que la trop grande contrainte géométrique au sein des complexes résultants n'en fait pas un système de choix pour une étude fondamentale plus poussée.

3. Recherche d'un formalisme

Toute la difficulté reliée à la description de la nature d'un ligand dans le modèle de Green réside dans le partage des électrons engagés dans la liaison M-Ligand lors de la dissociation formelle des fragments donc de la détermination du nombre d'oxydation du métal.

$$n = ME - NO$$

n = nombre d'électrons d du métal
ME = groupe d'Olander
NO = nombre d'oxydation

Figure 10. Décompte du nombre d'électrons d du métal de transition dans un complexe

Un ligand L est neutre à l'état fondamental si bien que le dissocier d'un centre métallique ne modifie pas formellement la population du bloc d « d^n » du métal. Les deux électrons de la liaison M-ligand « appartiennent » au ligand. Au contraire, le ligand X est chargé négativement à l'état fondamental pour respecter la règle de l'octet (comme un chlorure par exemple). Ainsi sa dissociation entraîne l'ionisation du métal, son nombre d'oxydation augmente de 1 et la population de son bloc d est diminuée d'un électron. On considère alors que la liaison à caractère covalent M-X est formée par la mise en commun d'un électron du métal de transition et un électron du ligand X.

Mais qu'en est-il du ligand Z ? Le bore est neutre à l'état fondamental, mais possède seulement trois substituants et un sextet d'électron. Deux situations limites sont donc envisageables lors de la dissociation de la liaison M-BR₃. On peut le considérer comme un ligand accepteur qui n'oxyde pas le métal lors de la coordination ou bien comme un ligand X₂ dianionique s'il respecte la règle de l'octet.

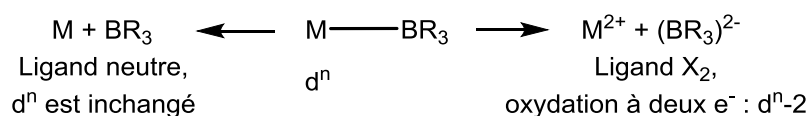


Figure 11. Deux descriptions limites de l'interaction M → B

Hill proposa finalement d'utiliser la notation d'Enemark et Feltham pour décrire les complexes pouvant être sujets à ambiguïté. Cette notation avait été créée à l'origine pour nommer les complexes nitrosyls pour lesquels la nature électronique du ligand ne pouvait pas être attribuée de façon certaine du fait de son comportement dichotomique. Pour un complexe modèle ML_iX_x connecté intermoléculairement au borane BH₃, cette notation donne [ML_iX_x(BH₃)](M → B)ⁿ ou n est le nombre d'électrons d du métal avant coordination au borane.^[19] Il proposa également un modèle orbitalaire simple pour rendre compte de l'existence de complexes ML₆ d⁸ octaédrique observés avec un borane en position apicale ainsi que de l'influence *trans* de ce ligand.^[10]

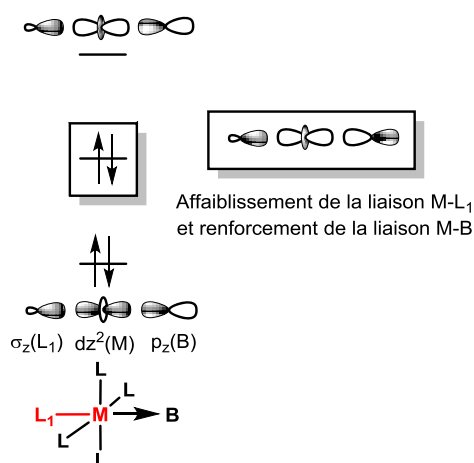


Figure 12. Schéma orbitalaire correspondant à l'interaction d'un ML_5 d^8 avec un borane proposé par Hill

Dans un complexe ML_6 octédrique d^8 , les orbitales dx^2-y^2 et dz^2 du bloc d sont toutes les deux hautes en énergie et la dz^2 est doublement occupée ce qui est très défavorable. D'après Hill, remplacer un des ligands apicaux par un borane conduit à un diagramme d'interaction à trois orbitales. L'orbitale « non liante » correspond à la stabilisation de l'orbitale dz^2 doublement occupée par mélange liant avec la p_z du bore et à l'affaiblissement de la liaison entre le métal de transition et le ligand en *trans* (L_1) par mélange antiliant.

C. Vers une meilleure compréhension de l'interaction donneur-accepteur

1. Cas d'une série isoélectronique des groupes X et XI

Dans notre groupe, une approche nouvelle pour l'étude des interactions donneur-accepteur entre un métal de transition et un ligand Z fut considérée. Cette approche plus directe consiste à coordiner un ligand ambiphile préformé au métal de transition de manière qu'aucune activation B-H n'est requise pour générer le fragment acide de Lewis dans la sphère de coordination du métal.

Cette approche permet de réaliser une étude comparative visant à décrire la nature de l'interaction donneur-accepteur $M \rightarrow B$. Cette étude avait pour but de mêler étroitement données expérimentales et théoriques pour étudier l'influence de la nature du métal de transition sur la force de l'interaction. Le ligand triphosphine borane (TPB) utilisé était la constante de cette étude tandis que les métaux de transition étudiés constituaient une famille isoélectronique d^{10} des groupes X et XI du bloc d (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).^[20]

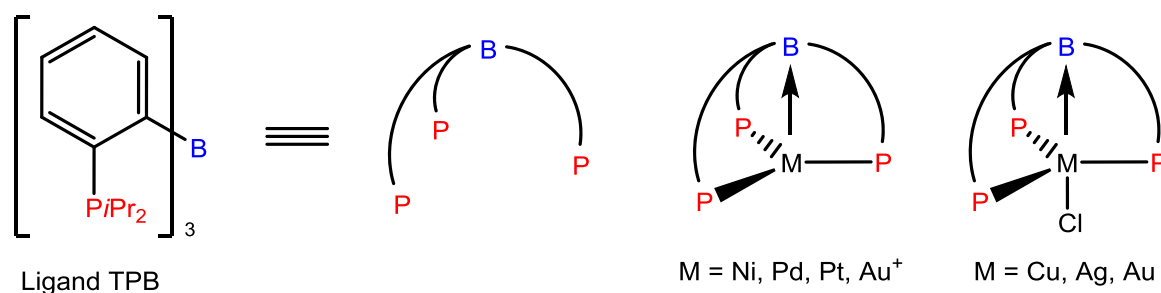


Figure 13. Série isoélectronique d^{10} et ligand triphosphine-borane

Pour chacun des complexes, la RMN ^{11}B en solution, la distance M-B et la pyramidalisation du bore à l'état solide furent confrontés, ce qui permis de dégager plusieurs tendances :

- L'interaction est beaucoup plus marquée dans le cas du groupe X que du groupe XI
- Cationiser l'or affaiblit considérablement l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$
- Le cuivre et l'argent ont un comportement plus proche de l'or cationique que de l'or neutre

Toutefois, ces seuls descripteurs expérimentaux étaient insuffisants pour rendre-compte de l'évolution de la force de l'interaction au sein d'un même groupe. Les calculs DFT permirent d'obtenir des informations quantitatives plus précises sur la force des interactions mises en jeu. Ces informations sont de deux natures : (i) énergie de stabilisation associée au transfert électronique et (ii) charges atomiques générées sur le métal et le bore du fait de ce transfert électronique.

L'analyse des orbitales moléculaires montre que, dans le cas des complexes (TPB)M-Cl (Cu, Ag et Au), l'interaction met en jeu trois centres (M, B et Cl) et quatre électrons (comme proposé par Hill). Les orbitales p_z du chlore, dz^2 du M et p_z du bore se combinent pour donner naissance à trois nouvelles orbitales. Les deux orbitales occupées correspondent à une orbitale liante M-Cl très basse en énergie (sans contribution du bore) et à une combinaison liante / antiliante B-M-Cl. Dans le cas des complexes (TPB)M (Ni, Pd, Pt et Au⁺), elle met en jeu deux centres et deux électrons. La HOMO et la LUMO du système correspondent respectivement aux combinaisons liantes et antiliantes des orbitales dz^2 du métal de transition et p_z du bore.

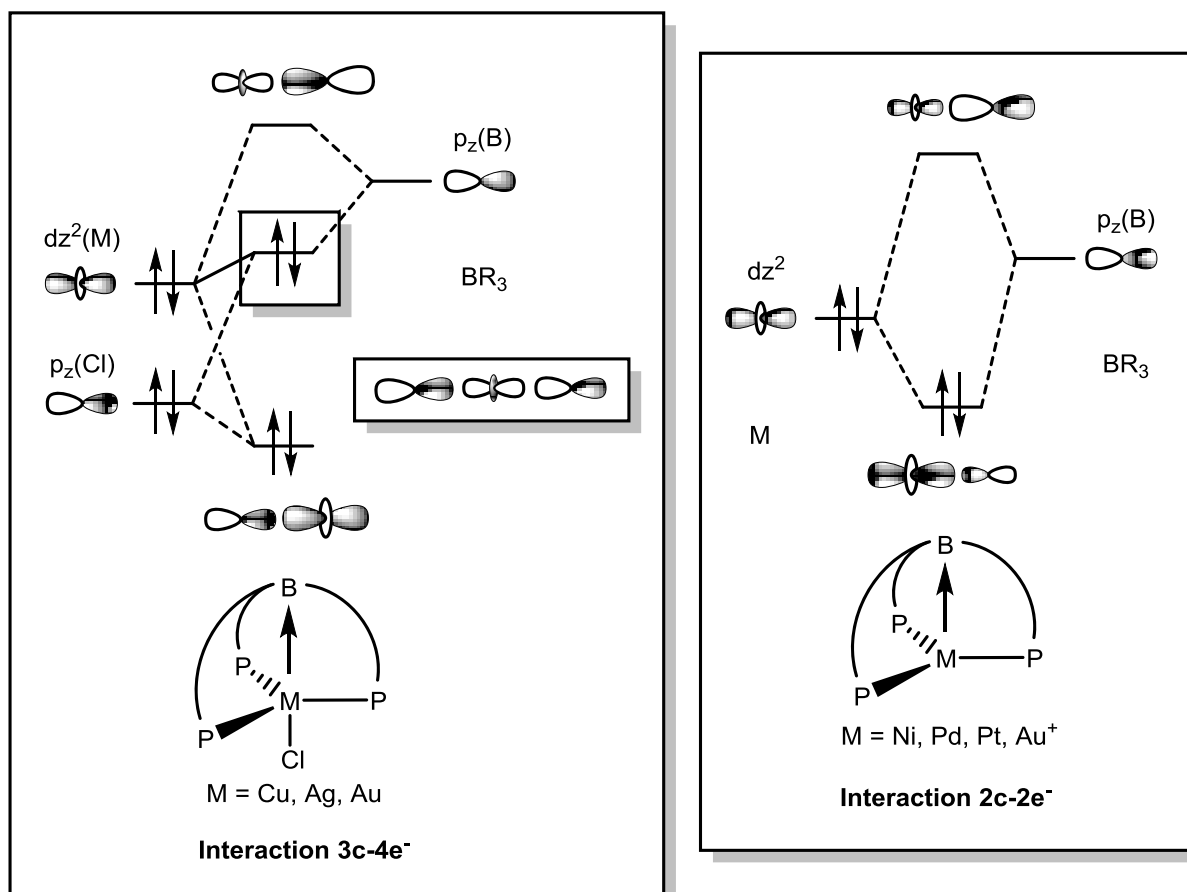


Figure 14. Interaction donneur-accepteur dans les complexes (TPB)M et (TPB)MCl

L'analyse NBO fournit l'énergie de stabilisation associée à l'interaction, elle augmente dans l'ordre $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}^+ \ll \text{Au} \ll \text{Ni} \approx \text{Pd} \ll \text{Pt}$. L'énergie de stabilisation augmente quand on descend dans un groupe et quand on va du groupe XI au groupe X ce qui est intuitif. La gamme de basicité est très large si bien que le transfert le plus faible (Cu(I)) est de seulement $7.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et le plus fort (Pt(0)) atteint $145.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'analyse NPA indique que le métal n'est pas oxydé par le ligand Z puisque la plus grande charge créée sur le métal n'est que de +0.3.

2. Cas des mono et diphosphine-borane

Selon la même méthodologie, le premier complexe d'or(I) comportant une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$ supportée par seulement un bras phosphine a pu être préparé et caractérisé. C'est un complexe à $14 e^-$ (géométrie en T) ce qui contraste avec les complexes de triazolylborane décrits qui possédaient au minimum $16e^-$ (géométrie généralement octaédrique ou bipyramide trigonale).^[21] L'existence d'une interaction supposée par examen de la structure à l'état solide ($d(\text{Au}-\text{B}) = 2.66 \text{ \AA}$, $r = 1.21$, $\sum_{\alpha}(\text{C}-\text{B}-\text{C}) = 355.8^\circ$) fut confirmée par des calculs de DFT. L'analyse NBO révéla l'existence d'une interaction au second ordre et l'analyse des charges par analyse NPA confirma le transfert de densité électronique de l'or vers le bore (faible et n'entraînant aucune oxydation du métal).

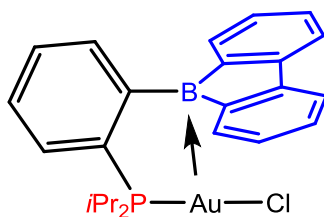


Figure 15. Interaction $Au \rightarrow B$ supportée par une seule phosphine

Plus récemment, cette approche a été étendue à la préparation de complexe de Cu(I) (moins basique). Dans ce cas, le cuivre se retrouve dans un environnement tétraédrique distordu et l'interaction entre le cuivre et le bore est supportée par la phosphine ainsi que par la coordination d'un substituant phényle du bore (remplacer les groupements Ph par des Cy sur le bore conduit à un complexe sans interaction). Il s'agit d'une coordination $\eta^3\text{-BC}_{\text{ipso}}\text{C}_{\text{ortho}}$. Le même type de coordination a été observée pour les équivalents diphosphine-boranes mais ici, la plus grande stabilisation de la deuxième phosphine conduit à une coordination $\eta^2\text{-BC}_{\text{ipso}}$ du fragment borane sur le Cu(I).

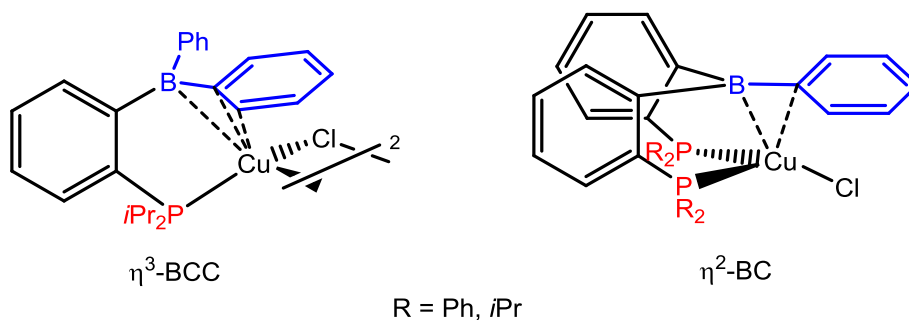


Figure 16. Complexes mono et diphosphine-borane du cuivre(I)

3. Comparaison avec les phosphine-gallanes

Utiliser l'assistance chélate d'un ou plusieurs bras phosphines a montré être une approche de choix pour la génération et l'étude des interactions s'établissant entre un métal de transition et un atome de bore. Cette méthodologie a été étendue aux éléments plus lourds du groupe 13 avec succès pour le gallium et l'indium.^[22,23]

Au contraire, les diphosphine- et triphosphine-alane (DPA et TPA) réagissent avec l'or(I) par abstraction du chlorure sur le métal de transition et conduisent à des structures zwitterioniques dans lesquelles les fragments cationiques et anioniques ne sont pas en interaction. Il s'agit de coordinations de type III. On a vu que le bore s'engage, quant à lui facilement, dans des coordinations de type IV avec l'or, la nature de l'interaction étant dépendante de la géométrie du complexe (interactions à deux ou trois centres). De façon intéressante, le gallium(III) montre plutôt une réactivité intermédiaire et les phosphine-gallanes peuvent adopter les modes de coordination III et IV. Cela peut s'expliquer par l'électronégativité de Pauling du gallium (1.81) qui se trouve entre celle du bore (2.04) et celle de l'aluminium (1.61).

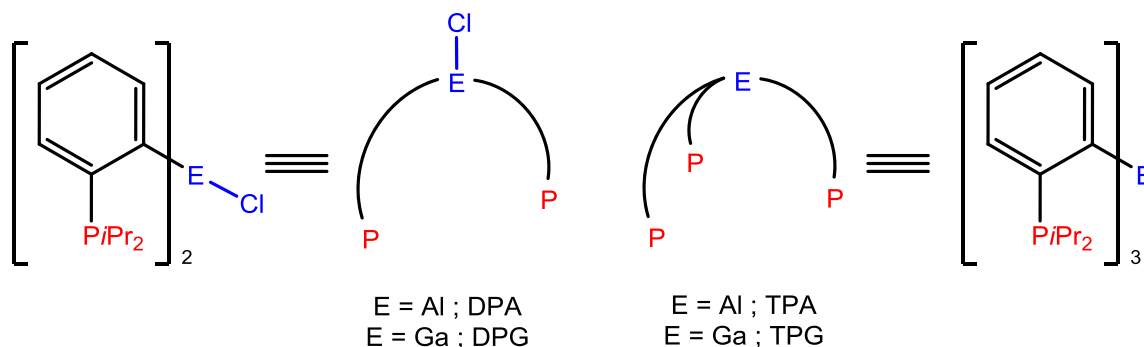


Figure 17. Diphosphine-E et triphosphine-E (E = Al, Ga)

La coordination de di et triphosphine-gallanes (DPG et TPG) à l'or(I) conduit dans chaque cas à deux espèces en équilibre ou non. L'un des complexes correspond à une structure zwitterionique résultant de l'ionisation de la liaison Au-Cl par le gallium et ne comporte aucune interaction entre l'or cationique et le fragment gallate (comportement des DPA et TPA). Le deuxième complexe est neutre et comprend une interaction donneur-accepteur du fragment Au-Cl vers l'orbitale vacante 4p de l'atome de gallium(III) (comportement des DPB et TPB). On peut préciser que pour le complexe de TPG les espèces sont séparables tandis que pour le DPG elles s'interconvertissent trop vite.^[22]

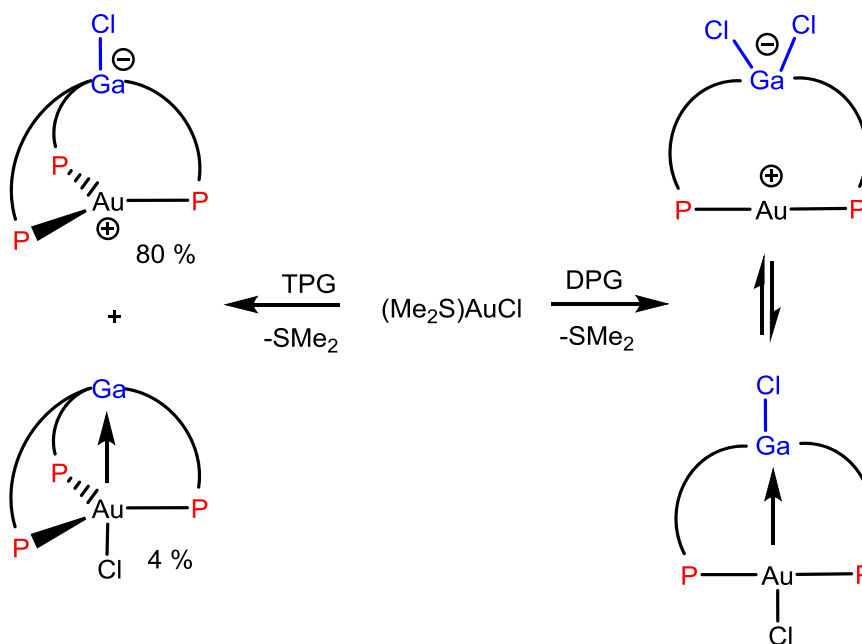


Figure 18. Coordination des TPG et DPG à l'or (I)

Les éléments du groupe 13 ne sont pas les seuls à pouvoir se comporter en tant que ligands Z vis-à-vis des métaux de transitions. En effet, les études les plus récentes dans le domaine tirent profit des propriétés d'hypervalence des éléments des groupes 14 et 15. Ainsi, des complexes dans lesquels le silicium,^[24,25] l'étain,^[24,26] l'antimoine^[27,28] ou même le bismuth^[29,30] se comportent comme σ -accepteurs ont pu être caractérisés.

On peut citer comme exemple le complexe palladastannatane de Wagler et Hill qui fut le premier complexe comprenant une liaison donneur-accepteur d'un métal de transition vers un élément du

groupe 14 (Pd(II) \rightarrow Sn(IV)). L'existence de l'interaction donneur-accepteur a été postulée sur la base de la distance PdSn dans la structure du complexe, ce qui fut confirmé par les calculs théoriques.^[26] On peut noter ici que la contrainte géométrique dans ce complexe est très forte et que l'interaction est soutenue par quatre bras donneurs. Par la suite, Wagler étendit la série au silicium et fit varier le métal de transition du palladium au platine.^[25]

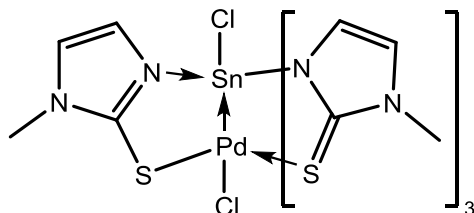


Figure 19. Palladastannatranne de Wagler

L'approche consistant à utiliser un ligand ambiphile préformé a permis d'isoler de nombreux complexes de métaux de transition contenant un ligand Z du groupe 13 et cette méthodologie a pu être étendue aux éléments des groupes 14 et 15. Toutefois, les quelques études traitant de la coordination de phosphine-alanes aux métaux de transition n'ont jamais conduit à une coordination de type IV et seules des structures zwitterioniques résultant de l'ionisation de liaison M-Cl ont pu être caractérisées.

4. L'aluminium comme ligand Z

Très peu de complexes contenant un ligand Z de type alane ont été identifiés, contrairement à son analogue léger, le bore. Cela peut s'expliquer par la grande acidité de l'aluminium qui fait de lui un excellent agent d'abstraction d'halogène comme on l'a vu dans le chapitre précédent.

Le premier complexe caractérisé structuralement est l'exemple historique de Burlich présenté en introduction.

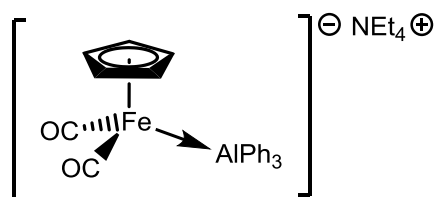


Figure 20. Premier complexe comportant un ligand Z structuralement caractérisé

Il a fallu attendre plus de 20 ans pour qu'un deuxième complexe comprenant une interaction donneur-accepteur entre un MT et un alane soit isolé. Suivant une approche très similaire, Andersen et Bergman décrivent la réaction entre le complexe d'iridium(III) $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ et AlPh_3 conduisant à l'adduit $\text{Ir(III)} \rightarrow \text{Al(III)}$, l'interaction étant ici supportée par deux ponts hydrides.^[31] De manière intéressante la réaction du même complexe avec AlEt_3 conduit à la double déprotonation du dihydruure pour conduire finalement à une espèce dimérique $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{AlEt})_2]$ pontée par deux fragments éthylaluminium (réactivité supérieure de la liaison $\text{Al-C}_{\text{sp}^3}$ par rapport à $\text{Al-C}_{\text{sp}^2}$ déjà discutée dans le chapitre précédent).

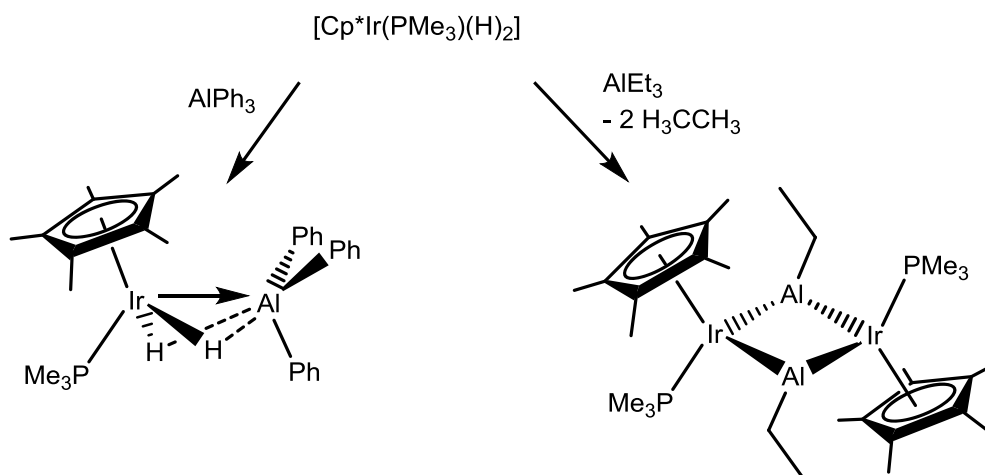


Figure 21. Interaction Ir(III) → Al(III) supportée par deux ponts hydrures et espèce dimérique résultant de l'activation du dihydrure

La réaction de AlPh_3 avec le complexe de tungsten(IV) analogue $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{H})_2]$ conduit aussi à une espèce pontée hydrures mais cette fois-ci, les auteurs écartèrent la possibilité d'une interaction $\text{W} \rightarrow \text{Al}$ sur la base d'une analyse par DRX.^[32] Des calculs théoriques datant de 2009 montrèrent pourtant que cette interaction semble bien présente, bien que la contribution des hydrures à la cohésion du système soit grande.^[33]

Plus récemment, Braunschweig a décrit une série d'adduits entre le complexe de platine(0) $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ et les trihalogénures d'aluminium AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Sur la base de la distances Pt-Al ($d(\text{Pt}-\text{Al}) = 3.386(1) \text{ \AA}$, $r = 0.93$) et de la pyramidalisation de l'aluminium ($\sum_{\alpha}(\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}) = 317.7^\circ$) dans le complexe $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{AlCl}_3)]$, les auteurs définissent l'interaction mise en jeu comme « une liaison dative forte ». Cependant, aucune réelle discussion ou étude théorique plus poussée n'apporte de plus amples informations sur la nature de l'interaction mise en jeu.^[34] Cette étude a ensuite été étendue aux complexes de platine(0) comprenant différents ligands L (phosphines, carbènes N-hétérocycliques).^[35,36]

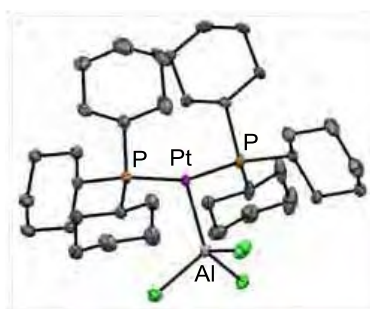


Figure 22. Structure à l'état solide du complexe $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}(\text{AlCl}_3)]$

Lu décrit en 2011 une étude traitant de trois métallumatranes de nickel(0), cobalt(0) et fer(0). Tirant profit d'un système contraint, l'interaction donneur-accepteur entre le métal de transition et l'aluminium fut comparée pour les trois complexes. Sur la base des structures à l'état solide ainsi que d'une large gamme d'analyses électrochimiques et spectroscopiques, les auteurs montrèrent que l'interaction décroît dans l'ordre $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$.^[37]

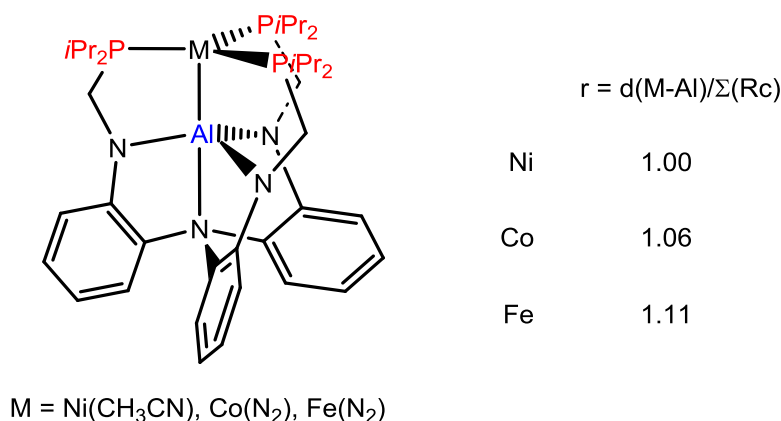


Figure 23. Metallalumatrane décrits par Lu et facteurs r associés

Que l'interaction soit supportée ou non, les complexes comportant un ligand Z du groupe 13 restent assez rares et sujets d'une recherche active. Le cas de l'aluminium est très intéressant car, contrairement au bore, les rares exemples décrits résultent dans la plupart des cas d'une approche bimoléculaire. De ce fait, les espèces décrites mettent en jeu des fragments de métaux de transition très basiques (métaux d¹⁰) ou bien voient leur cohésion maintenue par des interactions multi-centres qui compliquent la différenciation de leur contribution respective (Ir(III), W(IV)). Seuls les metallalumatrane de Lu sont préparés par coordination d'un ligand ambiphile mais ici, le système est tellement contraint qu'il est difficile d'imaginer qu'aucune interaction ne soit mise en jeu.

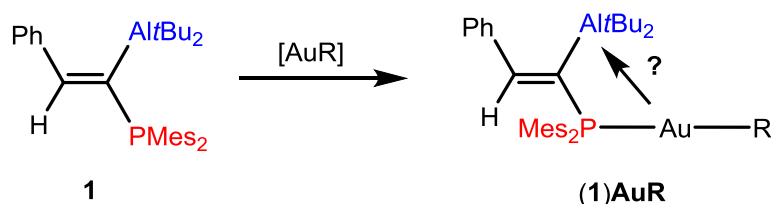
Dans un objectif d'apporter de premières informations quant au mode de coordination de type **IV** d'un phosphine-alane, nous avons dans un premier temps exploré plus avant la chimie de l'or(I). Dans un deuxième temps, nous avons étendue cette approche « ambiphile » au platine(0) de façon à comparer l'influence de la nature de ce métal isoélectronique à l'or(I) sur l'interaction mise en jeu avec l'aluminium et à obtenir de premières indications sur la réactivité d'un tel complexe.

Pour décrire de façon précise les interactions mises en jeu, nous avons fait appel à différentes méthodes expérimentales et théoriques.

COORDINATION D'UN MONOPHOSPHINE-ALANE INDUISANT UNE INTERACTION DONNEUR-ACCEPTEUR DU METAL VERS L'ALUMINIUM

Toute la difficulté consistant à introduire un alane dans la sphère de coordination de l'or, condition *sinequanone* à l'établissement d'une interaction donneur-accepteur Au → Al, réside dans le choix du fragment métallique utilisé en coordination. Nous avons montré dans le chapitre précédent que le phosphine-alane possède une très forte propension à l'activation des liaisons M-Cl et de fait, l'utilisation de précurseurs halogénés nous est interdite.

Tirant profit de la plus faible polarisation des liaisons Au-C par comparaison avec les liaisons Au-Cl et de la plus faible affinité de l'aluminium pour le carbone par comparaison avec le chlore, nous nous sommes tournés vers des fragments métalliques de type [Au-R] (R = fragment organique). Nous espérons ainsi coordiner l'or(I) sans ioniser la liaison Au-R et accéder de cette façon au complexe (1)Au-R désiré.



Outres la difficulté synthétique d'accès à de tels complexes, dont on peut déjà imaginer la grande sensibilité (due à l'existence du fragment alane insaturé), on peut se demander si une interaction donneur-accepteur peut exister au sein d'un metallacycle à quatre chaînons. Seulement un nombre restreint de complexes présentant une interaction M → B au sein d'un cycle si tendu ont été décrits. En 2001, le groupe de Piers a décrit un complexe comportant une interaction Ta → B au sein d'un cycle à trois chaînons. Cependant, cette interaction n'entre en jeu qu'en tant que forme mésomère de la coordination η^2 d'un borataalcène.^[38]

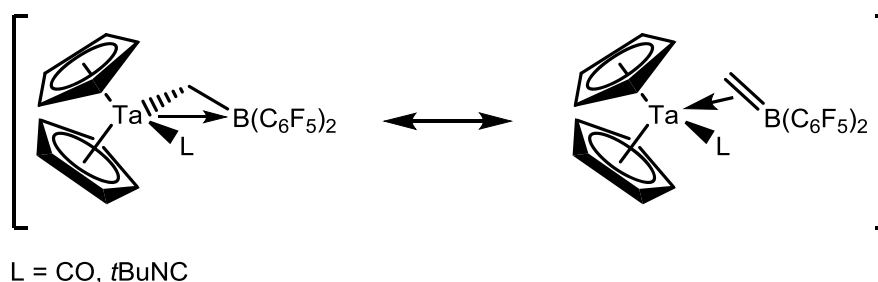


Figure 24. Deux formes limites à la description d'un borataalcène.

Plus récemment, notre groupe a décrit la coordination de deux phosphinoboranes au platine(0).^[39] Du fait de la richesse électronique du fragment phosphine R₂P (R = Cy, *t*Bu) et de l'électrophilie exacerbée du fragment boryle (B(C₆F₅)₂), la liaison PB au sein de ces phosphinoboranes possède un caractère double marqué. De ce fait, leur coordination au platine est, dans une première approche, similaire à la coordination d'un alcène et conduit à la formation de cycles à trois chaînons. Toutefois,

une analyse quantitative de la situation électronique par le calcul DFT a montré que cette coordination est dissymétrique. En effet, les orbitales π et π^* du ligand, engagées respectivement dans la donation au Pt et la rétrodonation du Pt, sont fortement polarisées si bien que cette coordination peut-être aussi décrite comme une interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{B}$ soutenue par la coordination d'une phosphine au sein d'un cycle à trois chaînons.

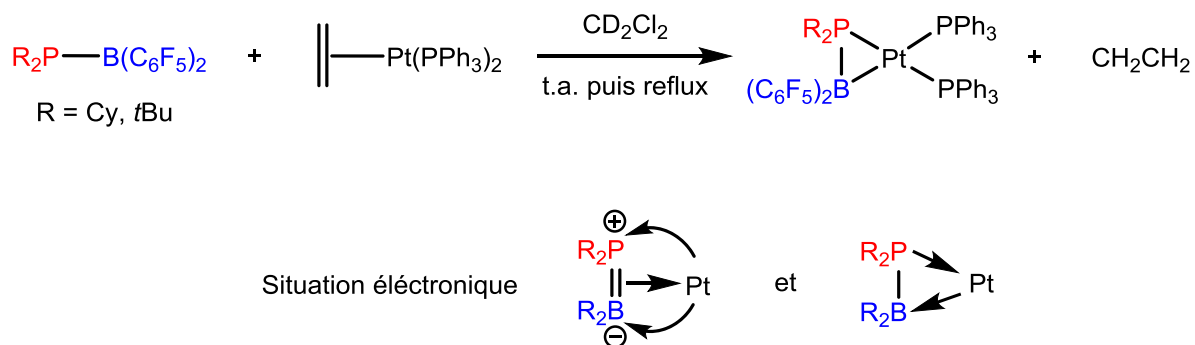


Figure 25. Coordination de deux phosphinoboranes au Pt(0) et descriptions électroniques complémentaires

Dans ces deux exemples décrits par Piers et notre équipe, l'interaction donneur-accepteur $\text{M} \rightarrow \text{B}$ ne représente qu'une contribution à une situation électronique plus complexe. Le seul complexe présentant une interaction donneur-accepteur $\text{M} \rightarrow \text{B}$ univoque au sein d'un cycle à trois chaînons est un complexe de platine(0) décrit par Figueroa très récemment. Ce complexe a été préparé par hydroboration 1,1 d'un ligand isonitrile du complexe $\text{Pt}(\text{CN}^{\text{Dipp}2})_2$ et peut-être vu formellement comme le produit de coordination d'un ligand ambiphile de type (boryl)iminomethane au Pt(0). L'interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{B}$ a été mise en évidence par la RMN ^{11}B qui montre la présence d'un signal fortement blindé ($\delta = 18$ ppm) par rapport au (boryl)iminomethane libre ($\delta = 74$ ppm) et par la structure du composé à l'état solide qui présente une distance PtB courte ainsi qu'une forte pyramidalisation du bore ($d(\text{PtB}) = 2.314(6)$ Å ; $\sum_{\alpha}(\text{C-B-C}) = 348.4^\circ$).^[40]

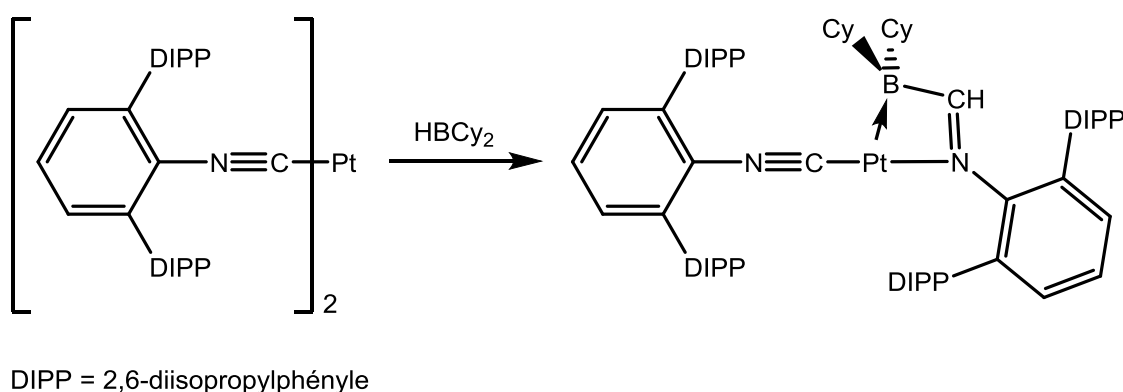


Figure 26. Synthèse d'un complexe de Pt(0) présentant une interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{B}$ au sein d'un cycle à trois chaînons

A. Coordination du monophosphine-alane aux fragments Au-R par déplacement d'une phosphine

1. Préparation des complexes (L)AuR et leur réactivité vis-à-vis du ligand 1

Dans un premier temps, nous avons synthétisé une gamme de complexes de type (L)AuR et avons étudié leur réactivité vis-à-vis du monophosphine-alane **1**. Ces complexes varient dans la nature des propriétés stériques et électroniques du ligand L ainsi que du ligand carboné en position *trans*.

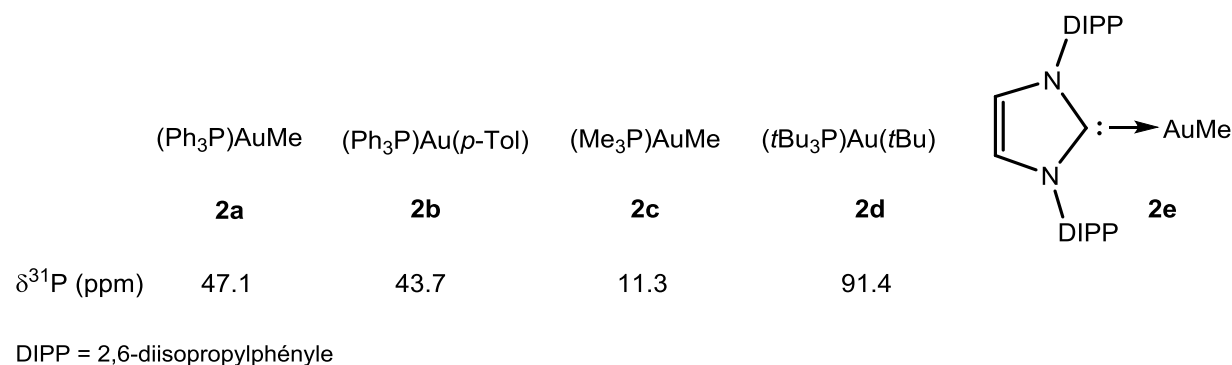


Figure 27. Complexes d'or(I) **2a-e** synthétisés

Les composés ont été synthétisés suivant une séquence en deux étapes. La première correspond à la coordination d'un ligand L à l'or(I) par déplacement du ligand diméthylsulfure. La deuxième étape correspond à l'alkylation du complexe de formule générale (L)AuCl par réaction avec un réactif de Grignard ou bien un organolithien. Il est important de noter que le succès de l'alkylation dépend fortement du pouvoir σ -donneur du ligand en *trans*. En effet, l'usage d'un agent d'alkylation fort comme le *tert*-butyl lithium sur un complexe d'or comprenant une phosphine peu donneuse comme PPh₃ conduit à la dégradation du complexe.

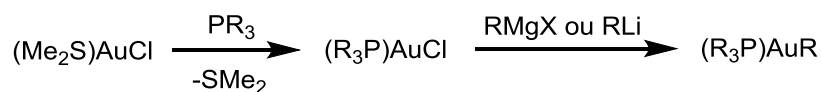


Figure 28. Equation générale pour la synthèse des complexes (L)AuR

Les complexes d'or(I) **2a** et **2b** ont été traités par une quantité stoechiométrique du ligand **1** à basse température (-78 °C) dans le toluène. En remontant à température ambiante le milieu réactionnel se décolore ce qui est caractéristique de la coordination de la phosphine du ligand au centre métallique. L'évolution de la réaction est suivie par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ qui montre clairement la disparition des deux signaux correspondant aux produits de départ.

Dans le cas du complexe **2a**, la disparition des signaux correspondant aux produits de départ est accompagnée de l'apparition de deux nouveaux singulets en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. L'un des deux correspond à un nouveau complexe ($\delta = 29.5$ ppm) tandis que le deuxième est large et résonne au déplacement chimique de la triphénylphosphine ($\delta = -5$ ppm) (ce qui pourrait indiquer que PPh₃ n'est plus coordonné à l'or). De plus, le spectre RMN ^{31}P couplé au proton montre que la nouvelle espèce

résonne sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage ($^3J_{HP} = 43.1$ Hz) qui est caractéristique du phosphine-alane une fois coordonné.

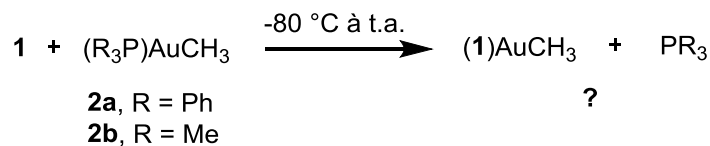


Figure 29. Hypothèse quand à la réaction du ligand 1 avec les complexes 2a et 2b

De manière très étrange, toutes nos tentatives d'isolation de l'espèce résonnant en RMN ^{31}P à $\delta = 29.2$ ppm nous ont conduit à un mélange équimolaire de cette espèce et de la triphénylphosphine. Le complexe étant très sensible, il résiste difficilement à plus d'une précipitation si bien qu'il est difficile de dire si la présence de PPh_3 est significative de son incorporation dans le complexe ou bien si les deux espèces ont des solubilités similaires.

Pour le complexe **2b**, la réaction est moins propre mais le même signal est observée à $\delta = 29.2$ ppm (comme pour la réaction précédente) ce qui nous a conforté dans l'idée que ce complexe pourrait être de même nature et résulter du déplacement de la triméthylphosphine par le ligand **1**. Pourtant, dans ce cas là, aucun signal correspondant à la triméthylphosphine libre n'est observé à -60 ppm. De la même manière, les tentatives d'isolation se sont avérées infructueuses.

Le problème majeur rencontré concerne la grande solubilité du complexe à isoler. Nous avons donc modifié le fragment d'or(I) en changeant le groupement méthyle par un *p*-Tolyle plus polaire et qui possède un substituant méthyle facilement identifiable en RMN ^1H . Le traitement du complexe **2c** par un équivalent du ligand **1** conduit à la disparition du signal du ligand en RMN ^{31}P . Une fois de plus deux signaux apparaissent correspondant à un nouveau complexe comprenant le ligand **1** et à un signal large au déplacement chimique normalement attribué à PPh_3 . Malheureusement, le complexe s'avéra aussi soluble que les précédents et inséparable de la triphénylphosphine.

Finalement, le traitement des complexes **2d** ou **2e** par le ligand **1** ne conduit à aucune réaction. Ce résultat pourrait sembler assez prévisible si l'on considère le pouvoir σ -donneur de la phosphine du ligand **1** et celui, bien plus important, de la tri(*tert*-butyl)phosphine ou du carbène N-hétérocyclique. Toutefois, ces deux réactions de coordination avaient pour but de tirer profit d'une éventuelle interaction entre l'or et l'aluminium. Nous espérons qu'une interaction donneur-accepteur assez forte $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ pourrait stabiliser le produit $(\mathbf{1})\text{AuR}$ ($\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}$) et favoriser thermodynamiquement le déplacement d'un ligand fort par le ligand **1**.

2. Mise en évidence par RMN de la connectivité $(\mathbf{1})\text{AuMe}$

Devant les difficultés rencontrées lors de l'isolation des complexes d'intérêt, nous avons décidé de réaliser des analyses RMN plus poussées du brut de réaction entre le ligand **1** et le complexe **2a** de manière à confirmer la connectivité $(\mathbf{1})\text{AuMe}$. Les analyses ont été effectuées à 0 °C étant donné que le complexe se décompose lentement à température ambiante.

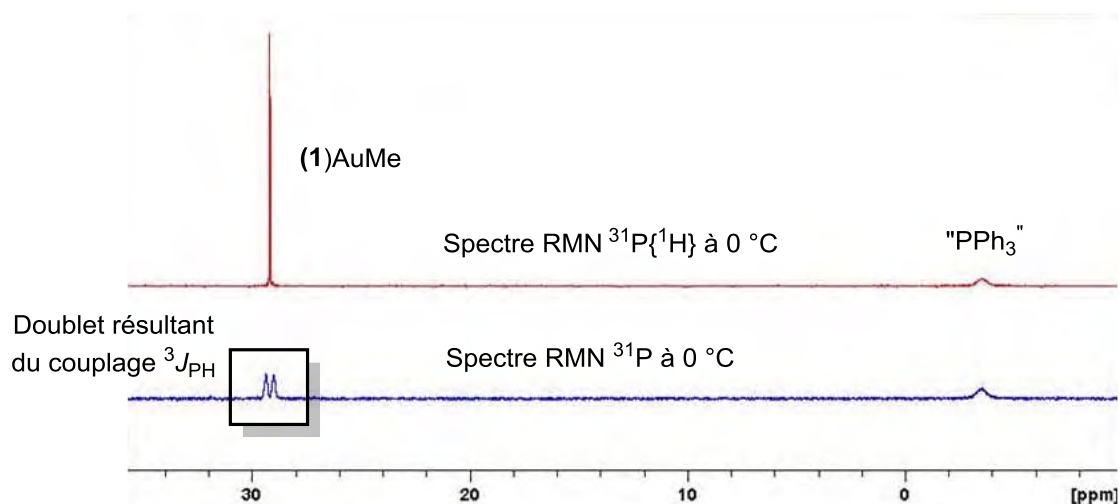


Figure 30. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et RMN ^{31}P de la réaction du ligand **1** et du complexe d'or $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuMe}$ **a**

Afin de déterminer si le ligand **1** était bien connecté à l'atome d'or, une expérience HMQC $\{^{31}\text{P}; ^1\text{H}\}$ a été effectuée. Le spectre 2D montre l'existence d'un couplage scalaire entre le phosphore du ligand **1** et les hydrogènes du méthyle sur le centre métallique. Cette constante est caractéristique d'une J_{HP} en *trans* de l'or ($^3J_{\text{HP}} = 7.6$ Hz) et très comparable à celle observée dans le produit de départ **2a** $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuMe}$ ($^3J_{\text{HP}} = 8.1$ Hz). De plus, aucun couplage entre la triphénylphosphine et ce groupement méthyle ou un quelconque hydrogène du ligand **1** n'est observé. Toutefois, étant donné la largeur du signal du phosphore de la triphénylphosphine, l'absence de couplage scalaire n'est pas une indication suffisante pour affirmer qu'elle est bien libre en solution.

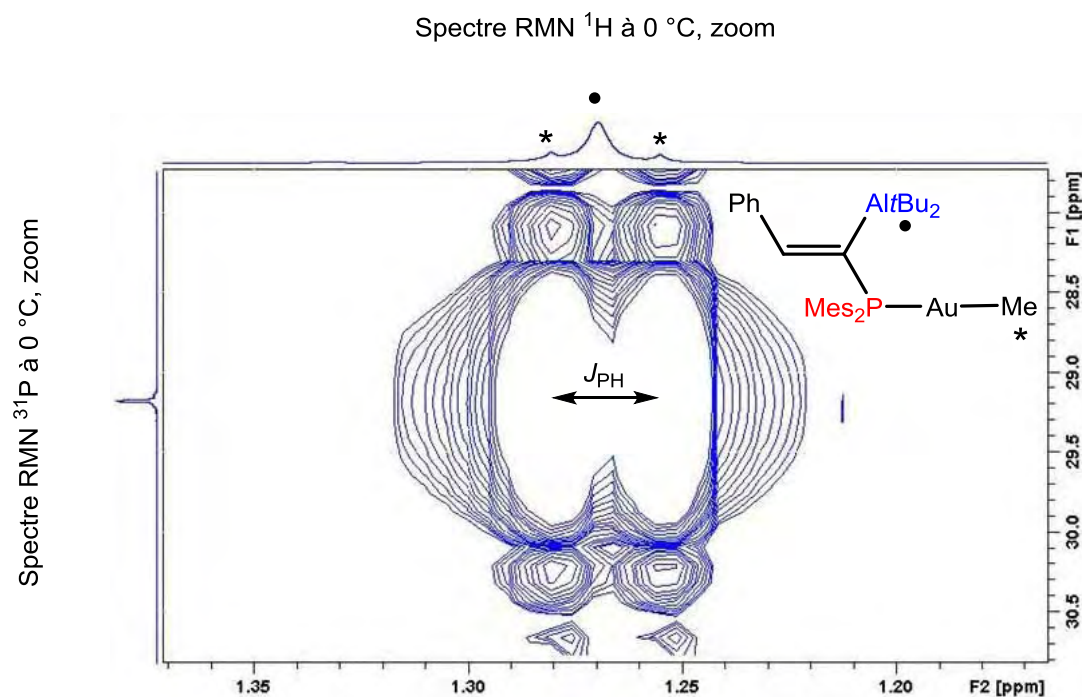


Figure 31. Spectre RMN 2D HMQC $\{^{31}\text{P}; ^1\text{H}\}$, zoom

3. Vers une triarylphosphine plus encombrée

Afin de s'assurer du véritable déplacement de la phosphine par le phosphine-alane **1** lors de la coordination à l'or, nous nous sommes ensuite tournés vers la réactivité de ce ligand vis-à-vis de complexes de formule générale $(o\text{-tol})_3\text{P-Au-Me}$. Nous espérons ainsi tirer un double avantage de la tri(*o*-tolyl)phosphine. Premièrement, cette phosphine est plus encombrée que PPh_3 ce qui permet de limiter les éventuelles interactions avec le produit (**1**)AuR comme une coordination non désirée à l'aluminium. Deuxièmement, les méthyles en position *ortho* représentent une sonde RMN utile si l'on veut comparer la signature spectroscopique du mélange (**1**)AuR / $(o\text{-Tol})_3\text{P}$ avec la phosphine libre $(o\text{-Tol})_3\text{P}$.

Trois nouveaux complexes **2f** – **h** ont ainsi été préparés suivant la procédure précédemment décrite, la nature du groupement R variant en terme de polarité.

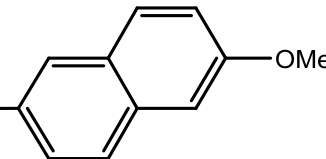
	$((o\text{-Tol})_3\text{P})\text{AuMe}$	$((o\text{-Tol})_3\text{P})\text{Au}(o\text{-Tol})$	$((o\text{-Tol})_3\text{P})\text{Au}$ — 
	2f	2g	2h
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	37.4	30.0	29.7

Figure 32. Complexes 2f-h contenant la $\text{P}(o\text{-Tol})_3$

Les complexes **2f** – **g** ont été traités par une quantité stoechiométrique du ligand **1** en solution dans le dichlorométhane (ou bien le toluène) à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. En remontant à $0\text{ }^\circ\text{C}$, la solution perd sa coloration jaune et la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre la disparition des signaux correspondant aux produits de départ et l'apparition de deux nouvelles espèces résonnant sous la forme de singulets.

Comme attendu, pour les trois réactions, le signal le plus blindé ($\delta = -30.0\text{ ppm}$) correspond à la phosphine libre $(o\text{-Tol})_3\text{P}$. Sa nature a été confirmée par RMN multi-noyaux et par comparaison avec un échantillon pur de la phosphine $(o\text{-Tol})_3\text{P}$ dans le même solvant.

Le signal le plus déblindé correspond aux complexes **3f** - **h** de formule générale (**1**)AuR. La connectivité au sein des complexes a été confirmée par des analyses RMN multi-noyaux et par des expériences 2D à $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (afin d'éviter la dégradation des composés). Le tableau ci-dessous regroupe les données RMN les plus importantes de ces trois composés.

	R = Me, 3f	R = <i>p</i> -Tol, 3g	R = 6-methoxy-2-naphthyl, 3h
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	27.7	15.1	15.6 ^a
$\delta^1\text{H}_A$ (ppm)	7.24	7.31	
$^3J_{\text{HP}}$ (Hz)	44.2	42.6	43.8 ^a

^aDonnées extraites du brut de réaction dans le dichlorométhane

Figure 33. Données RMN les plus importantes pour les complexes 3f-h

En RMN ^1H , la constante $^3J_{\text{HP}}$ est grande ce qui est significatif de la coordination de la phosphine au centre métallique. Dans le cas des composés **3f** et **3g**, le proton oléfinique est très légèrement blindé par rapport au ligand libre ce qui semblerait indiquer que l'aluminium est toujours tricoordonné, on peut alors se demander si une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ est en fait présente au sein des différents complexes. Rappelons que ce type d'interaction est faible et n'entraîne qu'une très légère pyramidalisation de l'acide de Lewis pour les cas décrits de monophosphine-boranes coordonnés à l'or(I).^[21]

Encore une fois, tous les essais de cristallisation des espèces **3f-g** n'ont conduit qu'à leur dégradation. Toutefois, le complexe **3h** moins soluble a pu être précipité presque sélectivement du mélange **3h** / (*o*-Tol) $_3\text{P}$ ce qui montre sans ambiguïté que la phosphine (*o*-Tol) $_3\text{P}$ est bien libre en solution.

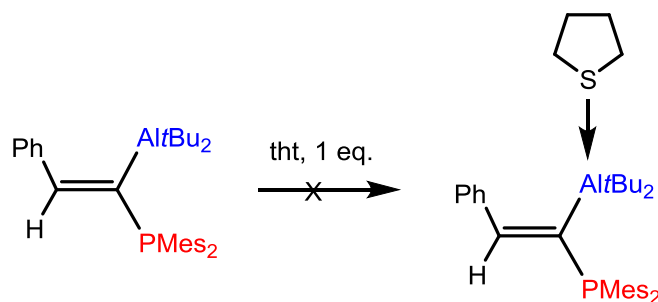
A ce point de l'analyse, il semble évident que la présence d'une phosphine même libre dans le milieu réactionnel est un obstacle sérieux à l'isolation des composés d'intérêt. Nous nous sommes donc tournés vers de nouveaux fragments métalliques d'or(I) ne comportant aucune phosphine, le but étant de limiter le nombre d'espèces dans le milieu.

B. Coordination du monophosphine-alane à deux complexes d'or(I) faiblement coordonnés

1. Coordination à un fragment [Au(C₆F₅)]

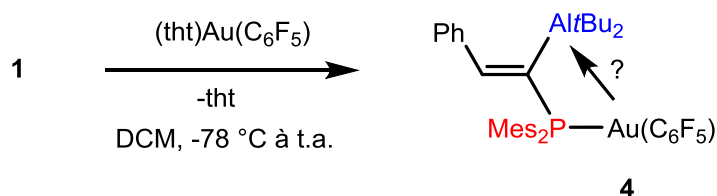
a) Choix du fragment métallique

La littérature n'est pas très fournie en ce qui concerne les complexes d'or(I) aryles ou alkyles comportant un ligand L labile. Nous nous sommes tournés vers le complexe d'or(I) (tht)AuC₆F₅, un des seuls complexes carbonés de l'or stable avec un tétrahydrothiophène labile en *trans* du carbone. Ce choix pourrait avoir l'air contre-intuitif étant donné que l'appauvrissement de l'or par le groupement aryle perfluoré pourrait empêcher l'établissement d'une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$. Toutefois, le ligand tétrahydrothiophène présente le grand avantage d'avoir un point d'ébullition plutôt bas et donc pourra être éliminé facilement par évaporation sous vide une fois déplacé par le ligand **1**. De plus, le ligand **1** est bien inerte vis-à-vis du tht, nous nous en sommes assurés par une expérience préliminaire. En effet, aucune formation d'adduit entre le ligand soufré et l'aluminium n'a pu être mise en évidence par RMN lors du traitement du ligand **1** par un équivalent de tht.

Figure 34. Inertie du ligand **1** vis-à-vis du tht

b) Synthèse et caractérisation du complexe

La réaction a été effectuée par ajout du complexe $(\text{tht})\text{AuC}_6\text{F}_5$ (préparé suivant une procédure décrite)^[41] en solution dans le dichlorométhane à une solution du ligand **1** dans le même solvant à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. En remontant à température ambiante, la solution se décolore et une fine suspension noire apparaît. Le suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction montre la disparition du signal correspondant au ligand **1** et l'apparition d'une nouvelle espèce dont le phosphore résonne sous la forme d'un signal à champ plus faible (**4**, $\delta = 6.2\text{ ppm}$; **1**, $\delta = -14.2\text{ ppm}$), ce qui est caractéristique de la coordination de la phosphine. De plus, le signal présente de multiples couplages dus à la présence des fluorés portés par le groupement aryle en position *trans*.

Figure 35. Synthèse du complexe **4**

Après filtration, le composé est cristallisé à température ambiante à partir d'une solution saturée dans le dichlorométhane. Une analyse RMN ^1H des cristaux à $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (**4** se décompose lentement à température ambiante) montre l'absence des signaux attribuables aux groupements CH_2 du tht indiquant que ce dernier a bien été déplacé par la phosphine puis éliminé pendant le retraitement. Le proton oléfinique résonne sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage au phosphore ($^3J_{\text{HP}} = 43.4\text{ Hz}$) ce qui confirme la coordination de la phosphine au centre métallique mais son déplacement chimique est presque identique au ligand **1** libre, ce qui semble indiquer que l'aluminium n'est pas ou très peu pyramidalisé (**4**, $\delta = 7.38\text{ ppm}$; **1**, $\delta = 7.37\text{ ppm}$). Ces données spectroscopiques sont très similaires à celle obtenues dans le cas des complexes **3f** et **3g**. Finalement, le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ permet d'observer l'ensemble des carbones du cycle aromatique perfluoré, montrant que le carbone *ipso*- C_6F_5 couple avec le phosphore avec une grande constante de couplage J_{CP} caractéristique d'un couplage en *trans* de l'or ($^2J_{\text{CP}} = 100.4\text{ Hz}$).

Afin de confirmer la connectivité déduite de ces analyses spectroscopiques et d'avoir plus d'informations sur le mode de coordination du phosphine-alane au sein du complexe, des monocristaux de **4** ont été obtenus à partir d'une solution saturée de dichlorométhane à température ambiante permettant une analyse par DRX.

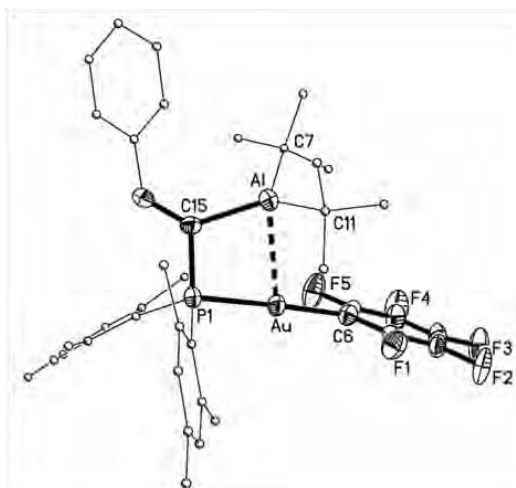


Figure 36. Structure de 4 obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure à l'état solide de **4** montre un arrangement presque linéaire autour de l'atome d'or avec un angle PAuC6 de $177.6(2)^\circ$. La longueur de la liaison P-Au ($d = 2.316(1) \text{ \AA}$) est comparable aux distances déjà mesurées pour des complexes de formule générale $(R_3P)AuR$. Le fragment di-*tert*-butyl aluminium se retrouve au dessus de l'atome d'or avec un angle dièdre AuPC15Al de 17.1° . Le plan défini par les carbones du groupement pentafluorophényle est presque perpendiculaire au plan défini par les atomes AlAuC6 (82.9°), sans doute pour limiter la gêne stérique due au groupement di-*tert*-butylalane. La distance Au-Al ($d = 2.897(2) \text{ \AA}$) est très inférieure à la somme de leurs rayons de van der Waals ($\Sigma R_{vdw} = 3.50 \text{ \AA}$) et légèrement supérieure à la somme des rayons covalents ($\Sigma R_c = 2.57 \text{ \AA}$, $r = 1.12$) ce qui semble indiquer la présence d'une interaction $Au \rightarrow Al$. Cette hypothèse est corroborée par la fermeture de l'angle PCAI (**4**, $105.9(3)^\circ$; **1**, $118.9(1)^\circ$) qui permet le rapprochement des atomes d'or et d'aluminium. De façon surprenante, l'interaction s'établit ici dans un cycle tendu à quatre chaînons et semble même plus forte que pour les complexes monophosphine-borane de l'or(I) comportant une interaction $Au \rightarrow B$ dans un cycle à cinq chaînons moins tendu ($r > 1.2$).^[21] Ici, la taille plus importante de l'atome d'aluminium joue aussi un rôle car les liaisons autour de l'aluminium Al-C sont bien sûr plus longues en comparaison des liaisons B-C lui permettant d'accommoder le cycle à quatre chaînons. En accord avec les données spectroscopiques, l'aluminium est très faiblement pyramidalisé ($\Sigma \alpha(C-Al-C) = 358.1^\circ$) de façon comparable aux deux complexes précédemment cités.

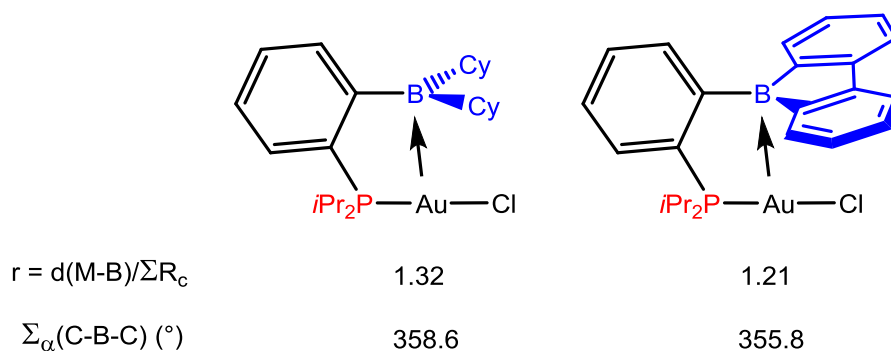


Figure 37. Complexes monophosphine-borane de l'or(I) déjà décrits et descripteurs de l'interaction Au→B à l'état solide

c) Discussion quant à l'obtention de 4

Devant l'efficacité de la méthodologie consistant à effectuer la coordination sur un fragment d'or(I) faiblement coordonné, nous avons voulu aller plus loin en changeant le fragment aryle perfluoré par un substituant beaucoup plus donneur et moins encombré afin de renforcer l'interaction Au → Al.

2. Coordination à un alcynure d'or(I)

Nous nous sommes ainsi tournés vers l'espèce oligomérique d'or(I) [Au(CCPh)]_n qui comprend un enchaînement d'alcynures d'or(I) et a déjà été utilisé en chimie de coordination comme équivalent synthétique de fragments [Au(CCPh)].^[42,43] La richesse électronique de l'alcynure bien supérieure à celle du groupement aryle perfluoré additionnée au plus faible encombrement stérique de ce groupement font de cette espèce un réactif de choix pour la suite de notre étude.

a) Synthèse et caractérisation du complexe

La réaction de coordination a été effectuée par ajout de dichlorométhane à -78 °C sur un mélange équimolaire du ligand **1** et de l'espèce oligomérique [Au(CCPh)]_n (préparé suivant une procédure décrite dans la littérature)^[43] sous forme de poudres. En remontant à température ambiante sous agitation, le milieu réactionnel se décolore. Le suivi RMN ³¹P de la réaction montre la disparition du signal correspondant au ligand **1** et l'apparition d'un nouveau signal à champ faible (**5**, $\delta = 3.8$ ppm ; **1**, $\delta = -14.2$ ppm) caractéristique de la coordination de la phosphine au centre métallique. Le spectre RMN ³¹P couplé au proton montre que le phosphore de la nouvelle espèce résonne sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage J_{PH} elle aussi caractéristique de la coordination ($^3J_{PH} = 43.9$ Hz) et comparable à celle observée pour le complexe **4** ($^3J_{PH} = 43.4$ Hz). En RMN ¹H, le signal attribué au proton oléfinique est légèrement blindé par rapport au ligand **1** (**5**, $\delta = 7.29$ ppm ; **1**, $\delta = 7.37$ ppm) ce qui laisse entendre que l'aluminium est très peu voire non pyramidalisé. Comme pour le complexe **4**, le carbone connecté à l'or(I) résonne sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage au phosphore ($^2J_{CP} = 142.4$ Hz). Cette constante de couplage J_{CP} est caractéristique d'un couplage en *trans* de l'or et assure de la connectivité P-Au-C. L'analyse du composé par spectrométrie de masse confirme l'existence d'un composé de stoechiométrie [(**1**)Au(CCPh)].

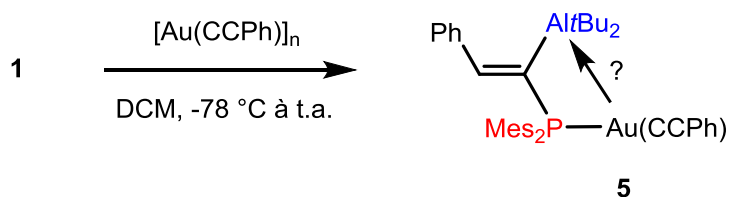


Figure 38. Synthèse du complexe 5

L'obtention de monocristaux de **5** à partir d'une solution saturée dans le dichlorométhane à température ambiante a permis une analyse du composé par diffraction des rayons X.

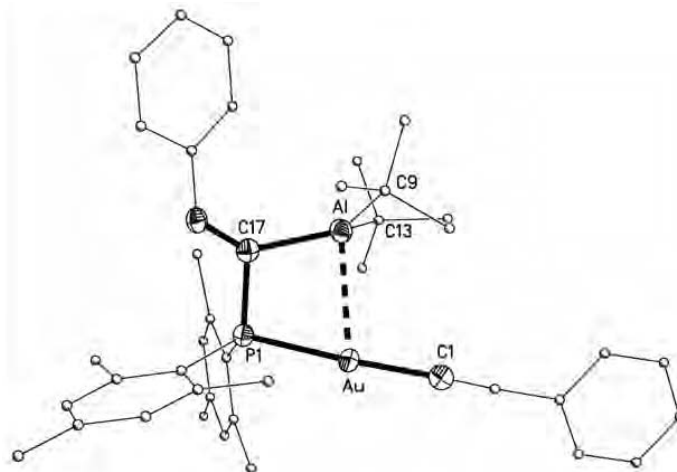


Figure 39. Structure de 5 obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

Dans la structure à l'état solide du complexe **5**, la géométrie autour du centre métallique est quasi-linéaire avec un angle P1AuC1 de 173.7(1)°. La longueur de la liaison P-Au ($d = 2.312(1) \text{ \AA}$) est comparable aux distances déjà mesurées pour des complexes de formule générale $(R_3P)Au(R)$ ($R =$ chaîne carbonée) et est pratiquement identique à la longueur de la liaison P-Au dans le complexe **4**. L'atome d'aluminium se retrouve cette fois-ci encore au dessus de l'or avec un angle dièdre AuPC17Al de 12.2(2)° plus faible que dans le complexe **4**. La distance entre les deux carbones de l'alcyne connecté à l'or ($d = 1.191(7) \text{ \AA}$) est comparable aux valeurs déjà mesurées pour des alcynures d'or(I) ($d = 1.195 \text{ \AA}$). La distance Au-Al ($d = 2.758(1) \text{ \AA}$, $r = 1.07$) est plus courte que dans le complexe **4** et n'excède que de 7 % la somme des rayons covalents des deux atomes ce qui semble indiquer que l'interaction entre les deux atomes est plus forte dans ce cas là. De façon logique, la pyramidalisation autour de l'atome d'aluminium ($\Sigma_\alpha(C-Al-C) = 356.3^\circ$) est un peu plus importante que dans le complexe **4** et la fermeture de l'angle PCAI est plus prononcée (104.5(2)°).

b) Discussion quant aux complexes 4 et 5

Les espèces **4** et **5** comportent tous les deux une interaction donneur-accepteur $Au \rightarrow Al$. De façon intuitive, l'enrichissement du centre métallique ainsi que la diminution de l'encombrement stérique en allant de **4** à **5** entraînent un renforcement de cette interaction. Ces deux complexes représentent les premiers exemples d'une coordination de type **IV** pour un ligand phosphine-alane. De façon plus large (d'après une recherche structurale sur la base de donnée cristallographique de Cambridge), **4** et **5** représentent les premiers complexes d'or(I) mononucléaires comportant un contact Au-Al, deux

clusters polymétalliques Ni / Au présentant ce type de connectivité ont été structuralement caractérisés très récemment avec des contacts AuAl compris entre 2.60 et 2.90 Å.^[44]

3. Mise en évidence qualitative de la force de l'interaction Au → Al

Sur la seule base des données métriques obtenues par DRX, il est vraisemblable que l'interaction Au → Al dans les complexes **4** et **5** soit forte. Par des expériences de compétition avec le tétrahydrofurane (THF), nous avons voulu voir expérimentalement à quel point cette interaction est robuste. En effet, il a été montré que le ligand **1** réagit avec le THF pour former un adduit stable indissociable sous vide poussé.^[45]

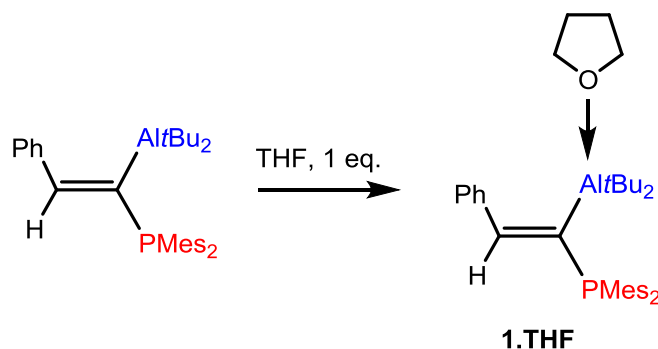


Figure 40. Préparation de l'adduit 1.THF

Nous avons tout d'abord traité les complexes **4** et **5** par un équivalent de THF à température ambiante. Le suivi RMN ³¹P de la réaction montre que les complexes **4** et **5** ne sont pas affectés par cet ajout. En RMN ¹H, les signaux attribués aux groupements CH₂ du THF libre sont alors observés ce qui indique qu'aucune réaction n'a eu lieu. Le THF étant incapable de déplacer l'interaction Au → Al au sein des complexes **4** et **5**, nous avons ensuite réalisé deux expériences « inverses » par réaction de l'adduit **1.THF** à température ambiante sur les fragments métalliques [(tth)Au(C₆F₅)] et [Au(CCPh)]_n. Dans les deux cas, la coordination de l'adduit **1.THF** à l'or(I) conduit instantanément au déplacement du THF lié à l'aluminium par l'interaction Au → Al et à la formation de **4** et **5**.

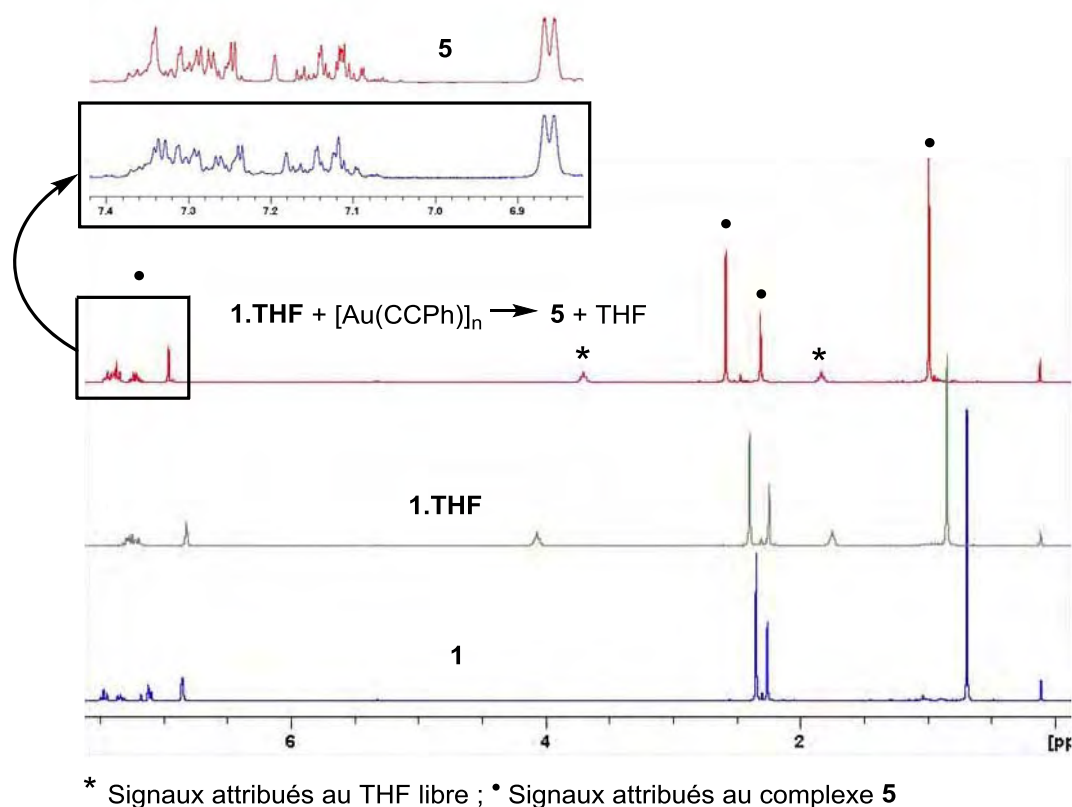
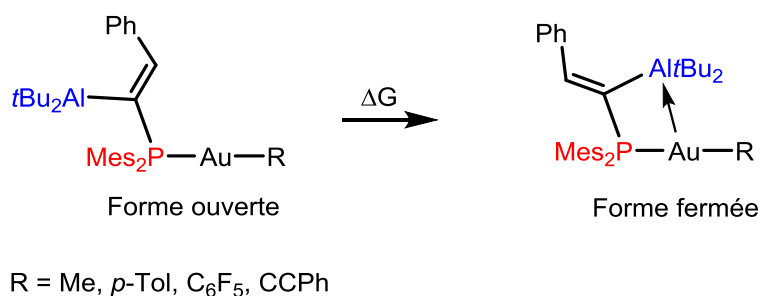


Figure 41. Spectre RMN ^1H du ligand 1, de l'adduit 1.THF et de la formation de 5 par déplacement du THF

Ces expériences de compétition montrent bien que l'établissement de l'interaction, donneur-accepteur $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ est très favorable et n'est pas qu'un simple « contact » entre les deux atomes. Afin de rationaliser ces observations expérimentales et d'obtenir des informations quantitatives sur la force et la nature de cette interaction, des calculs DFT ont été réalisés.

4. Vers une description quantitative de l'interaction donneur-accepteur de l'or(I) vers l'aluminium



L'étude théorique a été réalisée au niveau de théorie B3PW91/6-31G** (SDD(f) pour l'or). Tout d'abord, les formes « ouvertes » (sans interaction) et « fermées » (avec interaction) ont été optimisées pour les complexes 4 et 5 ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ et $\text{R} = \text{CCPh}$) révélant que la forme fermée est plus

stable que la forme ouverte dans les deux cas de 9.1 et 6.7 kcal.mol⁻¹ respectivement. La même tendance a été trouvée pour les complexes **3f** et **3g** (R = Me et R = Ph) avec une forme fermée plus stable de 8.2 et 8.3 kcal.mol⁻¹. Dans les formes ouvertes optimisées, le groupement alane pointe vers l'extérieur du complexe pour diminuer la contrainte stérique. La contrainte géométrique dans les formes fermées est bien reproduite avec un angle PCAI moyen de 105.1° (contre 119.5° calculé pour le ligand **1**) dans le cycle à quatre chaînons.

R	Me	<i>p</i> -Tol	C ₆ F ₅	CCPh
Angle PCAI (°) Forme ouverte	131.5	131.6	131.3	131.7
Forme fermée	105.1	104.7	105.5	105.0
d(AuAl) (Å) (forme fermée)	2.745	2.774	2.882	2.786
Σ(C-Al-C) (°) (forme fermée)	355.2	355.1	356.6	356.6
ΔG(ouverte-fermée) (kcal.mol ⁻¹)	8.2	16.3	14.5	17.7
5d(Au) → 3p(Al) Interaction (NBO) (kcal.mol ⁻¹)	23.9	25.2	20.7	29.8
Ligand 1 : angle PCAI = 119° ; Σ _α (C-Al-C) = 358.4°				

Figure 42. Comparaison des formes « ouverte » et « fermée » et interaction NBO au sein de la forme « fermée »

Afin de confirmer l'existence d'une interaction Au → Al, des analyses NBO au second ordre de perturbation ont été réalisées. Ces analyses confirment la présence de l'interaction mettant en jeu une orbitale 5d occupée de l'or et l'orbitale vacante 3p de l'aluminium. La force de l'interaction est corrélée aux propriétés de donation du groupement R, si bien que l'interaction la plus forte est trouvée dans le cas du groupement phénylalcynyle (29.8 kcal.mol⁻¹) et la plus faible dans le cas du groupement pentafluorophényle (20.7 kcal.mol⁻¹). Les deux autres composés présentent des interactions de force intermédiaire (R = Me, 23.2 kcal.mol⁻¹ ; R = Ph, 25.2 kcal.mol⁻¹).

C. Coordination au platine(0)

Comme présenté dans l'introduction bibliographique, plusieurs complexes de platine(0) comprenant une interaction donneur-accepteur Pt → Al ont déjà été décrits par le groupe de Braunschweig. Toutefois, ces adduits mettent en jeu des acides de Lewis très forts de type trihalogénoalanes, sans doute nécessaires à la formation des adduits non supportés. Il nous a donc semblé pertinent de tirer profit de l'assistance chélate du bras phosphine afin d'accéder à un complexe comprenant une interaction Pt → Al entre le platine(0) et le fragment alane carboné du ligand **1**. De plus, obtenir un tel complexe serait intéressant étant donné que cela nous permettrait de comparer avec les composés d'or(I) isoélectroniques obtenus précédemment.

Suivant la même méthodologie qui nous a permis d'accéder aux complexes d'or(I), nous avons décidé d'effectuer la coordination sur un complexe comprenant un ligand très labile. Nous avons ainsi

identifié le complexe de platine(0) [Pt(PPh₃)₂(H₂C=CH₂)] présentant l'avantage de comporter une molécule d'éthylène coordonnée de façon η^2 au centre métallique qui est facilement déplaçable et qui ne risque pas d'interagir avec l'aluminium.

1. Synthèse et caractérisation du complexe

La réaction de coordination a été effectuée par chauffage d'une solution comprenant un mélange équimolaire du ligand **1** et du complexe [Pt(PPh₃)₂(=)] dans le benzène à 70 °C pendant trois heures. Le suivi de la réaction par RMN ³¹P montre la disparition des signaux attribués aux réactifs et l'apparition d'une nouvelle espèce résonnant sous la forme d'un système AB (**6**, $\delta = 9.8$ ppm ; $\delta = 46.3$ ppm) avec une grande constante de couplage J_{PP} . Cette constante de couplage ($^2J_{PP} = 344.8$ Hz) est caractéristique d'un couplage de deux phosphines en *trans* du platine.^[46] De plus, des satellites sont observés pour chaque signal du système AB et sont caractéristiques de couplages directs entre les phosphines et le ¹⁹⁵Pt ($\delta = 9.8$ ppm, $^1J_{PPt} = 3243.9$ Hz ; $\delta = 46.3$ ppm, $^1J_{PPt} = 3323.0$ Hz).^[34] La RMN ³¹P couplée au proton permet d'identifier la phosphine la plus blindée comme appartenant au ligand **1** coordonné (**6**, $\delta = 9.8$ ppm ; **1**, $\delta = -14.2$ ppm) tandis que l'autre correspond à la triphénylphosphine coordonnée (**6**, $\delta = 46.3$ ppm). De manière intéressante, les deux signaux ont la même intégration ce qui semble indiquer qu'un des deux ligands PPh₃ a été déplacé au cours de la coordination. Un autre signal très large est observé en RMN ³¹P{¹H} à 40 ppm et a été attribué à une ou plusieurs espèces en équilibre de formule générale [(PPh₃)_nPt] ce qui semble suggérer que la réaction a entraîné une redistribution des ligands PPh₃. Après extraction du complexe **6** et précipitation dans le pentane, l'analyse par RMN ¹H du composé **6** a pu être effectuée et montre l'absence des signaux caractéristiques de l'éthylène ce qui indique qu'il a été déplacé lors de la réaction. De plus, le spectre confirme la présence d'une seule molécule de triphénylphosphine par ligand **1** coordonné au platine. Le signal du proton oléfinique résonne sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage J_{HP} caractéristique de la coordination du ligand **1** ($^3J_{HP} = 48.1$ Hz). De plus, son signal est déplacé à champ faible par rapport au ligand libre ce qui semble indiquer que l'aluminium s'est pyramidalisé ($\delta = 7.58$ ppm ; **1**, $\delta = 7.37$ ppm). L'analyse du composé **6** par spectrométrie de masse confirme la formation d'un complexe de formule générale [(**1**)Pt(PPh₃)].

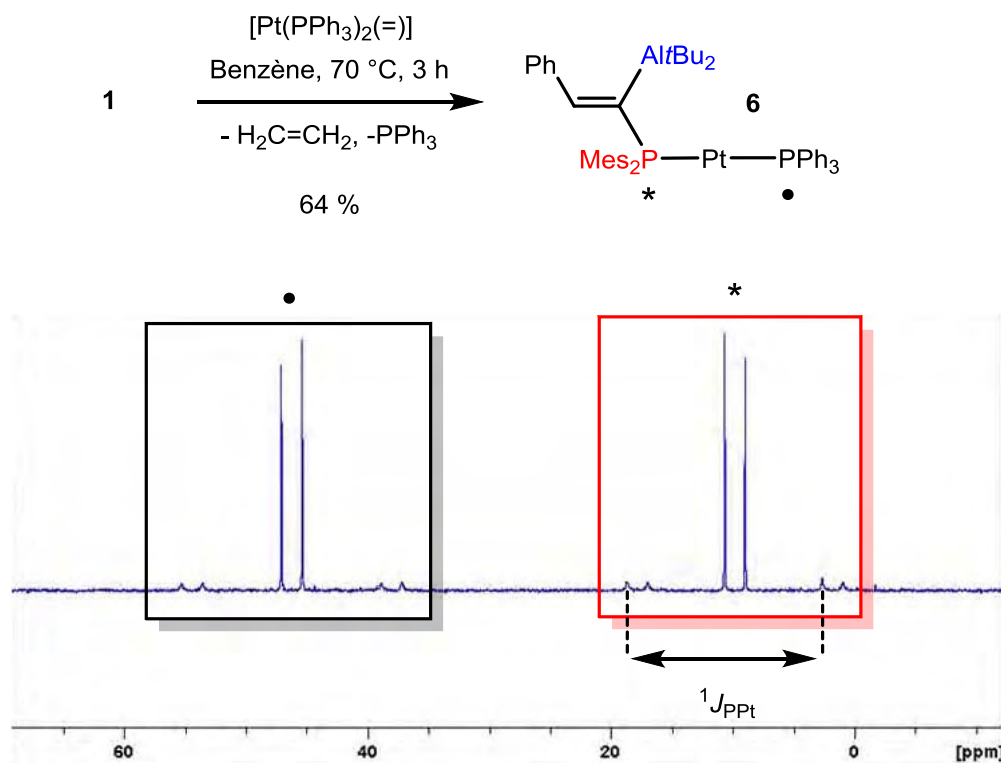


Figure 43. Synthèse du complexe 6 et spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ après précipitation

L'obtention de monocristaux de l'espèce 6 d'une solution saturée dans le pentane à température ambiante a permis une analyse par diffraction des rayons X.

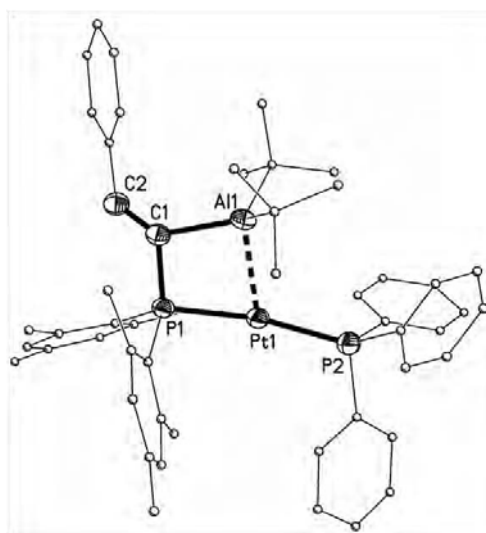


Figure 44. Structure de 6 obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50 % de probabilité de présence)

La structure du complexe 6 à l'état solide montre que le platine est en effet coordonné par une molécule de ligand 1 et une molécule de triphénylphosphine dans un arrangement linéaire distordu (angle PPtP de 168.8 °). Les distances P1Au ($d = 2.286(1)$ Å) et P2Au ($d = 2.265(1)$ Å) sont dans la gamme des distances déjà mesurées pour les complexes diphosphine de platine(0). L'atome

d'aluminium se retrouve au dessus du centre métallique avec un angle dièdre PtPC1Al de 9.6 ° et la distance entre le platine et l'aluminium est égale à la somme de leurs rayons covalents ($d = 2.561(1)$ Å, $r = 1.00$). De plus, le fragment alane est nettement pyramidalisé ($\Sigma_{\alpha}(\text{C-Al-C}) = 346.6$ °) ce qui indique une forte interaction Pt → Al. L'angle PC1Al est fermé (100.7(1)°) en comparaison du ligand **1** de façon encore plus prononcée que dans les complexes **4** et **5**. Finalement, la distance AlC1 dans le complexe **6** ($d = 2.057(3)$ Å) est faiblement allongée (~ 3 %) par rapport au ligand **1** ($d = 1.991(3)$ Å) pour accommoder le cycle à quatre chaînons (ce qui pourrait indiquer son affaiblissement). Par comparaison, la distance PtAl ainsi que la pyramidalisation du fragment trichloroalane dans le complexe [(PCy₃)₂Pt(AlCl₃)] décrit par le groupe de Braunschweig indiquent une interaction Pt → Al encore plus forte ($d = 2.386(1)$, $r = 0.93$, $\Sigma_{\alpha}(\text{Cl-Al-Cl}) = 317.7$ °) ce qui est cohérent avec la plus grande acidité du trichloroalane ainsi que la plus faible congestion stérique autour de l'atome d'aluminium. Dans le complexe décrit par le groupe de Figueroa (**Figure 42**), l'interaction Pt → B semble, par contre, légèrement plus faible avec une distance PtB qui excède de 5 % la somme des rayons covalents des deux atomes ($d = 2.314(6)$ Å) et une pyramidalisation du bore de 348.4°. Cette différence concorde avec l'électronégativité supérieure du bore (2.04) en comparaison de l'aluminium (1.61).

2. Discussion quant à la nature du complexe 6

Dans le complexe **6**, comme dans le cas des deux complexes d'or(I) **4** et **5**, l'interaction Pt → Al s'établit dans un cycle tendu à quatre chaînons. Les descripteurs de l'interaction à l'état solide ($d(\text{PtAl})$, $\Sigma_{\alpha}(\text{C-Al-C})$, angle PCAI) indiquent que l'interaction Pt → Al est très forte, bien plus que dans le cas de l'or(I) ce qui est en accord avec la grande basicité du platine(0). Tirant profit de la bonne stabilité thermique de ce composé, nous avons voulu explorer sa réactivité vis-à-vis de petites molécules afin de voir quel impact pouvait avoir l'acide le Lewis du groupe 13 dans la sphère de coordination du métal sur des processus élémentaire de la chimie organométallique comme l'addition oxydante.

D. Réactivité du complexe [(1)Pt(PPh₃)] **6** vis-à-vis du dihydrogène

1. Utilisation des ligands ambiphiles pour l'activation de H₂ par les métaux de transition

Récemment, plusieurs groupes de recherche ont tirés profit de l'assistance chélate pour étudier le processus d'addition oxydante en présence du bore dans la sphère de coordination du métal. L'activation du dihydrogène par des métaux riches a reçue une attention particulière en tant qu'étape importante de l'hydrogénation catalytique. Le groupe de Peters a montré que l'activation de H₂ par deux complexes diphosphine-borane du Ni(0) et triphosphine-borane du Fe(0) conduit à des complexes dihydrures dans lesquels un des hydrures est pontant avec l'acide de Lewis du groupe 13.^[47,48] Tandis qu'il est admis que la rupture de la liaison H-H est homolytique pour les systèmes non assistés, le groupe de Sakaki, sur la base de calculs DFT, a proposé un mécanisme hétérolytique dans le cas du complexe de Ni(0) de Peters. Ils montrèrent que l'activation de H₂ est assistée par le bore et se fait le long de la liaison B-Ni après formation d'un complexe $\sigma\text{-H}_2$ du nickel.^[49]

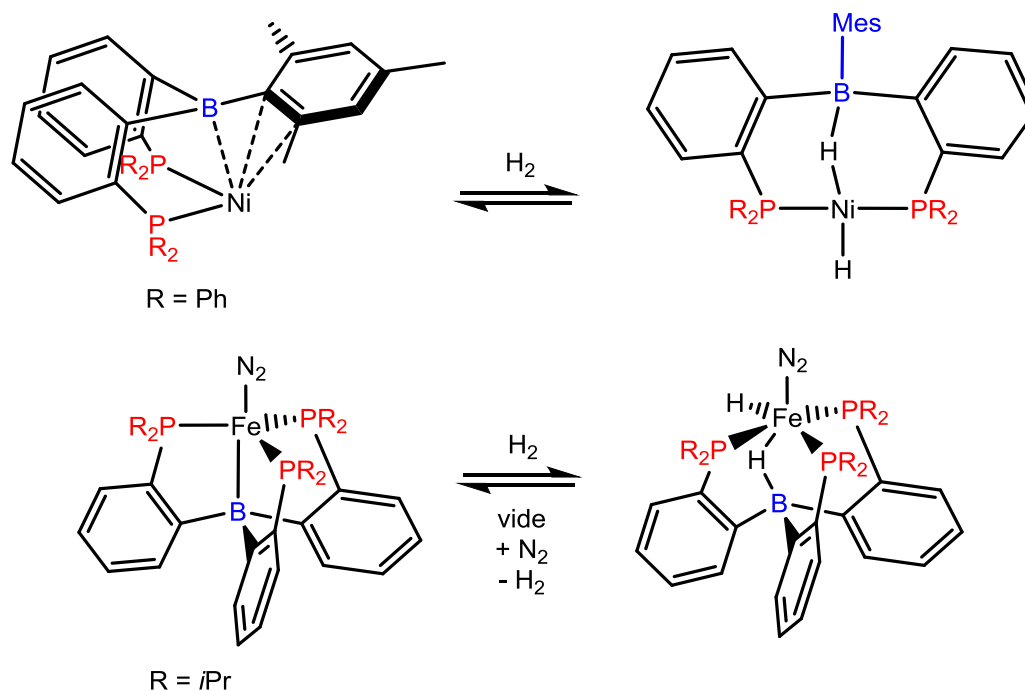


Figure 45. Obtention de structures pontées M-H-B par activation de H₂

Dans le cas du Pt(0), deux exemples d'activation de H₂ assistée par le bore ont été décrites. Le groupe de Emslie a étudié la chimie de coordination au Pt(0) d'un ligand flexible de type Ph₂P(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄)P(*t*Bu)(*o*-phénylène)BPh₂ présentant un groupement boryle terminal.^[50] Comme dans le cas du complexe de Ni décrits par Peters, le complexe de Pt(0) présente une interaction η³-BCC à l'état solide qui est rompue au profit de la formation d'un pont hydruure lors de l'activation du dihydrogène (structure déterminée par RMN et DFT). Par contre, l'activation de H₂ par le complexe (boryle)iminomethane de Pt(0) décrit par le groupe de Figueroa conduit à l'obtention d'un complexe σ-BH.^[40]

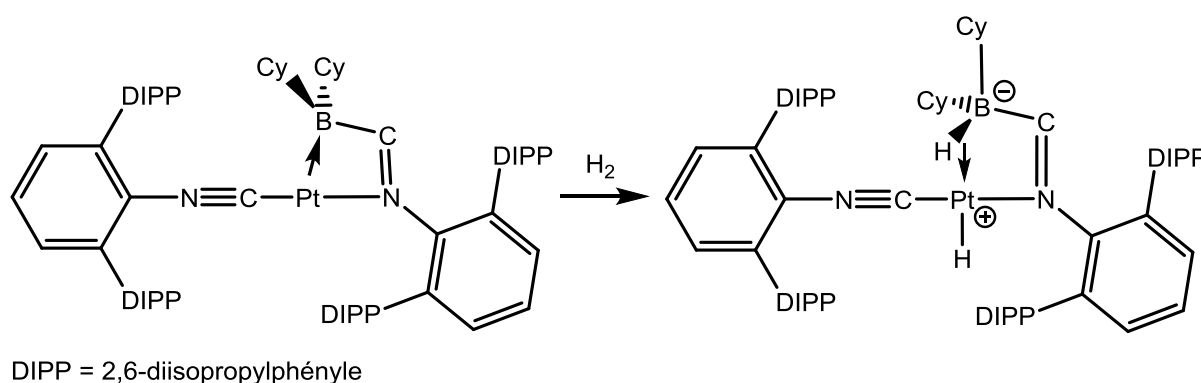


Figure 46. Obtention d'un complexe σ-B-H du platine(II) par activation de H₂

Pour ces deux derniers exemples, les auteurs n'abordent pas le rôle de l'acide de Lewis dans le processus d'activation du dihydrogène. Il est donc impossible de trancher entre un processus classique d'addition oxydante au Pt suivie d'un réarrangement intramoléculaire ou bien d'un processus réellement assisté.

Ces quelques exemples décrits font intervenir le bore dans la sphère de coordination du métal de transition. L'activation de H₂ n'ayant jamais été étudiée avec l'aluminium, il nous a paru intéressant de voir l'influence de la variation de l'élément du groupe 13 sur la transformation.

2. Synthèse et caractérisation du complexe

La réaction a été effectuée par chauffage d'une solution du complexe **6** dans le dichlorométhane sous trois atmosphères de H₂ à 80 °C pendant 10 h. Le suivi RMN ³¹P de la réaction montre alors la disparition des signaux du complexe **6** et l'apparition d'un nouveau système AB déplacé à champs fort (**7**, $\delta = -17.3$ ppm, $^1J_{\text{Pt}} = 2717.4$ Hz ; $\delta = 28.4$ ppm, $^1J_{\text{Pt}} = 2662.3$ Hz) avec une grande constante de couplage J_{PP} caractéristique d'un couplage en *trans* du centre métallique ($^2J_{\text{PP}} = 363.8$ Hz). Encore une fois, les satellites de chaque signal dus au couplage au ¹⁹⁵Pt sont identifiés et sont caractéristiques d'un couplage direct. La RMN ³¹P couplée au proton permet d'identifier le signal le plus blindé comme appartenant à **1**.

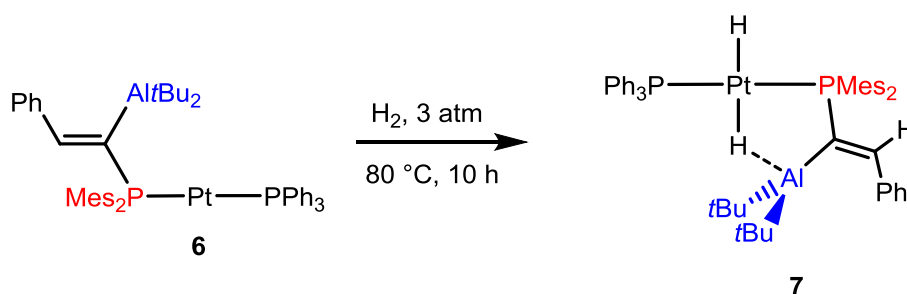


Figure 47. Synthèse de **7**

En RMN ¹H, le déplacement chimique du proton oléfinique est quasiment identique à celui du ligand **1** libre ce qui pourrait indiquer que l'aluminium est peu ou non pyramidalisé (**7**, $\delta = 7.36$ ppm ; **1**, $\delta = 7.37$ ppm). Deux signaux sont observés à champs fort ($\delta = -8.64$ ppm, $^1J_{\text{HPt}} = 1023.3$ Hz ; $\delta = -3.54$ ppm, $^1J_{\text{HPt}} = 691.3$ Hz) dans la zone caractéristiques des hydrures métalliques. La présence de ces hydrures sur le centre métallique est confirmée par la présence de satellites pour chaque signal avec une grande constante de couplage J_{HPt} caractéristique d'un couplage direct.

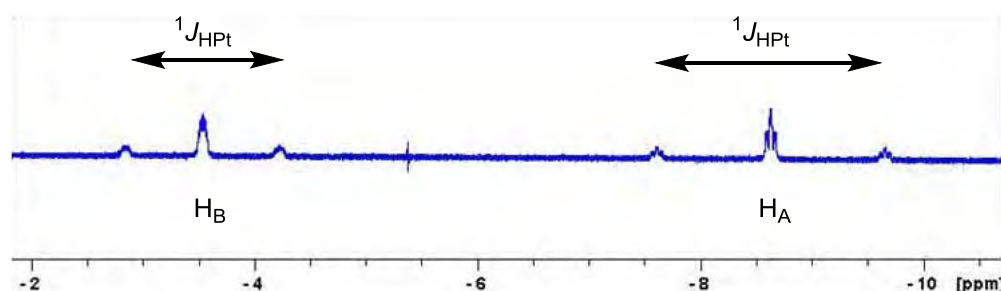


Figure 48. Signaux hydrures observés en RMN ¹H

Devant la grande multiplicité des signaux des deux hydrures, nous avons réalisé des expériences de découplages sélectifs en RMN multinoyaux. Les constantes de couplage respectives de chaque hydrure avec chaque phosphore ont ainsi pu être déterminées.

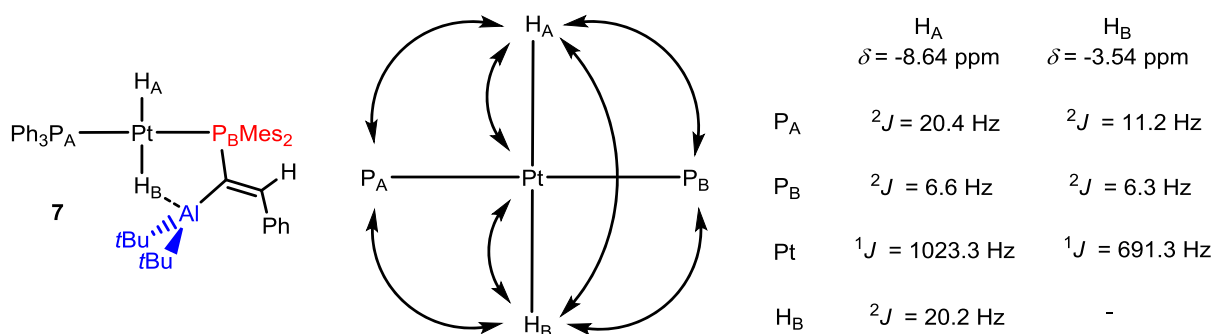


Figure 49. Couplages entre les atomes liés au Pt

La constante de couplage ${}^2J_{HH}$ observée est cohérente avec un couplage en *trans* des deux hydrures. Cet arrangement des deux hydrures est aussi logique avec la constante de couplage ${}^2J_{PP}$ qui indique que les deux phosphines sont en *trans* l'une de l'autre. De plus, les faibles constantes de couplage J_{HP} observées sont indicatives de couplages en position *cis* des hydrures et des phosphores au sein du plan carré.^[51] Etant donné que le complexe n'est pas symétrique et que la différence de déplacement chimique entre les deux hydrures est conséquente, il est très probable que l'hydrure le plus déblindé soit en interaction avec le groupement di-*tert*-butylalane. Une telle interaction donneur-accepteur expliquerait aussi le fait que l'hydrure H_B couple avec le platine avec une constante de couplage bien inférieure à l'hydrure H_A .

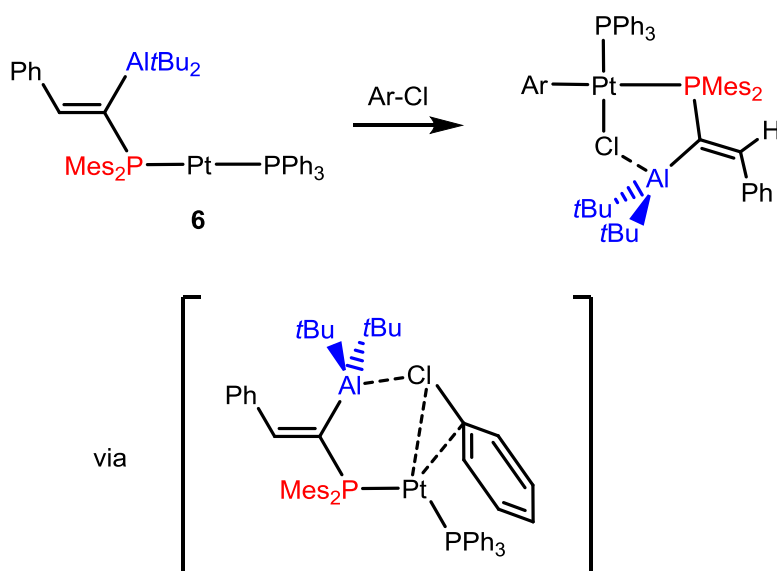
N'ayant pas réussi à obtenir une structure de diffraction des rayons X de l'espèce **7**, des calculs de DFT sont en cours afin d'avoir des informations plus précises sur la structure de ce complexe. Le mécanisme de l'activation de H_2 ainsi que le rôle éventuel de l'acide de Lewis dans ce mécanisme sont à l'étude.

CONCLUSION

Dans cette dernière partie du manuscrit dédiée au mode de coordination de type **IV** du phosphine-alane, nous avons montré que des complexes d'or(I) et un complexe de platine(0) peuvent accommoder une interaction donneur-accepteur $M \rightarrow Al$ y compris au sein d'un cycle tendu à quatre chaînons.

Dans le cas de l'or(I), de tels complexes sont obtenus par coordination du ligand à des complexes de type $(L)AuR$ (R = fragment organique) non chlorés et leur isolation est permise dans le cas de co-ligands L labiles. Les descripteurs géométriques de l'interaction $Au \rightarrow Al$ comme la distance entre les deux atomes, la pyramidalisation de l'acide de Lewis ou bien la déformation de l'espaceur carboné ainsi que les descripteurs théoriques montrent que cette interaction est assez forte (entre 20 et 30 $kcal.mol^{-1}$) et corrélée aux propriétés de σ -donnation du fragment organique lié à l'or(I). La force de l'interaction a aussi été estimée par des expériences de compétitions qui ont montré qu'elle est suffisamment forte pour déplacer le THF lié à l'aluminium.

Un complexe isoélectronique de $Pt(0)$ a pu aussi être préparé et, de façon cohérente avec la plus grande basicité du platine, les descripteurs géométriques ont montré que l'interaction mise en jeu est bien plus forte que dans le cas de l'or(I). De premières informations sur la réactivité d'un tel complexe ont pu être obtenues par réaction avec le dihydrogène qui conduit à l'obtention d'un complexe de $Pt(II)$ dihydrure *trans* dans lequel un hydrure pontant $Pt-H-Al$ est observé. L'étude théorique du mécanisme de cette réaction est à l'étude. Il serait maintenant intéressant d'étudier la réactivité de ce complexe de $Pt(0)$ vis-à-vis des chlorures d'aryles. En effet, on peut imaginer que la grande affinité de l'aluminium pour le chlore permettrait une assistance électrophile au processus d'addition oxydante de liaison $Cl-C_{sp^2}$ au centre métallique.



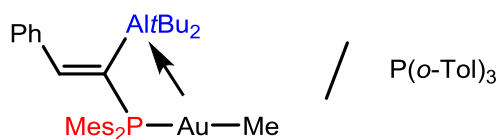
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361–364.
- [2] K. W. Muir, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1921–1928.
- [3] D. J. Hodgson, N. C. Payne, J. A. McGinney, R. G. Pearson, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4486–4488.
- [4] D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1823–1826.
- [5] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1097–1105.
- [6] A. Hill, G. Owen, A. White, D. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [7] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalt. Trans.* **2004**, 1626–1634.
- [8] I. R. Crossley, M. R. S.-J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221–223.
- [9] S. Senda, Y. Ohki, T. Hirayama, D. Toda, J.-L. Chen, T. Matsumoto, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9914–9925.
- [10] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2006**, *25*, 289–299.
- [11] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658.
- [12] K. Pang, J. M. Tanski, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2008**, 1008–1010.
- [13] I. R. Crossley, A. F. Hill, E. R. Humphrey, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 4083–4086.
- [14] V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2588–2597.
- [15] G. R. Owen, P. H. Gould, J. P. H. Charmant, A. Hamilton, S. Saithong, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 392–400.
- [16] R. G. Pearson, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 41–49.
- [17] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 51–60.
- [18] D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 231–238.
- [19] A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, *25*, 4741–4743.
- [20] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [21] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.
- [22] M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3454–3457.

- [23] E. J. Derrah, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, K. Miqueu, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 657–660.
- [24] P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. M. Pérez, A. Amgoune, L. Maron, F. P. Gabbaï, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9892–9895.
- [25] J. Wagler, E. Brendler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 624–627.
- [26] J. Wagler, A. F. Hill, T. Heine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4225–4229.
- [27] C. R. Wade, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7369–7372.
- [28] T.-P. Lin, C. R. Wade, L. M. Pérez, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6357–7360.
- [29] C. Tschersich, C. Limberg, S. Roggan, C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4989–4992.
- [30] T.-P. Lin, I.-S. Ke, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4985–4988.
- [31] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224.
- [32] J. W. Bruno, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 444–445.
- [33] M. Amati, F. Lelj, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1406–1414.
- [34] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784.
- [35] J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985–11992.
- [36] J. Bauer, R. Bertermann, H. Braunschweig, K. Gruss, F. Hupp, T. Kramer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5617–5626.
- [37] P. A. Rudd, S. Liu, L. Gagliardi, V. G. Young, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20724–20727.
- [38] K. S. Cook, W. E. Piers, T. K. Woo, R. McDonald, *Organometallics* **2001**, *20*, 3927–3937.
- [39] A. Amgoune, S. Ladeira, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6560–6563.
- [40] B. R. Barnett, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10262–10265.
- [41] R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471–475.
- [42] O. Schuster, U. Monkowius, H. Schmidbaur, R. S. Ray, S. Krüger, N. Rösch, *Organometallics* **2006**, *25*, 1004–1011.
- [43] K. J. Kilpin, R. Horvath, G. B. Jameson, S. G. Telfer, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Organometallics* **2010**, *29*, 6186–6195.
- [44] A. Puls, P. Jerabek, W. Kurashige, M. Förster, M. Molon, T. Bollermann, M. Winter, C. Gemel, Y. Negishi, G. Frenking, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4327–4331.

- [45] C. Appelt, Thesis, *Synthese Und Reaktivität von Frustrierten Lewis-Paaren Auf Der Basis von Aluminium Und Phosphor*, Münster, **2012**.
- [46] C. A. Bessel, P. Aggarwal, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1031–1066.
- [47] W. H. Harman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5080–5082.
- [48] H. Fong, M.-E. Moret, Y. Lee, J. C. Peters, *Organometallics* **2013**, *32*, 3053–3062.
- [49] G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2844–2853.
- [50] B. E. Cowie, D. J. H. Emslie, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*.
- [51] S. L. Granville, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4711–4721.
- [52] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, G. J. R. Cheeseman, Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., **2009**.
- [53] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [54] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [55] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [56] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [57] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223.
- [58] H. P. D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [59] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
- [60] W. NBO 6.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**).

PARTIE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

Au[Mes₂PC(=CHPh)Al*t*Bu₂](Me) ; 3f**Protocol**

1 (30 mg, 0.056 mmol) and **[Au(P(*o*-Tol)₃)(Me)] 2f** were weighted together in an NMR tube and CD₂Cl₂ was added on the mixture of neat powders at -80 °C. The tube was then allowed to warm up to room temperature under shaking to help the solubilization of the less soluble **2f**. After a few minutes at r.t. the reaction was over and the mixture of **3f** and of the free phosphine P(*o*-Tol)₃ was characterized at -30 °C.

Characterization

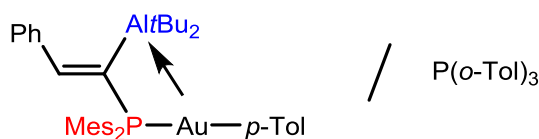
The following abbreviations are used for the assignments: Ar = Ph; Ar' = *o*-Tol

¹H NMR (499.9 MHz, -30 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.69 (d, 3H, ²J_{HP} = 7.7 Hz, Au-CH₃), 0.87 (s, 18H, *t*Bu), 2.28 (s, 6H, CH_{3*p*-Mes}), 2.37 (s, 9H, CH_{3*Ar*'}), 2.50 (s, 12H, CH_{3*o*-Mes}), 6.69 (dd, 3H, ³J_{HP} = 4.2 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{*o*-Ar'}), 6.91 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 3.1 Hz, CH_{Mes}), 7.07 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{*Ar*'}), 7.24* (d, 1H, ³J_{HP} = 44.2 Hz, H_{CCP}), 7.22 – 7.30 (m, 6H, CH_{*Ar* and *Ar*'}), 7.30 – 7.39 (m, 3H, CH_{*Ar* and *Ar*'}), 7.44 (m, 2H, CH_{*Ar*}).

*The olefinic proton could clearly be identified from the rest of the aromatic protons thanks to ¹H{³¹P}NMR and HSQC experiments.

¹³C {¹H} NMR (125.9 MHz, -30 °C, CD₂Cl₂, δ): 9.9 (d, ²J_{CP} = 90.6 Hz, Au-CH₃), 19.9 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 20.9 (d, 2C, ⁵J_{CP} = 1.1 Hz, CH_{3*p*-Mes}), 21.1 (d, 3C, ³J_{CP} = 21.3 Hz, CH_{3*Ar*'}), 25.0 (d, 4C, ³J_{CP} = 7.8 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 31.5 (s, 6C, CH_{3*t*Bu}), 126.3 (s br., 3C, CH_{*Ar*'}), 127.2 (d, 2C, ¹J_{CP} = 34.7 Hz, C_{ipso-Mes}), 127.8 (d, 2C, ¹J_{CP} = 1.2 Hz, CH_{*Ar*}), 128.9 (s, 3C, CH_{*Ar*'}), 129.0 (s, 2C, CH_{*Ar*}), 129.1 (s, CH_{*p*-Ar}), 130.2 (d, 3C, ¹J_{CP} = 4.8 Hz, CH_{*Ar*'}), 131.3 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Mes}), 133.0 (s, 3C, CH_{*Ar*'}), 134.4 (d, 3C, ²J_{CP} = 10.3 Hz, C_{*o*-Ar'}), 140.6 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.2 Hz, C_{*p*-Mes}), 141.6 (d, ¹J_{CP} = 27.4 Hz, C_{quat.}), 142.8 (d, 4C, ²J_{CP} = 9.1 Hz, C_{*o*-Mes}), 142.8 (d, 3C, ¹J_{CP} = 26.2 Hz, C_{ipso-Ar'}), 145.8 (d, ¹J_{CP} = 21.4 Hz, C_{quat.}), 152.1 (d, ²J_{CP} = 9.9 Hz, H_{CCP}).

³¹P{¹H} NMR (202.3 MHz, -30 °C, CD₂Cl₂, δ): -30.3 (s, P(*o*-Tol)₃), 27.7 (s, **3f**).

Au[Mes₂PC(=CHPh)Al*t*Bu₂](*p*-Tol) ; **3g****Protocol**

1 (30 mg, 0.056 mmol) and **[Au(P(*o*-Tol)₃)(*p*-Tol)] 2g** were weighted together in an NMR tube and CD₂Cl₂ was added on the powders at -80 °C. The tube was then allowed to warm up to room temperature under shaking to help the solubilization of the less soluble **2g**. After a few minutes at r.t. the reaction was over and the mixture of **3g** and of the free phosphine P(*o*-Tol)₃ was characterized at -30 °C.

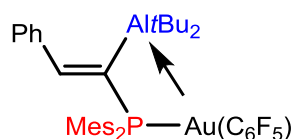
Characterization

The following abbreviations are used for the assignments: Ar = Ph; Ar' = *o*-Tol; Ar'' = *p*-Tol

¹H NMR (499.9 MHz, -30 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.81 (s, 18H, *t*Bu), 2.29 (s, 9H, CH_{3*p*-Mes} and CH_{3Ar''}), 2.36 (s, 9H, CH_{3Ar'}), 2.58 (s, 12H, CH_{3*o*-Mes}), 6.68 (dd, 3H, ³J_{HP} = 4.2 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH_{*o*-Ar'}), 6.93 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, CH_{Mes}), 7.22 – 7.40 (m, 16H, CH_{Ar, Ar', Ar''}), 7.31* (d, 1H, ³J_{HP} = 42.6 Hz, H_{CCP}), 7.45 (m, 2H, CH_{Ar}). *The olefinic proton could clearly be identified from the rest of the aromatic protons thanks to ¹H{³¹P}NMR and HSQC experiments.

¹³C {¹H} NMR (125.9 MHz, -30 °C, CD₂Cl₂, δ): 20.1 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 20.9 (d, 2C, ⁵J_{CP} = 1.1 Hz, CH_{3*p*-Mes}), 21.1 (d, 3C, ³J_{CP} = 21.4 Hz, CH_{3Ar'}), 21.2 (s br., CH_{3Ar''}), 25.3 (d, 4C, ³J_{CP} = 7.4 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 31.3 (s, 6C, CH_{3*t*Bu}), 126.3 (s, 3C, CH_{Ar'}), 126.5 (d, 2C, ¹J_{CP} = 36.5 Hz, C_{ipso-Mes}), 127.7 (s br., 2C, CH_{Ar}), 128.1 (d, 2C, ³J_{CP} = 7.0 Hz, CH_{*o*-Ar''}), 128.8 (s br., 3C, CH_{Ar'}), 129.0 (s br., 2C, CH_{Ar}), 129.1 (s, CH_{*p*-Ar}), 130.1 (d, 3C, ³J_{CP} = 4.7 Hz, CH_{Ar'}), 131.3 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.3 Hz, CH_{Mes}), 132.9 (s, 3C, CH_{Ar'}), 134.2 (d, 3C, ²J_{CP} = 10.3 Hz, C_{*o*-Ar'}), 135.9 (d, ⁵J_{CP} = 1.3 Hz, C_{*p*-Ar''}), 140.0 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 1.9 Hz, CH_{*m*-Ar''}), 140.7 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, C_{*p*-Mes}), 141.4 (d, ¹J_{CP} = 27.8 Hz, C_{quat.}), 142.6 (d br., 4C, ²J_{CP} = 9.4 Hz, C_{*o*-Mes}), 142.7 (d, 3C, ¹J_{CP} = 26.2 Hz, C_{ispo-Ar'}), 145.3 (d, ¹J_{CP} = 20.3 Hz, C_{quat.}), 152.7 (d, ²J_{CP} = 9.6 Hz, H_{CCP}), 166.5 (d, ²J_{CP} = 115.2 Hz, Au-C).

³¹P{¹H} NMR (202.3 MHz, -30 °C, CD₂Cl₂, δ): -30.4 (s, free P(*o*-Tol)₃), 15.1 (s, **3g**).

Au[Mes₂PC(=CHPh)Al*t*Bu₂]C₆F₅ ; 4**Protocol**

Tetrahydrothiophene gold(I) pentafluorophenyl (44.1 mg, 0.098 mmol) in solution in dichloromethane (1.5 mL) was added to a solution of **1** (50 mg, 0.098 mmol) in dichloromethane (0.5 mL) at -78 °C. The solution turned from bright yellow to very clear yellow. The solution was then allowed to warm up to room temperature under stirring and was filtered to remove black particles. After filtration and concentration, slightly yellow crystals of the expected compound were obtained from a saturated solution in a mixture of dichloromethane/pentane at room temperature with a yield of 60%. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a saturated solution in dichloromethane at room temperature. Melting point: gradually above 57 °C (decomposition).

Characterization

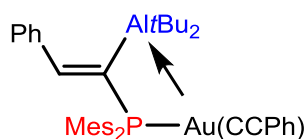
¹H NMR (400.0 MHz, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): 0.77 (s, 18H, *t*Bu), 2.30 (s, 6H, CH_{3*p*-Mes}), 2.57 (s, 12H, CH_{3*o*-Mes}), 6.95 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, CH_{Mes}), 7.36 - 7.43 (m, 5H, CH_{phenyl}), 7.38* (d, 1H, ³J_{HP} = 43.4 Hz, H_{CCP}).

*The olefinic proton could clearly be identified from the rest of the aromatic protons thanks to ¹H{³¹P} NMR and HSQC experiments.

¹³C {¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): 20.6 (br. s, 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 20.9 (s, 2C, CH_{3*p*-Mes}), 25.4 (d, 4C, ³J_{CP} = 7.7 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 30.7 (s, 6C, Al(C(CH₃)₃)₂), 125.0 (d, 2C, ¹J_{CP} = 44.6 Hz, C_{ipso-Mes}), 127.4 (s, 2C, CH_{phenyl}), 129.5 (s, 2C, CH_{phenyl}), 129.8 (s, CH_{*p*-phenyl}), 131.7 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.8 Hz, CH_{Mes}), 135.8 (d br., ²J_{CP} = 100.4 Hz, C_{ipso-C₆F₅}), 137.3 (dd br., 2C, ¹J_{CF} = 256 Hz, ⁴J_{CP} = 7.2 Hz, C_{*m*-C₆F₅}), 139.6 (d br., ¹J_{CF} = 256 Hz, C_{*p*-C₆F₅}), 141.3 (d, J_{CP} = 31.3 Hz, C_{quat.}), 141.4 (s, 2C, C_{*p*-Mes}), 142.8 (d, 4C, ²J_{CP} = 9.6 Hz, C_{*o*-Mes}), 143.6 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, C_{quat.}), 148.5 (dd br., 2C, ¹J_{CF} = 232 Hz, ³J_{CP} = 4.6 Hz, C_{*o*-C₆F₅}), 154.8 (d, ²J_{CP} = 10.2 Hz, H_{CCP}).

³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): 6.2 (m).

¹⁹F{¹H} NMR (377.0, CD₂Cl₂, -10 °C, δ): -162.5 (m, 2F, F_{*m*-C₆F₅}), -157.5 (t, ³J_{FF} = 20.3 Hz, F_{*p*-C₆F₅}), -114.3 (m, 2F, F_{*o*-C₆F₅}).

Au[Mes₂PC(=CHPh)Al*t*Bu₂](CCPh) ; 5**Protocol**

Dichloromethane (5 mL) was added on a mixture of [AuCCPh]_n (34.8 mg, 0.117 mmol) and **1** (60 mg, 0.117 mmol, 1 eq.) under stirring at -78 °C. The resulting suspension was allowed to warm up to room temperature giving a very thin suspension in a yellowish solution. After filtration at -10 °C the supernatant was concentrated under vacuum and the resulting yellow solid was washed with toluene (2 mL) at the same temperature giving a slightly yellow powder which was dissolved in dichloromethane (4 mL). The solution was filtered off at -10 °C and concentrated at room temperature until saturation (0.5 mL) leading to the crystallization of the expected compound as colorless crystals with a yield of 46 %.

Characterization

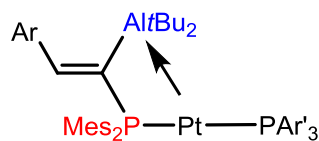
HRMS (DCI-CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [M+H]⁺, 811.3288; found, 811.3251; Anal. Calcd. for C₄₂H₅₁AlAuP: C, 62.22; H, 6.34. Found: C, 61.25; H, 6.21. Melting point: gradually above 60 °C (decomposition).

The following abbreviations are used for the assignments: Ar = Ph of the backbone of ligand; Ar' = Ph bounded to alkyne

¹H NMR (499.9 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C, δ): 0.92 (s, 18H, *t*Bu), 2.28 (s, 6H, CH_{3*p*-Mes}), 2.52 (s, 12H, CH_{3*o*-Mes}), 6.93 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 3.4 Hz, CH_{*m*-Mes}), 7.16 – 7.45 (m, 10H, CH_{Ar and Ar'}), 7.29* (d, 1H, ³J_{HP} = 43.9 Hz, HCCP). *The olefinic proton could clearly be identified from the rest of the aromatic protons thanks to ¹H{³¹P} NMR and HSQC experiments.

¹³C {¹H} NMR (125.9 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C, δ): 20.2 (br.s, 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 20.9 (s, 2C, CH_{3*p*-Mes}), 25.2 (d, 4C, ³J_{CP} = 7.7 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 31.2 (s, 6C, CH_{3*t*Bu}), 104.3 (d, ²J_{CP} = 28.6 Hz, Au-C_{CCPh}), 125.0 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, C_{ipso-Ar'}), 125.1 (d, 2C, ¹J_{CP} = 44.7 Hz, C_{ipso-Mes}), 127.0 (s, CH_{*p*-Ar'}), 127.5 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 1.1 Hz, CH_{*o*-Ar}), 128.2 (s, 2C, CH_{*m*-Ar'}), 129.2 (s, 2C, CH_{*m*-Ar}), 129.6 (s, CH_{*p*-Ar}), 130.3 (d, ²J_{CP} = 142.4 Hz, Au-C), 131.5 (d, 4C, J_{CP} = 8.8 Hz, CH_{Mes}), 131.8 (d, 2C, ⁵J_{CP} = 1.1 Hz, C_{*o*-Ar'}), 141.1 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, C_{*p*-Mes}), 141.2 (d, ³J_{CP} = 28.7 Hz, C_{ispo-Ar}), 142.4 (d, 4C, ²J_{CP} = 9.5 Hz, C_{*o*-Mes}), 144.6 (d, ¹J_{CP} = 16.0 Hz, HCCP), 153.9 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, HCCP).

³¹P{¹H} NMR (202.3 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C, δ): 3.8.

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(*t*Bu₂))PtPPh₃] ; 6Ar, Ar' = C₆H₅**Protocol**

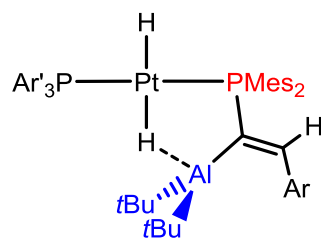
A solution of **1** (50 mg, 0.098 mmol) and bis(triphenylphosphine) ethylene platinum (0) (72.9 mg, 0.098 mmol, 1 equiv.) in benzene (1 mL) was heated at 70 °C for 3h. The volatiles were then removed under vacuum and the crude mixture was extracted with pentane (5mL) at room temperature. The mixture was filtered and the expected product was precipitated from the supernatant at -60 °C in 64 % yield. Crystals suitable for X-rays diffraction analysis were obtained from a saturated solution in pentane at room temperature.

Characterization

¹H NMR (500 MHz, 20 °C, C₆D₆, δ): 0.46 (s, 18H, *t*Bu), 2.20 (s, 6H, CH₃_{*p*-Mes}), 2.98 (s, 12H, CH₃_{*o*-Mes}), 6.85 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 2.9 Hz, H_{*m*-Mes}), 7.12 - 7.19 (m, 8H, H_{arom.}), 7.24 - 7.30 (m, 5H, H_{arom.}), 7.58 (d, 1H, ³J_{HP} = 48.1 Hz, H_{CCP}), 7.80 (m, 2H, H_{arom.}), 7.86 - 7.93 (m, 5H, H_{arom.}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 20 °C, C₆D₆, δ): 20.5 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 20.9 (s, 2C, CH₃_{*p*-Mes}), 26.2 (d, 4C, ³J_{CP} = 7.0 Hz, CH₃_{*o*-Mes}), 33.2 (s, 6C, *t*Bu), 128.3 (s br., CH_{*p*-Ar}), 128.6 (d, 6C, J_{CP} = 10.0 Hz, CH_{Ar'}), 128.6 (s br., 2C, CH_{Ar}), 128.7 (s br., 2C, CH_{Ar}), 130.4 (dd, 2C, ¹J_{CP} = 37.9 Hz, ³J_{CP} = 2.0 Hz, C_{*ipso*-Mes}), 130.5 (d, 3C, ⁴J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{*p*-Ar'}), 131.2 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.0 Hz, CH_{*m*-Mes}), 134.0 (dd, 3C, ¹J_{CP} = 45.4 Hz, ³J_{CP} = 1.7 Hz, C_{*ipso*-Ar'}), 135.3 (d, 6C, J_{CP} = 12.9 Hz, CH_{Ar'}), 139.0 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.0 Hz, C_{*p*-Mes}), 142.4 (dd, 4C, ²J_{CP} = 8.9 Hz, ⁴J_{CP} = 1.4 Hz, C_{*o*-Mes}), 142.5 (d, ³J_{CP} = 30.4 Hz, C_{*ipso*-Ar}), 149.0 (dd, ²J_{CP} = 11.2 Hz, ⁴J_{CP} = 3.7 Hz, H_{CCP}), 154.0 (d, ¹J_{CP} = 30.4 Hz, H_{CCP}).

³¹P{¹H} NMR (203 MHz, 20 °C, C₆D₆, δ): 9.8 (d, ²J_{PP} = 344.8 Hz, ¹J_{PPT} = 3243.9 Hz), 46.3 (d, ²J_{PP} = 344.8 Hz, ¹J_{PPT} = 3323.0 Hz).

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(tBu₂))Pt(H)(H)PPh₃] ; 7Ar, Ar' = C₆H₅**Protocol**

A pressure NMR tube containing a solution of **6** (50 mg, 0.052 mmol) in CD₂Cl₂ (0.3 mL) was loaded with dihydrogen (3 bar) and heated at 80 °C during 10 h. Then the volatiles were removed under vacuum giving the expected compound as a clear yellow solid with a yield of 80 %.

Characterization

HRMS (ESI): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₄₄H₄₃P₂Pt]⁺, [M-C₈AlH₁₈-H₂]⁺, 827.2467; found, 827.2480.

¹H NMR (499.9 MHz, 20 °C, C₆D₆, δ): -8.64* (m, 1H, ¹J_{HPt} = 1023.3 Hz, HPt), -3.54 (ddd, 1H, ²J_{HH} = 20.2 Hz, ²J_{HP} = 11.2 Hz, ²J_{HP} = 6.3 Hz, ¹J_{HPt} = 691.3 Hz, HPt), 1.03 (s, 18H, tBu), 2.07 (s, 6H, CH_{3p-Mes}), 2.76 (s, 12H, CH_{3o-Mes}), 6.75 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 2.9 Hz, H_{m-Mes}), 6.96 – 7.07 (m, 10H, H_{p-Ar} and H_{o-Ar'} and H_{p-Ar'}), 7.18 (m, 2H, H_{m-Ar}), 7.36 (d, 1H, ³J_{HP} = 42.3 Hz, HCCP), 7.56 (m, 2H, H_{o-Ar}), 7.71 (dm, 6H, H_{m-Ar'}). *The coupling constants given in the part D of the chapter have been obtained from different NMR experiments.

¹³C {¹H} NMR (125.8 MHz, 20 °C, C₆D₆, δ): 18.0 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 20.8 (s, 2C, CH_{3p-Mes}), 26.4 (d, 4C, ³J_{CP} = 6.9 Hz, CH_{3o-Mes}), 32.9 (s, 6C, tBu), 127.9 (s, 2C, CH_{o-Ar}), 128.4 (s, CH_{p-Ar}), 128.5 (d, 6C, ²J_{CP} = 10.5 Hz, CH_{o-Ar'}), 129.1 (s, 2C, CH_{m-Ar}), 129.9 (dd, 2C, ¹J_{CP} = 41.7 Hz, ³J_{CP} = 2.1 Hz, C_{ipso-Mes}), 130.6 (d, 3C, ⁴J_{CP} = 2.1 Hz, CH_{p-Ar'}), 131.6 (d, 4C, ³J_{CP} = 8.2 Hz, CH_{m-Mes}), 134.6 (dd, 3C, ¹J_{CP} = 51.5 Hz, ³J_{CP} = 2.6 Hz, C_{ipso-Ar'}), 134.6 (d, 6C, ³J_{CP} = 12.5 Hz, CH_{m-Ar'}), 139.9 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, C_{p-Mes}), 141.5 (d, J_{CP} = 28.8 Hz, C_{quat.}), 143.7 (dd, 4C, ²J_{CP} = 8.8 Hz, ⁴J_{CP} = 2.0 Hz, ³J_{Cpt} = 19.0 Hz, C_{o-Mes}), 152.3 (dd br., J_{CP} = 22.2 Hz, J_{CP} = 4.3 Hz, J_{Cpt} = 20.3 Hz, C_{quat.}), 153.5 (dd, ²J_{CP} = 12.2 Hz, ⁴J_{CP} = 4.9 Hz, ³J_{Cpt} = 42.6 Hz, HCCP).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, 20 °C, C₆D₆, δ): -17.3 (d, ²J_{PP} = 363.8 Hz, ¹J_{Ppt} = 2717.4 Hz), 28.4 (d, ²J_{PP} = 363.8 Hz, ¹J_{Ppt} = 2662.3 Hz).

[Au(P(*o*-Tol)₃(Me))] ; 2f**Protocol**

Methyl lithium (0.58 mL, 0.929 mmol, 1.6 M in hexane) was added at -78 °C to a suspension of tri(*o*-Tol)-phosphine gold(I) chloride (500 mg, 0.929 mmol, 1eq.) in tetrahydrofuran (15 mL) and the resulting mixture was allowed to warm up slowly to room temperature overnight. Once the volatiles were removed under reduced pressure, the crude residu was extracted with toluene (20 mL) and filtered over celite. Colorless crystals of the expected compounds were obtained from a saturated solution in dichloromethane at -60 °C with quantitatively yield.

Characterization

HRMS (DCI-CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₂H₂₄PAu]⁺, 516.1281; found, 516.1302; Anal. Calcd. for C₂₂H₂₄AuP: C, 51.17; H, 4.68. Found: C, 51.08; H, 4.28. Melting point: gradually above 80 °C (decomposition).

¹H NMR (499.9 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 0.45 (d, 3H, ³J_{HP} = 8.0 Hz, Au-CH₃), 2.76 (s, 9H, CH_{3Tol}), 6.91 (m, 3H, CH_{Tol}), 7.15 (m, 3H, CH_{Tol}), 7.33 (m, 3H, CH_{Tol}), 7.40 (m, 3H, CH_{Tol}).

¹³C {¹H} NMR (125.6 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 3.5 (d, ²J_{CP} = 94.2 Hz, Au-CH₃), 23.7 (d, 3C, ³J_{CP} = 9.9 Hz, CH_{3Tol}), 126.6 (d, 3C, J_{CP} = 8.1 Hz, CH_{Tol}), 128.4 (d, 3C, ¹J_{CP} = 44.7 Hz, C_{ipso-Tol}), 131.0 (s, 3C, CH_{Tol}), 132.0 (d, 3C, J_{CP} = 8.1 Hz, CH_{Tol}), 133.8 (d, 3C, J_{CP} = 7.1 Hz, CH_{Tol}), 143.3 (d, 3C, ²J_{CP} = 14.2 Hz, C_{o-Tol}).

³¹P{¹H} NMR (202.7 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 37.4.

[Au(P(*o*-Tol)₃)(*p*-Tol)] ; 2g**Protocol**

Tetrahydrofurane (10 mL) was added at room temperature on a mixture of 4-bromotoluene (234.2 mg, 1.37 mmol) and magnesium powder (47.5 mg, 1.97 mmol, 1.4 eq.). The suspension was stirred overnight in presence of a crystal of iodine. The resulting solution of Grignard's reagent was added dropwise at -78 °C on a suspension of tri(*o*-Tol)phosphine gold (I) chloride (700 mg, 1.30 mmol, 0.95 eq.) in tetrahydrofurane (20 mL). The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and was then stirred for an additional hour leading to a clearly red solution which was filtered. The supernatant was dried under vacuum and the residu was extracted with toluene. The cloudy solution obtained was filtered over celite and concentrated to dryness. Colorless crystals of the expected compound were obtained from a saturated solution in dichloromethane at -20 °C with a yield of 36 % (regarding to (*o*-Tol)₃PAuCl).

Characterization

HRMS (DCI-CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd for [C₂₈H₂₈PAu]⁺, 593.1672; found, 593.1660; melting point: 136.6 - 147 (decomposition).

The following abbreviations are used for the assignments: Ar = *o*-Tol, Ar' = *p*-Tol

¹H NMR (499.9 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 2.31 (s, 3H, CH_{3Ar'}), 2.85 (s, 9H, CH_{3Ar}), 6.95 (dd, 3H, ³J_{HP} = 11.3 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{*o*-Ar}), 7.10 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH_{*m*-Ar'}), 7.20 (m, 3H, CH_{*p*-Ar}), 7.38 (m, 3H, CH_{*m*-Ar}), 7.41 (dd, 2H, ⁴J_{HP} = 5.3 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH_{*o*-Ar'}), 7.45 (m, 3H, CH_{*m*-Ar}).

¹³C {¹H} NMR (126.0 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 21.4 (s, CH_{3Ar'}), 23.8 (d, 3C, ³J_{CP} = 10.0 Hz, CH_{3Ar}), 126.6 (d, 3C, ⁴J_{CP} = 8.3 Hz, CH_{*p*-Ar}), 127.9 (d, 3C, ¹J_{CP} = 46.8 Hz, C_{*ipso*-Ar}), 128.3 (d, 2C, ⁴J_{CP} = 6.6 Hz, CH_{*m*-Ar'}), 131.2 (d, 3C, ³J_{CP} = 1.8 Hz, CH_{*m*-Ar}), 132.0 (d, 3C, ³J_{CP} = 8.2 Hz, CH_{*m*-Ar}), 133.7 (d, 3C, ²J_{CP} = 7.1 Hz, CH_{*o*-Ar}), 134.9 (s, C_{*p*-Ar'}), 139.6 (s, 2C, CH_{*o*-Ar'}), 143.3 (d, 3C, ²J_{CP} = 14.1 Hz, C_{*o*-Ar}), 165.7 (d, ²J_{CP} = 116.3 Hz, C_{*ipso*-Ar'}).

³¹P{¹H} NMR (202.3 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ): 30.0.

(tht)AuC₆F₅^[41]**Protocol**

n-butyl lithium (1.6 M in hexane, 2.22 mL, 1 eq.) was added on bromopentafluorobenzene (878 mg, 3.56 mmol) in solution in diethylether (21 mL) at -78 °C and the solution was allowed to stirr at the same temperature for an additional 1 h. Then (tht)AuCl (1.141 g, 3.56 mmol, 1 eq.) was added as a suspension in tetrahydrofurane (20 mL) and the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature over 30 minutes. The volatiles were then removed under reduced pressure at -30 °C and the black residu thus obtained was extracted with toluene at -30 °C and filtered over celite. The compound was precipitated from the saturated toluene solution at -60 °C. Then the supernatant was eliminated by filtration and the grey resulting solid was dissolved in dichloromethane and precipitated at -60 °C affording the expected compound as a white solid with a yield a of 12 %.

Characterization

¹H NMR (300.5 MHz, 20 °C, δ): 2.18 (br. s, 4H, CH₂), 3.42 (br. s, 4H, S-CH₂).

¹³C {¹H} NMR (75.4 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 31.2 (s, 2C, CH₂), 39.2 (s, 2C, S-CH₂), 137.3 (dbr, 2C, ¹J_{CF} = 250.4 Hz, CF), 139.2 (dbr, ¹J_{CF} = 246.2 Hz, CF_{p-C6F5}), 149.0 (dbr, 2C, ¹J_{CF} = 228.0 Hz, CF), the sp² carbon connected to gold was not observed.

[AuCCPh]_n^[43]**Protocol**

Dimethylsulfide gold (I) chloride (300 mg, 1.02 mmol) and ethynylbenzene (115 mg, 1.02 mmol) were dissolved in dichloromethane (30 mL). While stirring triethylamine (150 mg, 1.53 mmol) was added which resulted in the immediate formation of a yellow precipitate. After stirring for a further 1 h the precipitate was filtered and washed with dichloromethane (2 times 15 mL) and diethylether (15 mL) to give [AuCCPh]_n as a pale yellow solid with a yield of 62 %.

[Mes₂PC(=CHPh)Al*t*Bu₂.THF] ; 1.THF

Protocol

On a solution of **1** (30 mg, 0.059 mmol) in CD₂Cl₂ (0.3 mL) was added tetrahydrofurane (4.2 mg, 0.059 mmol, 1 eq.) at room temperature in an NMR tube. The formation of the adduct revealed to be instantaneous according to NMR monitoring.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ): 0.85 (s, 18H, *t*Bu), 1.75 (m, 4H, CH₂THF), 2.25 (s, 6H, CH_{3*p*-Mes}), 2.40 (s, 12H, CH_{3*o*-Mes}), 4.08 (m, 4H, OCH₂THF), 6.82 (d, 4H, ⁴J_{HP} = 2.2 Hz, CH_{*m*-Mes}), 7.15 - 7.33 (m, 6H, CH_{Ph} and HCCP)

³¹P{¹H} NMR (202.3 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C, δ): -7.0.

COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations were performed with the Gaussian09 suite of software, revision D.01,^[52] using the B3PW91 functional,^[53,54] the 6-31G** basis set for all non-metallic atoms,^[55-57] and the SDD basis set and associated electron core potential for Au,^[58] augmented with a polarization function.^[59] All geometries have been computed and optimized in the gas phase. The stationary points were characterized as minima by full vibration frequencies calculations. (no imaginary frequency) Population and second-order analyses were performed with NBO 6.0,^[60] using the default parameters of the software on the fully optimized structures.

Conclusions générales et perspectives

Au cours de ce travail de thèse nous avons étudié plusieurs facettes de la chimie des dérivés amphiphiles de type PE (E = B, Al). Cette approche nous a permis de stabiliser des espèces très réactives et d'accéder à des motifs uniques dont la réactivité a ensuite été étudiée.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la description précise de l'interaction donneur-accepteur $P \rightarrow B$ au sein d'une famille de phosphine-boranes en position *peri* d'un espaceur naphthalène. Trois composés, variant dans la nature du groupement boryle, ont été préparés et entièrement caractérisés. Le groupement naphthyle s'est révélé être une plateforme de choix pour l'étude de l'interaction $P \rightarrow B$ car il contraint cette interaction, même dans le cas d'un groupement boryle très encombré, et se déforme pour permettre une interaction optimale. Les descripteurs spectroscopiques et géométriques de l'interaction ont permis de dégager des premières tendances. Les descripteurs théoriques ont permis de rationaliser les tendances observées expérimentalement et de quantifier la force de l'interaction ainsi que son impact électronique et géométrique sur les sites acide et basique.

Dans un deuxième temps, nous avons tiré profit de la modularité structurale permise par l'espaceur naphthalène pour préparer une famille de cations du bore stabilisés de façon intramoléculaire par une phosphine et les étudier en termes d'acidité de Lewis et de réactivité. Afin de moduler l'électrophilie du borénium, nous avons fait varier différents paramètres comme la nature de la phosphine, du groupement porté par le bore, ou du squelette carboné. Les descripteurs spectroscopiques et géométriques de l'interaction donneur-accepteur $P \rightarrow B$ nous ont permis de différencier entre les espèces très stabilisés et les espèces les plus électrodéficientes mais se sont montrés peu adaptés pour discriminer entre les espèces d'acidités proches. Nous nous sommes tournés vers la méthode de mesure de l'acidité de Lewis de Gutmann qui s'avéra peut adaptée au système étudié car elle met en jeu un oxyde de phosphine encombré.

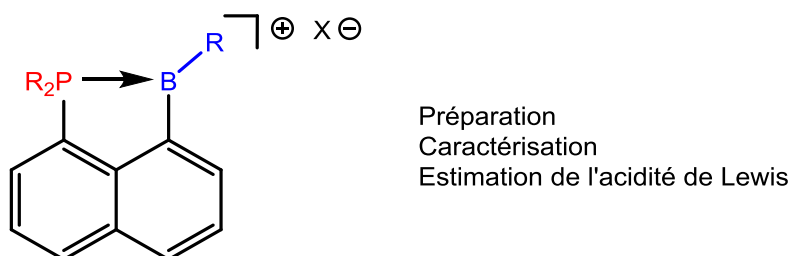
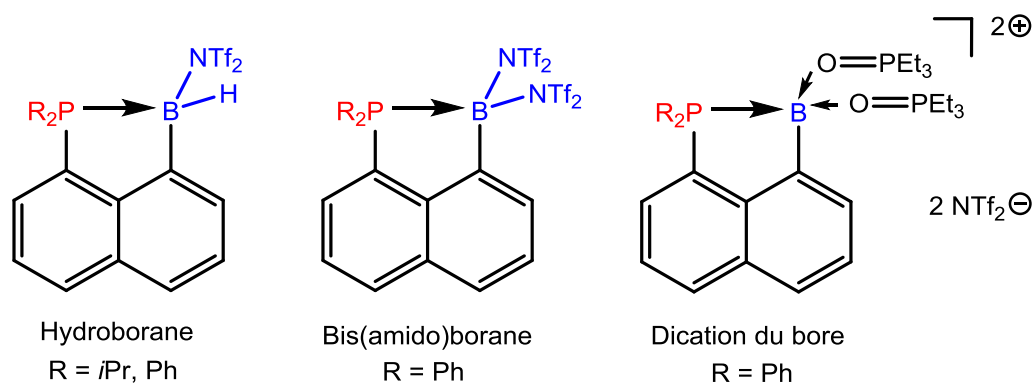
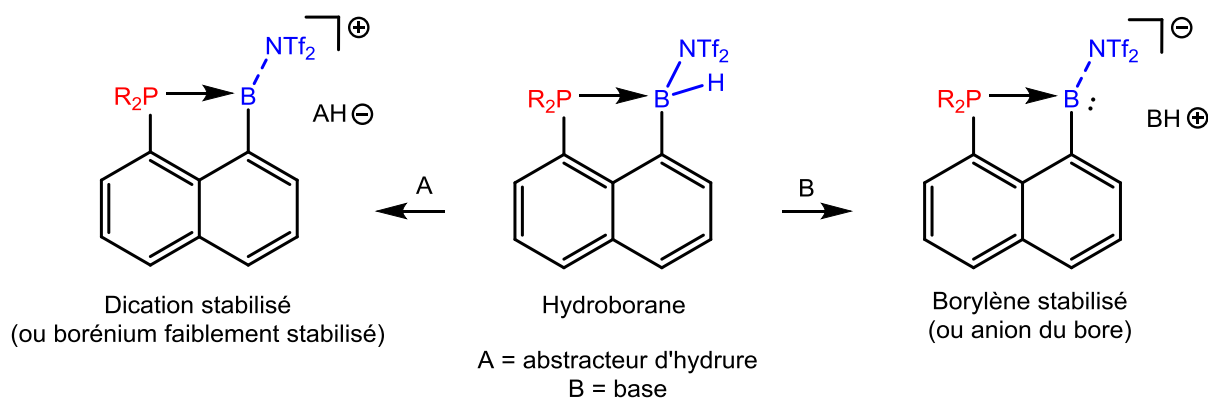


Figure 1. Schéma général des boréniums étudiés

Nous avons alors proposé une méthode pour établir une échelle d'acidité basée sur la RMN du fluor, facile à mettre en œuvre et dont le caractère général reste à établir. Nous avons ensuite montré que les boréniums comportant un groupement méthylyle présentent une réactivité originale vis-à-vis du dihydrogène. En effet, la rupture d'une liaison B-C est observée ce qui conduit à la formation d'hydroboranes faiblement stabilisés. C'est un résultat fort étant donné que les acides de Lewis du groupe 13 capables d'activer le dihydrogène sont très rares. Une réactivité similaire a été observée avec l'acide fort $HNTf_2$ et cette fois-ci, un bis(amido)borane a été obtenu. Le caractère « dicationique » masqué de cette molécule a été mis en évidence par déplacement des ligands NTf_2^- labiles et l'obtention d'un dication du bore stabilisé par deux oxydes de phosphine.


Figure 2. Produits clefs obtenus

Une partie importante de ce travail a porté sur la synthèse des boréniums et l'estimation de l'acidité de Lewis de telles espèces en fonction des variations structurales apportées. Les premiers tests d'activation de petites molécules sont très prometteurs et il serait maintenant intéressant d'étudier plus en détails les boréniums les plus électrophiles en terme de réactivité dans des réactions propres aux acides forts du bore comme la carboboration d'alcynes. Une étude comparative en borylation catalytique d'arènes serait particulièrement intéressante car elle permettrait d'établir une relation entre structure et activité au sein de la famille de cations. Finalement, les hydroboranes obtenus sont des candidats intéressants pour accéder à des espèces monovalentes du bore comme les borylènes ou bien les dications par réaction avec des bases fortes ou bien des agents d'abstraction d'hydrures appropriés.


Figure 3. Réactivités envisagées à partir des hydroboranes

Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à la chimie de coordination d'un ligand monophosphine-alane avec les métaux chlorures des groupes 9, 10 et 11. Nous avons montré que le mode de coordination de ce ligand dépend fortement de la géométrie du complexe considéré. Avec des complexes plan carré du Rh(I) et Pd(II), des métallacycles à cinq chaînons dans lequel l'aluminium interagit fortement avec un chlorure ont été obtenus. Dans le cas de l'or(I) qui est linéaire et dicoordiné, la coordination du ligand conduit systématiquement à l'ionisation du métal par abstraction du chlorure et ceci, pour tous les co-ligands considérés. Cette propension du ligand à former des structures zwitterioniques par coordination à l'or a été mise à profit pour préparer un complexe cationique faiblement stabilisé par le tetrahydrothiophène. Ce complexe a permis

d'accéder au complexe comportant deux bras monophosphine-alane qui présente un comportement fluxionnel en solution, résultat d'un échange rapide de l'anion chlorure entre les fragments di-*tert*-butylaluminium à température ambiante. Il s'est aussi révélé être un catalyseur efficace en cycloisomérisation à l'or(I), ce qui ouvre des perspectives quant à l'utilisation des ligands amphiphiles comme alternative à l'utilisation classique en d'additifs à l'argent pour cationiser le métal. Ce résultats est un apport important à la chimie des dérivés amphiphiles et représente un exemple rare de projection d'une étude fondamentale de ces ligands à une application concrète en catalyse.

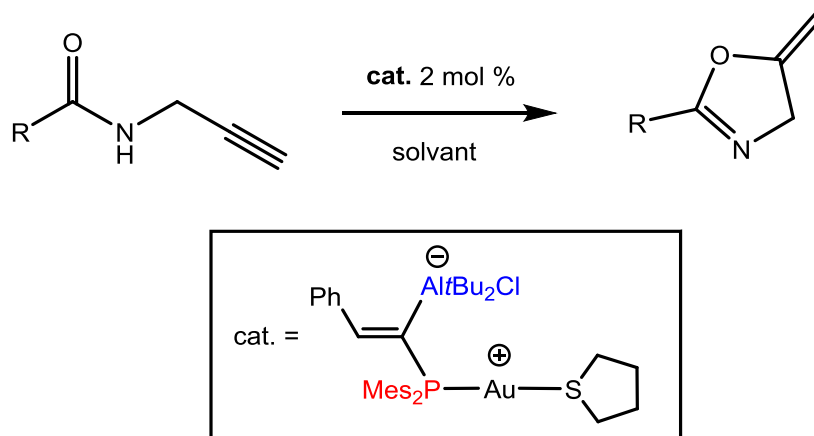


Figure 4. Utilisation d'un complexe zwitterionique d'or en catalyse

Dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés à la capacité σ -acceptrice de l'acide de Lewis d'un tel ligand vis-à-vis de l'or(I) et du platine(0). Plusieurs complexes d'or comportant une interaction inédite donneur-accepteur $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ ont pu être préparés et deux d'entre eux ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X ce qui a permis de confirmer l'existence de cette interaction au sein d'un cycle tendu à quatre chaînons.

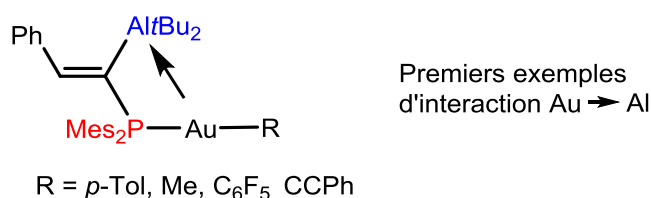


Figure 5. Complexes comportant une interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ obtenus

La préparation de tels complexes par coordination à des fragments de type Au-R (R = fragment organique) par déplacement d'une arylphosphine semble assez générale. Toutefois, l'isolation de tels composés a seulement été possible par coordination à des complexes faiblement coordinés. La nature de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ a été étudiée sur la base d'analyses expérimentales et théoriques qui ont montré que sa force est corrélée aux propriétés de σ -donation du fragment organique lié à l'or(I). Un complexe de $\text{Pt}(0)$ comportant une interaction donneur-accepteur $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$ a aussi été préparé et les descripteurs expérimentaux de l'interaction ont montré que l'interaction est beaucoup plus forte que dans le cas des complexes isoélectroniques d'or(I). La réactivité de ce complexe vis-à-vis du dihydrogène a conduit à un complexe dihydruure du platine(II) et des études théoriques sont en cours pour identifier le rôle de l'aluminium dans le processus d'activation.

Il conviendrait maintenant d'étudier la réactivité du complexe de platine en hydrogénation catalytique d'alcènes en se focalisant sur le rôle de l'acide de Lewis durant le processus de transfert d'hydruire au substrat organique. L'activation d'alcynes terminaux par ce complexe est aussi envisageable et pourrait conduire à différentes structures allant du zwitterion résultant de la rupture de la liaison C-H à la formation de métallacycles par addition 1,2 dipolaire formelle de la paire Pt / Al au système π de l'alcyne. L'efficacité de l'approche ambiphile pourrait être généralisée à l'activation de liaisons plus fortes de différents substrats organiques comme les liaisons C-Cl de chlorures d'aryles en tirant profit de l'assistance électrophile de l'aluminium et de sa forte affinité pour le chlore. A plus long terme, il serait intéressant d'étudier la coordination du monophosphine-alane au palladium ce qui donnerait accès à des catalyseurs potentiels pour des réactions de couplage C-C assistés par l'acide de Lewis. On pourrait imaginer que l'assistance de l'acide de Lewis pour l'addition oxydante d'halogénures d'aryles permettrait d'accéder à des systèmes plus efficaces opérants en conditions douces.

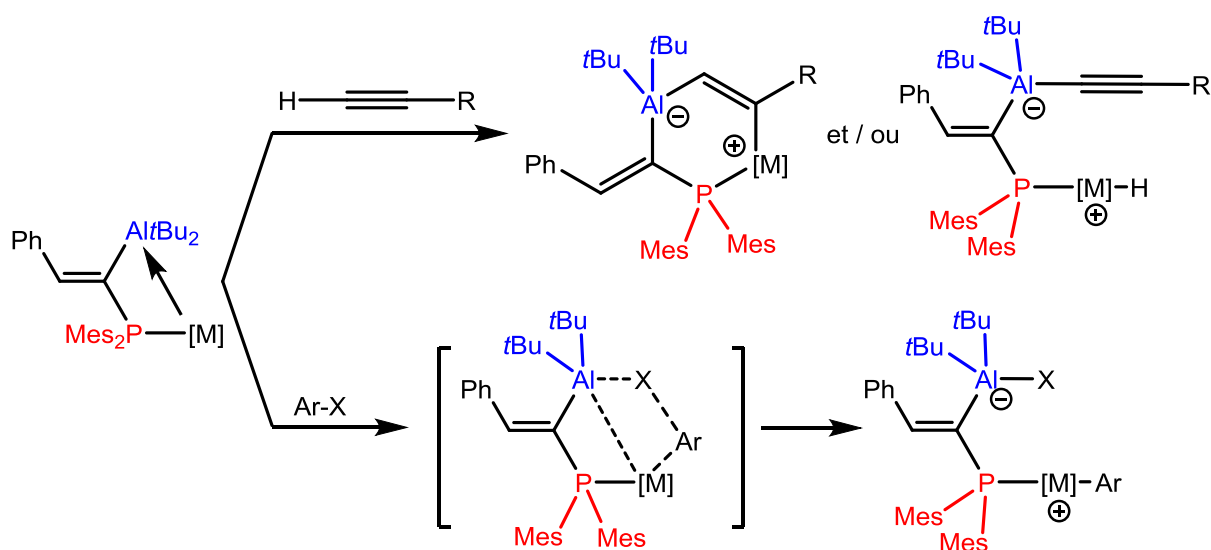


Figure 6. Réactivités envisagées vis-à-vis des alcynes et des halogénures d'aryles

Annexes

Chapitre I

iPr₂P-Naphth-B(Cy)₂; 2

Identification code	Marc24
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₂ B P
Formula weight	420.40
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P n a 21
Unit cell dimensions	a = 22.3408(16) Å alpha = 90 deg. b = 11.4849(8) Å beta = 90 deg. c = 9.6579(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	2478.0(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.127 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.123 mm ⁻¹
F(000)	920
Crystal size	0.24 x 0.16 x 0.08 mm
Theta range for data collection	5.34 to 26.36 deg.
Limiting indices	-27<=h<=27, -14<=k<=14, -9<=l<=12
Reflections collected / unique	19500 / 4764 [R(int) = 0.0355]
Completeness to theta = 26.36	98.9 %
Max. and min. transmission	0.9902 and 0.9710
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4764 / 464 / 384
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0851
R indices (all data)	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0895
Absolute structure parameter	0.01(8)
Largest diff. peak and hole	0.190 and -0.137 e.Å ⁻³

iPr₂P-Naphth-B(Mes)₂; 4

Identification code	Marc25
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ B P
Formula weight	406.28
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.2638(10) Å alpha = 107.945(7) deg. b = 10.8794(13) Å beta = 100.623(6) deg. c = 13.1612(16) Å gamma = 97.096(6) deg.
Volume	1085.6(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.243 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.139 mm ⁻¹
F(000)	432
Crystal size	0.36 x 0.08 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.67 to 25.35 deg.
Limiting indices	-9<=h<=7, -13<=k<=13, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	17706 / 3930 [R(int) = 0.0310]
Completeness to theta = 25.35	99.2 %
Max. and min. transmission	0.9917 and 0.9870
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3930 / 0 / 275
Goodness-of-fit on F ²	1.226
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.1246
R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1503
Largest diff. peak and hole	0.381 and -0.474 e.Å ⁻³

iPr₂P-Naphth-B(NiPr₂)(Cl) ; 6

Identification code	Marc31
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₄ B Cl N P
Formula weight	389.73
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 8.1531(2) Å alpha = 90 deg. b = 13.4079(3) Å beta = 110.0670(10) deg. c = 10.9393(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1123.24(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.152 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.247 mm ⁻¹
F(000)	420
Crystal size	0.60 x 0.34 x 0.28 mm
Theta range for data collection	1.98 to 25.35 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -16<=k<=16, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	26167 / 4108 [R(int) = 0.0196]
Completeness to theta = 25.35	100.0 %
Max. and min. transmission	0.9340 and 0.9040
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4108 / 1 / 244
Goodness-of-fit on F ²	1.073
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0561
R indices (all data)	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0564
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.174 e.Å ⁻³

iPr₂P-Naphth-B(NiPr₂)(Cl)AuCl ; 6-AuCl

Identification code	Marc30
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₄ Au B Cl ₂ N P
Formula weight	622.15
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.3246(5) Å alpha = 88.883(2) deg. b = 10.9975(6) Å beta = 81.291(3) deg. c = 14.0449(9) Å gamma = 78.296(2) deg.
Volume	1244.47(13) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.660 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.198 mm ⁻¹
F(000)	612
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.18 mm
Theta range for data collection	3.11 to 34.39 deg.
Limiting indices	-13<=h<=12, -17<=k<=17, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	41487 / 10422 [R(int) = 0.0254]
Completeness to theta = 34.39	99.5 %
Max. and min. transmission	0.3280 and 0.1230
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10422 / 0 / 261
Goodness-of-fit on F ²	1.082
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0190, wR2 = 0.0467
R indices (all data)	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0474
Largest diff. peak and hole	1.078 and -1.335 e.Å ⁻³

iPr₂P-Naphth-B(Cy)(Br) ; 7

Identification code	Marc57_0m
Empirical formula	C34 H43 B Br P
Formula weight	573.37
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 9.737(8) Å alpha = 90 deg. b = 30.025(11) Å beta = 102.39(2) deg. c = 10.840(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	3095(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.230 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.400 mm ⁻¹
F(000)	1208
Crystal size	0.120 x 0.060 x 0.040 mm
Theta range for data collection	5.108 to 26.368 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -37<=k<=31, -12<=l<=13
Reflections collected / unique	32254 / 6282 [R(int) = 0.0650]
Completeness to theta = 25.242	99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6282 / 242 / 394
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0776
R indices (all data)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.0857
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.403 and -0.262 e.Å ⁻³

***i*Pr₂P-Naphth-B(Mes)(Br) ; 8**

Identification code	marc35m
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₁ B Br P
Formula weight	453.19
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 18.553(3) Å α = 90 deg. b = 7.7861(15) Å β = 112.152(6) deg. c = 17.141(2) Å γ = 90 deg.
Volume	2293.4(7) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.313 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.870 mm ⁻¹
F(000)	944
Crystal size	0.080 x 0.060 x 0.040 mm
Theta range for data collection	5.115 to 22.898 deg.
Limiting indices	-19<=h<=20, -8<=k<=8, -14<=l<=18
Reflections collected / unique	19383 / 3112 [R(int) = 0.0974]
Completeness to theta = 25.242	74.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3112 / 0 / 260
Goodness-of-fit on F ²	0.841
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.1070
R indices (all data)	R1 = 0.0801, wR2 = 0.1345
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.321 and -0.335 e.Å ⁻³

iPr₂P-Acenaphth-B(Mes)(Br) ; 8^{Ace}

Identification code	Marc36m
Empirical formula	C27 H33 B Br P
Formula weight	479.22
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.9428(2) Å α = 101.3980(10) deg. b = 11.3013(2) Å β = 92.0510(10) deg. c = 13.8391(3) Å γ = 96.6030(10) deg.
Volume	1207.49(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.318 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.780 mm ⁻¹
F(000)	500
Crystal size	0.250 x 0.200 x 0.140 mm
Theta range for data collection	5.143 to 26.370 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -14<=k<=14, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	22185 / 4894 [R(int) = 0.0410]
Completeness to theta = 25.242	99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4894 / 0 / 278
Goodness-of-fit on F ²	0.814
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0987
R indices (all data)	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1085
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.356 and -0.260 e.Å ⁻³

Ph₂P-Naphth-B(Cy)(Br) ; 7^{Ph}

Identification code	Marc46
Empirical formula	2(C ₂₈ H ₂₇ B Br P), C H ₂ Cl ₂
Formula weight	1055.28
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 15.2817(9) Å alpha = 90 deg. b = 11.1945(7) Å beta = 104.361(2) deg. c = 30.2004(16) Å gamma = 90 deg.
Volume	5005.0(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.400 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.829 mm ⁻¹
F(000)	2168
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.12 mm
Theta range for data collection	2.77 to 31.23 deg.
Limiting indices	-22 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 14, -43 ≤ l ≤ 42
Reflections collected / unique	59143 / 16077 [R(int) = 0.0415]
Completeness to theta = 31.23	98.7 %
Max. and min. transmission	0.8104 and 0.7710
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16077 / 0 / 586
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1105
R indices (all data)	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1219
Largest diff. peak and hole	1.188 and -1.351 e.Å ⁻³

Ph₂P-Naphth-B(Mes)(Br) ; 8^{Ph}

Identification code	marc41m
Empirical formula	C32 H29 B Br Cl2 P
Formula weight	606.14
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.3310(3) Å α = 112.284(2) deg. b = 14.2383(5) Å β = 94.096(2) deg. c = 14.4137(5) Å γ = 106.668(2) deg.
Volume	1483.93(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.357 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.639 mm ⁻¹
F(000)	620
Crystal size	0.600 x 0.100 x 0.060 mm
Theta range for data collection	5.134 to 26.372 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -17<=k<=17, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	27255 / 5903 [R(int) = 0.0498]
Completeness to theta = 25.242	97.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5903 / 45 / 365
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1936
R indices (all data)	R1 = 0.1108, wR2 = 0.2555
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.036 and -1.153 e.Å ⁻³

[*i*Pr₂P-Naphth-BN*i*Pr₂][GaCl₄]₆⁺

Identification code	Marc28
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₄ B N P, Cl ₄ Ga
Formula weight	565.80
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P b c a
Unit cell dimensions	a = 14.3961(6) Å alpha = 90 deg. b = 16.8578(8) Å beta = 90 deg. c = 22.5345(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	5468.8(4) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.374 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.466 mm ⁻¹
F(000)	2336
Crystal size	0.40 x 0.36 x 0.20 mm
Theta range for data collection	1.81 to 30.39 deg.
Limiting indices	-17<=h<=20, -24<=k<=23, -30<=l<=32
Reflections collected / unique	111776 / 8226 [R(int) = 0.0349]
Completeness to theta = 30.39	99.6 %
Max. and min. transmission	0.7581 and 0.5916
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8226 / 0 / 279
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0917
R indices (all data)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1019
Largest diff. peak and hole	0.555 and -0.510 e.Å ⁻³

[*i*Pr₂P-Naphth-BCy][GaBr₄]⁺ 7⁺

Identification code	Marc43
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₁ B P, Br ₄ Ga
Formula weight	726.57
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 7.8267(5) Å alpha = 90 deg. b = 19.0575(13) Å beta = 96.243(3) deg. c = 17.7639(14) Å gamma = 90 deg.
Volume	2633.9(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.832 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.182 mm ⁻¹
F(000)	1416
Crystal size	0.18 x 0.14 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.43 to 25.34 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -22<=k<=22, -21<=l<=19
Reflections collected / unique	17447 / 6003 [R(int) = 0.0487]
Completeness to theta = 25.34	94.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6003 / 0 / 267
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.1042
R indices (all data)	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1138
Largest diff. peak and hole	0.585 and -0.711 e.Å ⁻³

[iPr₂P-Naphth-BMes][GaBr₄] ; 8⁺

Identification code	marc34m
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₁ B Br ₄ Ga P
Formula weight	762.64
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions deg.	a = 12.2472(4) Å alpha = 90 deg. b = 15.5088(5) Å beta = 90.0940(10) c = 15.3001(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	2906.09(16) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.743 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.514 mm ⁻¹
F(000)	1488
Crystal size	0.18 x 0.10 x 0.08 mm
Theta range for data collection	5.164 to 24.743 deg.
Limiting indices	-13<=h<=14, -18<=k<=17, -17<=l<=18
Reflections collected / unique	27556 / 4916 [R(int) = 0.0499]
Completeness to theta = 25.242	93.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4916 / 0 / 296
Goodness-of-fit on F ²	0.900
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1136
R indices (all data)	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1290
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.736 and -1.326 e.Å ⁻³

[iPr₂P-Acenaphth-BMes][GaBr₄] ; 8^{Ace+}

Identification code	Marc37m
Empirical formula	C27 H33 B Br4 Ga P
Formula weight	788.67
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions deg.	a = 8.0991(4) Å alpha = 90 deg. b = 24.7884(15) Å beta = 98.973(2) c = 15.2541(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	3025.0(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.732 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.261 mm ⁻¹
F(000)	1544
Crystal size	0.200 x 0.040 x 0.020 mm
Theta range for data collection	5.097 to 23.270 deg.
Limiting indices	-7<=h<=9, -27<=k<=27, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	16035 / 4278 [R(int) = 0.0529]
Completeness to theta = 25.242	78.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4278 / 0 / 314
Goodness-of-fit on F ²	0.801
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.1010
R indices (all data)	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1201
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.470 and -0.466 e.Å ⁻³

iPr₂P-Naphth-B(H)(NTf₂) ; 10

Identification code	Marc53
Empirical formula	C18 H21 B F6 N O4 P S2
Formula weight	535.26
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c n
Unit cell dimensions	a = 30.320(3) Å alpha = 90 deg. b = 7.6979(7) Å beta = 90 deg. c = 19.3384(16) Å gamma = 90 deg.
Volume	4513.6(7) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.575 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.383 mm ⁻¹
F(000)	2192
Crystal size	0.200 x 0.040 x 0.040 mm
Theta range for data collection	2.106 to 30.610 deg.
Limiting indices	-33<=h<=43, -11<=k<=6, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	47421 / 6907 [R(int) = 0.1389]
Completeness to theta = 25.242	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6907 / 0 / 306
Goodness-of-fit on F ²	0.997
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1251
R indices (all data)	R1 = 0.1630, wR2 = 0.1624
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.514 e.Å ⁻³

Chapitre II

[(Mes₂P(C=CHPh)AltBu₂)Rh(Cl)(nbd)] ; 2

Identification code	Marc20
Empirical formula	C ₄₁ H ₅₄ Al Cl P Rh
Formula weight	743.15
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.5935(14) Å alpha = 80.717(6) deg. b = 12.8808(17) Å beta = 72.804(5) deg. c = 14.3137(18) Å gamma = 68.413(5) deg.
Volume	1895.4(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.302 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.613 mm ⁻¹
F(000)	780
Crystal size	0.08 x 0.08 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.12 to 21.56 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	16245 / 4314 [R(int) = 0.0579]
Completeness to theta = 21.56	98.3 %
Max. and min. transmission	0.9759 and 0.9526
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4314 / 0 / 418
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0682
R indices (all data)	R1 = 0.0537, wR2 = 0.0754
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.337 e.Å ⁻³

[(Mes₂P(C=CHPh)Al^tBu₂)Pd(Cl)(allyl)] ; 3

Identification code	Marc22
Empirical formula	C37 H51 Al Cl P Pd
Formula weight	695.58
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 10.9029(12) Å alpha = 91.146(3) deg. b = 12.1216(13) Å beta = 110.558(3) deg. c = 14.5288(16) Å gamma = 99.710(3) deg.
Volume	1765.6(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.308 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.695 mm ⁻¹
F(000)	728
Crystal size	0.44 x 0.44 x 0.44 mm
Theta range for data collection	5.14 to 26.37 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -15<=k<=15, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	37893 / 7101 [R(int) = 0.0202]
Completeness to theta = 26.37	98.2 %
Max. and min. transmission	0.7497 and 0.7497
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7101 / 141 / 433
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0222, wR2 = 0.0581
R indices (all data)	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0594
Largest diff. peak and hole	0.549 and -0.427 e.Å ⁻³

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(^tBu₂)(Cl))AuPMe₃]; 4

Identification code	Marc23
Empirical formula	C37 H55 Al Au Cl P2, 0.5(C6 H6)
Formula weight	860.20
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 9.6291(5) Å alpha = 90 deg. b = 23.6665(12) Å beta = 97.902(2) deg. c = 17.7492(9) Å gamma = 90 deg.
Volume	4006.4(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.426 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.866 mm ⁻¹
F(000)	1748
Crystal size	0.08 x 0.04 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.89 to 29.21 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -32<=k<=32, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	64611 / 10792 [R(int) = 0.0541]
Completeness to theta = 29.21	99.3 %
Max. and min. transmission	0.9267 and 0.8310
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10792 / 0 / 421
Goodness-of-fit on F ²	0.998
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0495
R indices (all data)	R1 = 0.0509, wR2 = 0.0550
Largest diff. peak and hole	0.658 and -0.608 e.Å ⁻³

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(tBu)₂(Cl))Au(tht)] ; 5

Identification code	marc49m
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₈ Al Au Cl ₁₅ P S
Formula weight	1003.09
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.5952(6) Å α = 100.951(2)°. b = 11.6324(7) Å β = 92.293(2)°. c = 18.2333(11) Å γ = 114.534(2)°.
Volume	2177.0(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.530 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.818 mm ⁻¹
F(000)	1012
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	5.11 to 29.57°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	50315
Independent reflections	12130 [R(int) = 0.0265]
Completeness to theta = 29.57°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7014 and 0.3104
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12130 / 0 / 454
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0508
R indices (all data)	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0536
Largest diff. peak and hole	1.235 and -1.068 e.Å ⁻³

Chapitre III
Au[Mes₂PC(=CHPh)Al^tBu₂]C₆F₅ ; 4

Identification code	Marc45
Empirical formula	C ₄₀ H ₄₆ Al Au F ₅ P, 0.5(C H ₂ Cl ₂)
Formula weight	919.15
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.8475(7) Å alpha = 90 deg. b = 15.3074(10) Å beta = 95.681(2) deg. c = 20.0524(9) Å gamma = 90 deg.
Volume	3924.2(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.556 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.931 mm ⁻¹
F(000)	1836
Crystal size	0.16 x 0.04 x 0.02 mm
Theta range for data collection	1.68 to 25.35 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15, -18<=k<=18, -22<=l<=24
Reflections collected / unique	26407 / 7149 [R(int) = 0.0791]
Completeness to theta = 25.35	99.6 %
Max. and min. transmission	0.924 and 0.828
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7149 / 3 / 461
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0416, wR ₂ = 0.0710
R indices (all data)	R ₁ = 0.0766, wR ₂ = 0.0825
Largest diff. peak and hole	0.844 and -0.832 e.Å ⁻³

Au[Mes₂PC(=CHPh)AltBu₂](CCPh) ; 5

Identification code	Marc47
Empirical formula	C42 H51 Al Au P
Formula weight	810.75
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.4119(6) Å alpha = 90 deg. b = 12.6686(7) Å beta = 100.644(2) deg. c = 26.2190(13) Å gamma = 90 deg.
Volume	3725.3(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.446 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.043 mm ⁻¹
F(000)	1640
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.02 mm
Theta range for data collection	1.79 to 24.45 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -14<=k<=12, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	42736 / 6116 [R(int) = 0.0609]
Completeness to theta = 24.45	98.9 %
Max. and min. transmission	0.9235 and 0.7380
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6116 / 0 / 417
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0534
R indices (all data)	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0591
Largest diff. peak and hole	0.424 and -0.470 e.Å ⁻³

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(*t*Bu₂))PtPPh₃]; 6

Identification code	marc50m
Empirical formula	C ₅₂ H ₆₁ Al P ₂ Pt
Formula weight	970.02
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 11.6412(3) Å α = 90°. b = 17.0920(4) Å β = 100.7710(10)°. c = 23.7775(5) Å γ = 90°.
Volume	4647.69(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.386 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.140 mm ⁻¹
F(000)	1976
Crystal size	0.34 x 0.25 x 0.22 mm ³
Theta range for data collection	5.11 to 30.51°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 24, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	81719
Independent reflections	14107 [R(int) = 0.0485]
Completeness to theta = 30.51°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5450 and 0.4184
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14107 / 195 / 572
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0679
R indices (all data)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.0760
Largest diff. peak and hole	0.828 and -0.475 e.Å ⁻³

Abstract

This work deals with the chemistry of ambiphilic derivatives that combine a Lewis base and a Lewis acid of general formula PE (E = B, Al).

The first chapter deals with the study of phosphine-borane and phosphine-borenium adducts in peri position on a naphthalene backbone. First, the influence of the naphthyl backbone and the substituents at boron on the P→B donor-acceptor interaction was studied with different analytical methods. This system was then applied to the preparation of boreniums stabilized intramolecularly by the phosphorus. The Lewis acidity as well as the reactivity of such species toward small molecules were studied.

The second chapter focuses on the coordination chemistry of a phosphine-alane ambiphilic ligand containing a C_{sp2} linker toward M-Cl bonds in transition metal fragments of groups 9 to 11. The gold chemistry has been studied particularly in detail as well as the capability of the resulting complexes to promote cycloisomerisation processes catalytically.

The third chapter further explores the coordination chemistry of the phosphine-alane ligand and focuses on its ability to behave as a Z-type ligand. The propensity of the aluminum atom to accept electron density from the isoelectronic gold(I) and platinum(0) has been assessed by experimental and computational means. The influence of the organic co-ligand on the strength of the interaction was also investigated. Finally, the reactivity of the platinum complex toward dihydrogen has been studied.

Key words : Ambiphilic derivatives, coordination chemistry, boron cations

Dérivés amphiphiles : chimie de coordination d'un phosphine-alane, synthèse et réactivité de phosphine-boréniums

Thèse présentée et soutenue par Marc DEVILLARD, le 18 décembre 2014 à Toulouse

Directeurs de thèse : Ghenwa BOUHADIR et Didier BOURISSOU

Discipline : Chimie Moléculaire

Ce travail porte sur la chimie des dérivés amphiphiles combinant une base et un acide de Lewis de type PE (E = B, Al).

Le premier chapitre aborde l'étude d'adduits phosphine-boranes et phosphine-boréniums dans lesquels le phosphore et le bore sont en positions *peri* d'un noyau naphthalène. Dans une première partie, l'influence du squelette carboné ainsi que des substituants portés par le bore sur l'interaction donneur-accepteur P→B au sein d'une famille de phosphine-boranes a été étudiée par des méthodes expérimentales et théoriques. Dans une deuxième partie, ce système a été étendu à la préparation de boréniums stabilisés intramoléculairement par la phosphine. L'acidité de ces espèces cationiques du bore a été estimée par différentes expérimentales et leur réactivité vis-à-vis de petites molécules a été étudiée.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude en coordination d'un ligand monophosphine-alane à espaceur C_{sp2} vis-à-vis des métaux chlorures des groupes 9 à 11. L'influence de la géométrie du fragment métallique et de la nature des co-ligands sur le mode de coordination du ligand amphiphile ont été étudiées. Une attention particulière a été portée sur la chimie de coordination à l'or(I) qui a permis d'accéder à un complexe actif en cycloisomérisation catalytique.

Le troisième chapitre explore plus avant la chimie de coordination du ligand monophosphine-alane et se concentre sur le comportement de type Z d'un tel ligand. La capacité de l'aluminium à accepter un transfert de densité électronique de la part de l'or(I) et du platine(0) a été étudiée par des méthodes expérimentales et théoriques. Dans le cas des complexes d'or, la nature du co-ligand a été variée et son influence sur la force de l'interaction a été étudiée. Finalement, le complexe de platine(0) a fait l'objet d'une étude en réactivité vis-à-vis du dihydrogène.