

SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE COMPLEXES À BASE DE
CALIX[4]ARÈNE ET DE RHODIUM(I) UTILISÉS POUR
L'HYDROFORMYLATION RÉGIOSÉLECTIVE D'OLÉFINES
TERMINALES.

Par

François Plourde

Mémoire présenté au département de chimie
en vue de l'obtention du grade de maître ès en sciences (M. Sc.).

FACULTÉS DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Avril 2003



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisisitons et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 0-612-86682-3
Our file *Notre référence*
ISBN: 0-612-86682-3

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Canada

Le 5 mars 2003,
Date

le jury a accepté le mémoire de M. François Plourde dans sa version finale.

Composition du jury

Membre : M. Pierre Harvey (Direction)
Département de chimie

Membre : M. Yves Dory
Département de chimie

Membre et
président-rapporteur : M. Hugues Ménard
Département de chimie

SOMMAIRE

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés catalytiques de nouveaux complexes à base de calix[4]arène et de rhodium(I) utilisés pour la réaction d'hydroformylation régiosélective d'oléfines terminales. Une comparaison entre les résultats catalytiques des deux types de complexes soient 5,17-diphosphinés et 5,11-diphosphinés (phosphines en position distale et phosphines en position proximale, respectivement) a été effectuée afin de vérifier l'implication de la cavité hydrophobe du calix[4]arène sur la régiosélectivité de la réaction. Les calix[4]arènes sont des composés macrocycliques possédant une cavité hydrophobe décrite par quatre unités aromatiques reliées entre elles par des méthylènes. Des phosphines (méthylées, isopropylées et phénylées) ayant chacune des propriétés stéréoelectroniques différentes ont été placées directement sur le cycle supérieur du calix[4]arène à l'embouchure de cette cavité. Les ligands calix[4]arènes sont conservés en conformation cône grâce à la présence de chaînes propylées sur le cycle inférieur. Les diphosphines synthétisées ont été complexées au fragment $\text{Rh}(\text{COD})^+$ pour former des précatalyseurs à la réaction d'hydroformylation.

Les ligands 5,17- et 5,11-dialkylphosphinés ont été synthétisés suite à un échange lithium-halogène dans le THF à -78°C à partir des dérivés bromés correspondants suivi d'une substitution avec le chlorure de phosphine (R_2PCI) correspondant et d'une oxydation à l'aide de peroxyde d'hydrogène. Cette nouvelle stratégie de synthèse permet de purifier plus facilement les diphosphines. Ces oxydes ont ensuite été réduits avec le phénylsilane avec un rendement quantitatif. La structure moléculaire de l'oxyde de 5,17-bis(diméthylphosphine)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène et du 5,17-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène ont été résolues par la technique de diffraction des rayons-X.

La synthèse des complexes de rhodium(I) a ensuite été effectuée en ajoutant lentement la diphosphine choisie à une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ et de TIPF_6 . Les complexes de types

5,17-diphosphinés sont dimériques et chacune des cavités des calix[4]arène se trouve bloquée et emboîtée l'une dans l'autre. Les complexes de types 5,11-diphosphinés sont également dimériques et montrent une forme en « Z » où les deux cavités sont partiellement encombrées ou bloquées selon le type de phosphine utilisé. Ces complexes ont été caractérisés par RMN, spectres de masse FAB et MALDI-TOF et par mesure de temps de relaxation (T_1) en RMN ^{31}P .

Les propriétés de ces complexes précatalyseurs ont été étudiées lors de l'hydroformylation d'oléfines terminales. Les réactions ont été réalisées dans des conditions modérées à 50°C dans le THF sous une pression de 70 atm d'un mélange 1:1 CO/H₂. L'hydroformylation du 1-hexène par nos catalyseurs est très rapide (t.o.f. élevé) et présente une régiosélectivité moyenne. Dans des conditions douces (35°C et 7 atm), nos catalyseurs se classent parmi les bons catalyseurs de la littérature. Les performances catalytiques de nos complexes en hydroformylation de substrats vinyliques (styrène, acétate de vinyle, benzoate de vinyle et *t*-butylbenzoate de vinyle) montrent une très haute régiosélectivité (parmi les meilleures) par rapport à la littérature tout en conservant une bonne efficacité (vitesse de catalyse). Il n'existe toutefois pas de différence d'activité catalytique notable entre les complexes de type 5,11- et 5,17- diphosphinés.

REMERCIEMENTS

Premièrement, je tiens à remercier le professeur Pierre D. Harvey pour m'avoir donné la chance de réaliser ce projet dans son laboratoire de recherche. Grâce à ses conseils, son soutien et la liberté d'action laissée, j'ai pu approfondir mes connaissances dans différents domaines de la chimie et parfaire ma formation de chercheur.

De plus, j'aimerais remercier Jonathan Gagnon, étudiant à la fin de son doctorat au début de mes études graduées, pour ses précieux conseils qui m'ont aidé à bien amorcer ce projet de maîtrise. J'aimerais également remercier Christophe Hein, étudiant-stagiaire français à la maîtrise (été 2002), pour son aide sur le volet analytique des catalyses ainsi que Karine Gilbert, étudiante-stagiaire (été 2002), pour l'aide dans la synthèse et la caractérisation (structures rayons-X) des ligands diphosphinés. Merci aussi, à mes collègues de laboratoire (Pascal Mongrain, Frédéric Lemaître, David Evrard, Stéphanie Sicard, Jean-François Fortin et Éric Fournier) pour l'excellent climat de travail régnant dans le laboratoire.

J'aimerais aussi remercier Gaston Boulay (soutien spectroscopie de masse), Andreas Decken (diffraction des rayons-X, U.N.B.), Normand Pothier (soutien RMN) pour leur aide dans leur domaine respectif.

Il est très important de mentionner mes parents qui n'ont jamais cessé de m'appuyer et de m'encourager durant mes études ainsi que ma copine, Karine, pour son soutien constant même pendant les périodes de stress plus intenses.

Finalement, je remercie les organismes subventionnaires du laboratoire dont le CRSNG (Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada) et le FCAR (Fonds Concertés pour l'Avancement de la Recherche) pour leur support financier et l'université de Sherbrooke pour l'octroi d'une bourse d'étude institutionnelle.

TABLES DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	II
REMERCIEMENTS.....	IV
TABLES DES MATIÈRES.....	V
LISTE DES ABRÉVIATIONS	VII
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES SCHÉMAS.....	XV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 - THÉORIE	4
1.1 Les calixarènes.....	4
1.2 Mécanismes de synthèses des calix[4]arènes	8
1.2.1 Synthèse du <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arène	8
1.2.2 Les conformations des calix[4]arènes.	9
1.2.3 Synthèse du 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène.....	12
1.3 Les complexes organométalliques du calix[4]arène.....	14
1.4 L'hydroformylation	16
1.4.1 Influences des ligands phosphinés.....	17
1.4.2 Mécanismes impliqués lors de l'hydroformylation.	21
1.4.4 Hydroformylation à l'aide de catalyseur à base de calix[4]arène phosphiné.....	28
1.5 Mesures de temps de relaxation (T_1).	28

1.5.1 Relaxation spin-réseau (T_1)	29
1.5.2 Relaxation dipôle-dipôle.....	32
CHAPITRE 2 - RÉSULTATS ET DISCUSSION	37
2.1 Synthèse des ligands de types 5,17-bis(dialkylphosphino)calix[4]arène	37
2.2 Synthèse des ligands de types 5,11-bis(dialkylphosphino)calix[4]arène	46
2.3 Synthèse de complexes dimériques de rhodium(I).....	51
2.4 Hydroformylation d'alcènes terminales avec les complexes [(CalixP ₂)Rh(COD)] ₂ ²⁺	65
CONCLUSION.....	80
CHAPITRE 3 - PARTIE EXPÉRIMENTALE	82
3.1 Informations générales.....	82
3.2 Produits chimiques.....	84
3.3 Synthèses	84
3.4 Procédures pour les réactions catalytiques d'hydroformylation d'alcènes terminales.....	92
3.5 Données cristallographiques pour les composés 6a et 7b.	93
3.6 Modelage moléculaire.	94
BIBLIOGRAPHIE.....	95
ANNEXE.....	106

LISTE DES ABRÉVIATIONS

acac : acétylacétonate

atm : atmosphère (1 atm = 101,325 kPa, 1 bar = 10⁵ Pa)

BINAPHOS : [2-(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalen-2'-yl][1,1'-binaphtalen-2,2'-diyl]
phosphite

BINAS : 1,1'-binaphtalène-2,2'-dithiol

BINAP = 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl

BIPHEMPHOS : [5,5'-dichloro-2-(diphénylphosphino)-4,4',6,6'-tétraméthylbiphényl-2'yl]
[1,1'-binaphtalen-2,2'-diyl]phosphite

BISBI: 2,2'-bis[(diphénylphosphino)méthyl]-1,1'-biphényl

n-BuLi: *n*-butyllithium

t-BuLi: *tert*-butyllithium

CBDPP : 1,2-bis[(diphénylphosphino)méthyl]cyclobutane

CHIRAPHOS : 2,3-bis(diphénylphosphino)butane

CPK: modèle du remplissage de l'espace Corey-Pauling-Koltum

COD: 1,5-cyclooctadiène

DIOP = (2,3-*O*-isopropylidène-2,3-hydroxy-1,4-bis(diphénylphosphinobutane)

DMF: N,N-diméthylformamide

dppb: 1,4-bis(diphénylphosphino)butane

dppe : bis(diphénylphosphino)éthane

dppm : bis(diphénylphosphino)méthane

dppp: 1,3-bis(diphénylphosphino)propane

EI: ionisation par électron (spectre de masse)

éq: équivalent

FAB: bombardement d'atome rapide (Fast Atom Bombardment)

IR: infrarouge

IUPAC: conseil international de l'union de la chimie pure et appliquée

MALDI-TOF : ionisation par désorption par un laser assisté par la matrice – temps de vol
(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight)

MS: spectre de masse

Norbornyl : 1,4-bis[(diphénylphosphino)méthyl]norbornane

n. d. : non disponible

phosphepine : 4-phényl-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c;1',2'-e]phosphepine

psi : livre par pouce carré (1 psi \approx 6,894 x 10³ Pa)

Pydiphos : pyridylphosphine

RMN: résonance magnétique nucléaire

T-BDCP : *trans*-1,2-bis[(diphénylphosphino)méthyl]cyclopropane

T_f: température de fusion

THF: tétrahydrofurane

t.o.f. : fréquence de turnover (turnover frequency)

TPP: triphénylphosphine

UV: ultraviolet

Xantphos : 9,9-diméthyl-4,6-bis(diphénylphosphino) xanthène.

LISTE DES TABLEAUX

1.	Déplacements chimiques (δ) en RMN ¹ H des protons hydroxy sur les calix[n]arènes.....	7
2.	Patron de signaux observés en RMN ¹ H pour les différentes conformations possibles du calix[4]arène.....	11
3.	Numérotation des composés.....	38
4.	T ₁ mesurés et rapport des volumes calculés.....	63
5.	Propriétés stéréoélectroniques des ligands synthétisés.....	66
6.	Résultats de réactions catalytiques ^a d'hydroformylation du 1-hexène obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c.....	68
7.	Comparaison avec la littérature des ratios <i>n/i</i> d'aldéhydes obtenus lors de l'hydroformylation du 1-hexène (CO/H ₂ = 1).....	69
8.	Résultats de réactions catalytiques ^a d'hydroformylation du styrène obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c.....	71
9.	Comparaison avec la littérature des ratios <i>n/i</i> d'aldéhydes obtenus lors de l'hydroformylation du styrène (CO/H ₂ = 1).....	73
10.	Résultats de réactions catalytiques ^a d'hydroformylation de l'acétate de vinyle obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c.....	74

11.	Comparaison avec la littérature des ratios <i>n/i</i> d'aldéhydes obtenus lors de l'hydroformylation de l'acétate de vinyle ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1$).....	75
12.	Résultats de réactions catalytiques ^a d'hydroformylation du benzoate de vinyle obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c.....	75
13.	Résultats de réactions catalytiques ^a d'hydroformylation du 4- <i>t</i> -butylbenzoate de vinyle obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c.....	76
14.	Temps de rétention des oléfines utilisées et des aldéhydes formés lors de la réaction catalytique d'hydroformylation.....	83

LISTE DES FIGURES

1.	Structure du calix[4]arène.....	4
2.	Numérotation pour la nomenclature IUPAC du calix[4]arène.....	5
3.	Effet de la concentration de base sur la formation de <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arène.....	6
4.	Les quatre conformations pouvant être adoptées par le calix[4]arène.....	10
5.	Exemples de complexes synthétisés par Matt et <i>al.</i>	15
6.	Complexe de rhodium(III) synthétisé par Vézina et <i>al.</i>	16
7.	Effet des propriétés électroniques d'un ligand phosphiné sur la valeur de χ : a) phosphine riche en électrons, faiblement π -accepteur, b) phosphine pauvre en électrons, fortement π -accepteur.....	18
8.	Représentation de l'angle de cône de Tolman.....	19
9.	Angle naturel de coordination (β_n) pour un ligand diphosphiné bidentate.....	20
10.	Exemple du domaine de flexibilité d'un ligand bidentate.....	20
11.	Étape qui détermine les isomères formés : normal (<i>n</i>) ou interne (<i>i</i>).....	23

12.	Angles de coordination de certains ligands et ratio <i>n/i</i> (<i>l:b</i>) obtenus pour l'hydroformylation du 1-hexène.....	25
13.	Exemple de diagramme d'énergie correspondant au début de cycle catalytique.....	27
14.	Séquence de pulses pour déterminer les temps de relaxation (T_1) par « inversion recovery ».....	31
15.	Représentation de la courbe exponentielle de la relaxation spin-réseau.....	32
16.	Relation entre T_1 et τ_c	33
17.	Stabilisation de l'espèce dianionique en position distales 25,27-.....	42
18.	Structure du composé 6a déterminée par diffraction des rayons-X.....	44
19.	Structure du composé 7b déterminée par diffraction des rayons-X.....	46
20.	Structure proposée par modelage moléculaire pour le composé 13b	55
21.	Structure proposée par modelage moléculaire pour le composé 14b	56
22.	Modelage moléculaire de la structure proposée du composé 16	58
23.	Structure cristallographique obtenue par Takenaka <i>et al.</i> (30) d'un dimère de palladium(II).....	59

24.	Représentation de la structure cristallographique obtenue du complexe monomérique de platine(II) selon Matt (9).....	64
25.	Structure proposée par Fang <i>et al.</i> pour leur complexe de dirhodium.....	64
26.	a) structure proposée pour les intermédiaires catalytiques 5,17-diphosphinés, b) structure proposée de l'intermédiaire bipyramide trigonale.....	65
27.	Substrats utilisés pour étudier les propriétés de nos complexes pour la réaction catalytique d'hydroformylation.....	67
28.	Stabilisation de l'intermédiaire alkyl-rhodium sur différentes alcènes.....	72

LISTE DES SCHÉMAS

1.	Synthèse du <i>t</i> -butylcalix[4]arène (1).....	7
2.	Mécanisme de condensation d'un <i>p</i> -alkylphénol et du formaldéhyde.....	8
3.	Réaction de mitose du calix[8]arène en calix[4]arène.....	9
4.	Synthèse du 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène (2).....	12
5.	Mécanisme de transalkylation.....	13
6.	Racémisation due à l'inversion des unités phénoliques.....	14
7.	Réaction catalytique d'hydroformylation d'oléfines terminales.....	17
8.	Cycle catalytique dissociatif d'hydroformylation.....	22
9.	Réaction impliquant un précatalyseur de type $[L_2Rh(COD)]^+$	24
10.	Espèces en équilibre pour des diphosphines possédant un petit angle de coordination.....	25
11.	Intermédiaire (ee) favorisé par des angles de coordination grands et intermédiaire (ea) favorisé par de petits angles de coordination.....	26

12.	Synthèse des ligands de types 5,17 bis(dialkylphosphino)calix[4]arène en passant par la formation des oxydes de phosphine.....	41
13.	Mécanisme de réduction d'oxyde de phosphine avec le phénylsilane.....	45
14.	Transestérification intramoléculaire.....	48
15.	Synthèse des ligands de types 5,11-bis(dialkylphosphino)-calix[4]arène.....	49
16.	Synthèse des dimères de rhodium(I) 13 et 14.....	53
17.	Synthèses des composés de type [(calixP ₂)Rh(CO)Cl] ₂ 15 et 16.....	57
18.	Synthèse de l'espèce active dans le cycle catalytique 17.....	60
19.	Cycle catalytique proposé pour la réaction catalytique d'hydroformylation d'oléfines terminales.....	79

INTRODUCTION

L'histoire des molécules macrocycliques, appelées calixarènes, débuta il y a plus d'un demi siècle. En 1942, les travaux de A. Zinke ne reçurent que peu d'attention, mais il fut tout de même le premier à proposer que la réaction de condensation (1) entre les *p*-alkylphénols et le formaldéhyde produisait un mélange d'oligomères cycliques. Ce n'est qu'au début des années 70 que David C. Gutsche tira profit des résultats de Zinke (2) en réintroduisant ces nouvelles molécules à la chimie moderne. Il développa de nouvelles méthodes de synthèse pour chacun des trois oligomères cycliques majeurs (tétra-, hexa- et octamère) compris dans le mélange obtenu initialement par Zinke. La facilité de préparation de ces nouveaux produits permit la forte expansion de la recherche sur les calixarènes. En effet, ces molécules en forme de « bol », ont trouvé de nombreuses applications grâce à leurs propriétés ionophoriques de complexation et de transport d'ions, de récepteurs sélectifs et de nouveaux senseurs pour espèces polyanioniques (3, 4).

La famille des calix[4]arènes, macrocycles composés de quatre unités phénoliques reliées entre elles par des groupements méthylènes, présentent d'intéressantes propriétés de chimie hôte-invité. La cavité hydrophobe (cycle supérieur) et sa chimie hôte-invité est abondamment documentée dans la banque de données cristallographiques de Cambridge où on peut y voir différentes molécules organiques neutres insérées à l'intérieur de la cavité (5). Cette association supramoléculaire, chimie hôte-invité, pourrait devenir très intéressante pour favoriser de meilleurs contacts entre un métal placé à proximité de la cavité et un substrat organique, ceci pouvant mener à de nouvelles applications voir même à de meilleures performances de réactivité métal-substrat.

Ainsi, le but de ce projet de recherche fut de fonctionnaliser le haut de la cavité hydrophobe du calix[4]arène, cycle supérieur, avec diverses phosphines (méthylées, isopropylées et phénylées) afin de les complexer au rhodium (I), très actif catalytiquement. Ces complexes seront ensuite utilisés pour la réaction catalytique d'hydroformylation régiosélective et

rapide d'oléfines terminales. En comparant la différence dans l'activité catalytique des complexes ayant des environnements différents autour du centre métallique (5,17-disubstitué et 5,11-disubstitué), nous serons en mesure de déterminer l'impact sur la régiosélectivité des interactions entre le substrat et le complexe. Pour des phosphines peu encombrées, la cavité hydrophobe du calix[4]arène est partiellement disponible, nous pourrions également étudier le rôle de la chimie hôte-invité entre les substrats organiques et la cavité de ces complexes.

Les exemples dans la littérature de calix[4]arènes fonctionnalisés ou polyfonctionnalisés sont nombreux (6), mais ceux-ci sont principalement concentrés sur la modification du cycle inférieur. En effet, la modification chimique des groupements hydroxy des phénols se fait plus facilement sur le cycle inférieur et procède généralement par de simples réactions acide-base et des réactions nucléophiliques comme des alkylations ou des estérifications. Par contre, la substitution de groupements sur le cycle supérieur est beaucoup plus limitée dans la littérature (7) dû à la chimie plus complexe de ce type de fonctionnalisation. Le potentiel intéressant de telles substitutions pour en faire des ligands pour des métaux de transitions a été peu exploré et mérite d'être exploité davantage. La majorité des espèces déjà existantes sont tétrasubstituées ou disubstituées en position 5,17- sur le cycle supérieur. Elles présentent un grand intérêt pour la chimie de coordination avec des métaux de transitions.

Plus récemment, certains groupes de recherches ont synthétisé de nouveaux types de complexes inorganiques à base de calix[4]arène (8). Par contre, la cavité de ces ligands bidentates, une fois complexés avec un métal, se retrouve totalement encombrée par les fragments métalliques (9). Notre façon de remédier à ce problème a été de synthétiser des ligands 5,11- disubstitués (positions adjacentes) laissant ainsi la cavité généralement disponible même après complexation avec un fragment métallique.

La réaction catalytique d'hydroformylation d'oléfines terminales est l'une des catalyses homogènes des plus importantes dans l'industrie avec plusieurs millions de tonnes de composés oxo produits chaque année. Le problème relié à cette réaction catalytique a toujours été le manque de régiosélectivité des catalyseurs à produire préférentiellement un des deux isomères aldéhydes. La recherche pour obtenir sélectivement seulement l'un des deux aldéhydes constitue un domaine très convoité.

Nous avons donc synthétisé de nouveaux ligands 5,11- et 5,17-diphosphinés à base de calix[4]arène (possédant différentes propriétés stéréoélectroniques) afin de complexer un centre métallique à proximité de la cavité hydrophobe. Nous avons testé chacun de nos nouveaux complexes de rhodium(I) pour en déterminer les propriétés catalytiques en hydroformylation sur cinq différents substrats dans des conditions modérées. D'autres types de catalyses dont l'activation de liaison C-H et la photocarboxylation utilisant nos ligands phosphinés riches en électrons (méthylés et isopropylés) complexés au rhodium pourront aussi être envisagées.

CHAPITRE 1

THÉORIE

1.1 Les calixarènes.

Les calixarènes forment une classe de macromolécules très variées. Les racines du mot calixarène proviennent du grec « calyx » qui signifie « vase » à cause de la structure de sa cavité hydrophobe en forme de bol et « arène » faisant référence à ses groupements aryles. La nomenclature « calix[n]arène » est utilisée pour désigner la structure macrocyclique de base composée de « n » unités benzéniques. Les autres groupements fonctionnels sont considérés comme des substituants. Par exemple, le calix[4]arène présenté à la figure 1 est nommé 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène.

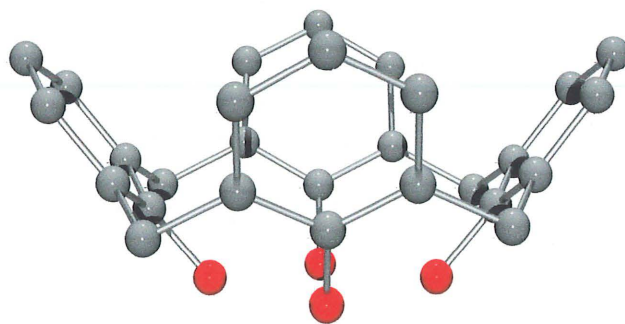


Figure 1. Structure du calix[4]arène.

La numérotation acceptée dans la littérature pour le calix[4]arène est représentée à la figure 2. Le nom calix[4]arène n'est pas encore admis officiellement par l'IUPAC même si cette nomenclature officieuse est généralement acceptée par la communauté scientifique depuis longtemps. Le nom officiel conforme à l'IUPAC pour le 25,26,27,28-

tétrahydroxycalix[4]arène est le pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-1(25), 3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodécaène-25,26,27,28-tétraol.

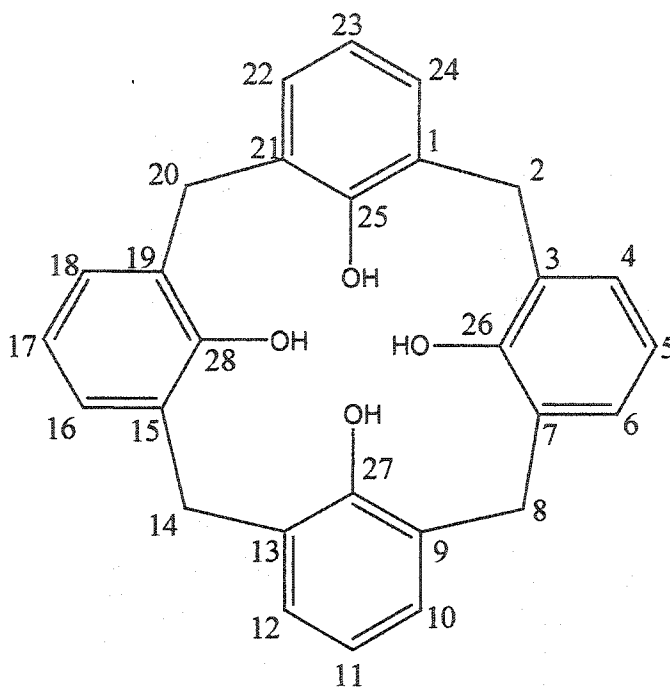


Figure 2. Numérotation pour la nomenclature IUPAC du calix[4]arène.

Il est possible de synthétiser des calix[n]arènes où $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 \dots 20$. Les espèces possédant un nombre pair d'unités sont les plus stables conformationnellement puisque chaque hydrogène des groupements hydroxy s'apparie pour former des ponts hydrogènes intramoléculaires. Gutsche (10) démontra que la quantité de base utilisée lors de la réaction de condensation du *t*-butylphénol et du formaldéhyde ainsi que la température de chauffage sont les deux paramètres déterminants l'espèce macrocyclique formée majoritairement. Par exemple, si on chauffe jusqu'à 220°C au lieu de 260°C, on forme du calix[8]arène et non du calix[4]arène. L'énergie fournie au système n'étant pas suffisante pour franchir la barrière énergétique entre le calix[8]arène et le calix[4]arène par réaction de mitose, le tétramère ne peut donc pas être formé. De plus, si on place 0,3 M de NaOH dans le milieu, au lieu de 0,05M, on obtient exclusivement le calix[6]arène (figure 3). La nature de la base utilisée joue également un rôle important, agissant comme

template. Par exemple, les rendements du calix[6]arène sont meilleurs avec le KOH et le RbOH qu'avec NaOH ou LiOH. Ainsi, selon les conditions, on peut synthétiser les calix[n]arènes désirés, où $n = 4$ (11), 6 (12) et 8 (13). Les calix[n]arènes où n est impair sont obtenus généralement avec de plus faibles rendements (10-25%) (14).

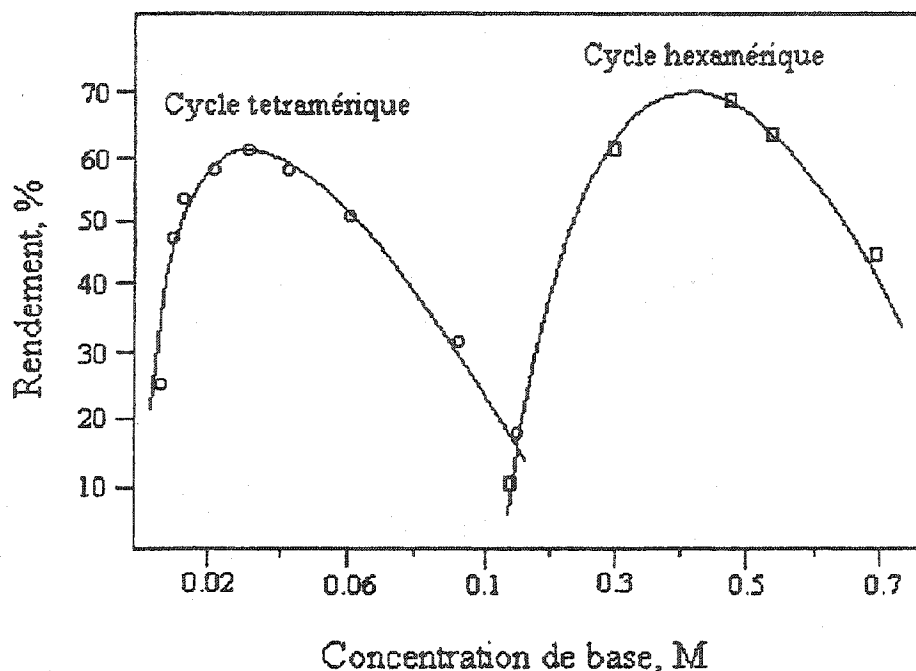


Figure 3. Effet de la concentration de base sur la formation de *p-tert*-butylcalix[4]arène.

Les phénols utilisés pour la synthèse des calixarènes sont toujours substitués en para afin d'éviter la formation de polymère réticulé (bakélite) puisque le phénol non-substitué pourrait être à la fois ortho et para fonctionnalisé. Le *p-tert*-butylphénol est le réactif le plus utilisé puisqu'il offre de meilleurs rendements. Gutsche a mis au point une synthèse (11) pratique du *t*-butylcalix[4]arène (1) en deux étapes (schéma 1). Il est à noter que les calixarènes peuvent également être synthétisés en plusieurs étapes, soit par synthèse convergente ([1 + 3] ou [2 + 2]) ou en ajoutant unité par unité (15). Une manière rapide et efficace pour vérifier la pureté et déterminer à quel calixarène on a affaire, est de comparer les déplacements chimiques des protons phénoliques en RMN ^1H . Le déplacement des

protons hydroxy varie avec le nombre d'unités phénoliques car l'acidité des phénols n'est pas la même dû à la force des ponts hydrogène intramoléculaires différente selon le macrocycle (tableau 1).

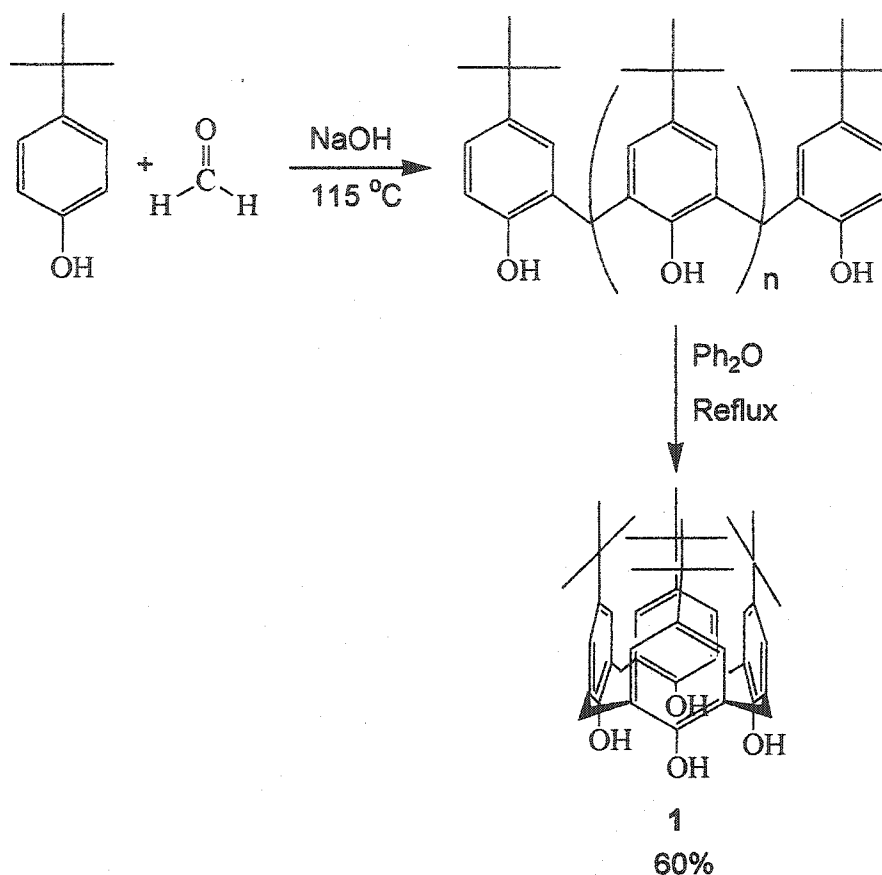


Schéma 1. Synthèse du *t*-butylcalix[4]arène (1).

Tableau 1. Déplacements chimiques (δ) en RMN ^1H des protons hydroxy sur les calix[n]arènes.

Nb d'unités phénoliques	δ en ppm des OH dans le CDCl_3
4	10,2
5	8,0
6	10,5
7	10,3
8	9,6

1.2 Mécanismes de synthèses des calix[4]arènes

1.2.1 Synthèse du *p-tert*-butylcalix[4]arène

Selon la méthode de synthèse du *t*-butylcalix[4]arène (1) de Gutsche, le processus d'oligomérisation du *p-tert*-butylphénol et du formaldéhyde en présence de 0,045 équivalent de NaOH procède selon le mécanisme du schéma 2. À 115°C, l'ion phénolate réalise une addition nucléophile sur le carbonyle très électrophile du formaldéhyde. La condensation se poursuit pour former un diarylméthane via un intermédiaire *o*-quinoneméthide (16) pour former un long polymère linéaire appelé « précurseur ».

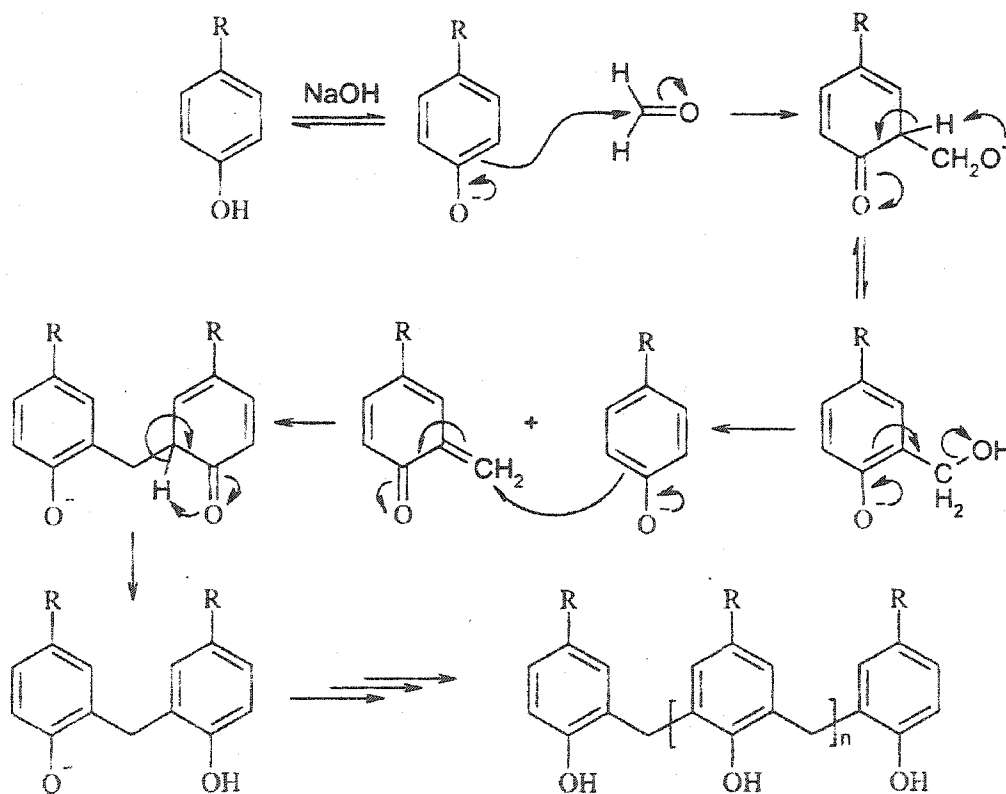


Schéma 2. Mécanisme de condensation d'un *p*-alkylphénol et du formaldéhyde.

Ensuite, le précurseur est porté à reflux dans l'éther phénolique. D'abord, il y a formation du calix[8]arène à 220°C puis il y a contraction du cycle octamérique par réaction de mitose (schéma 3) pour former le calix[4]arène à 260°C.

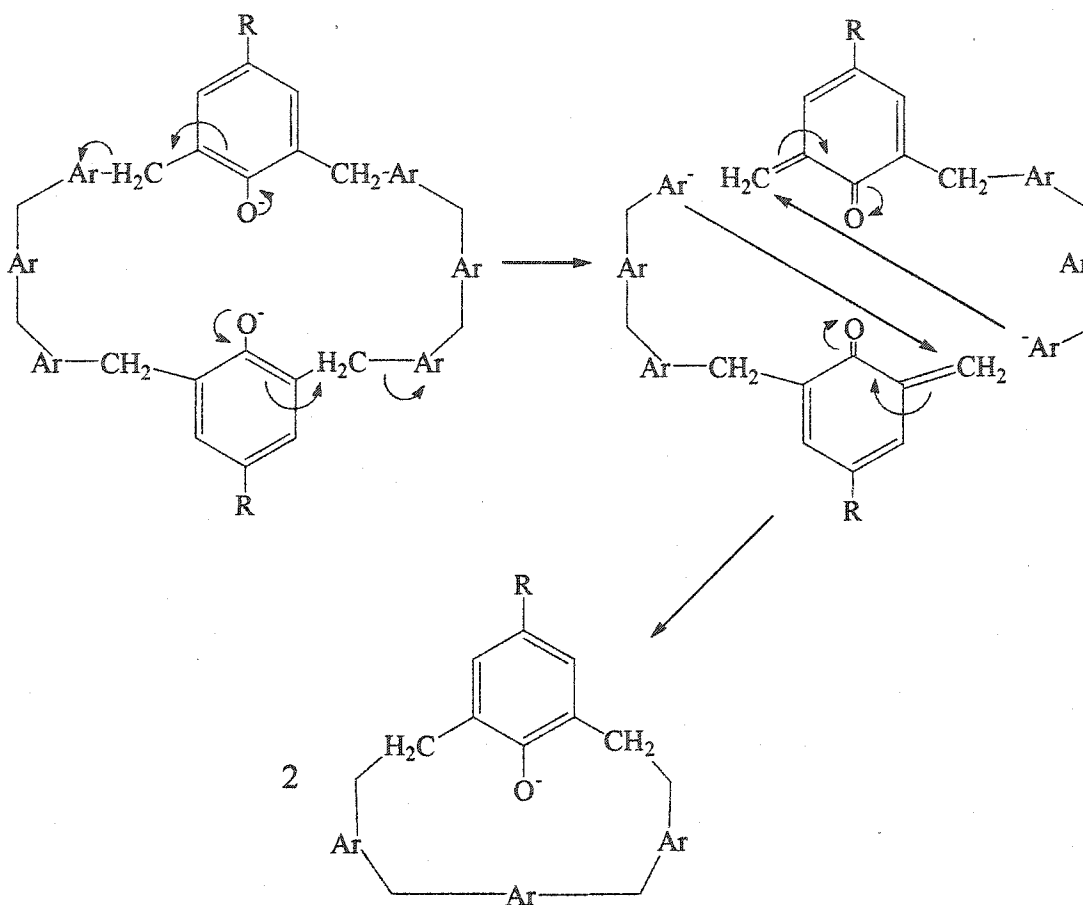


Schéma 3. Réaction de mitose du calix[8]arène en calix[4]arène.

1.2.2 Les conformations des calix[4]arènes.

Un autre aspect important de la nomenclature des calix[4]arènes est la conformation que ces derniers peuvent adopter. La nomenclature a été établie par Cornforth (17). Les calix[4]arènes fonctionnalisés sur le cycle inférieur peuvent exister sous quatre conformations (figure 4). Si tous les groupements se retrouvent du même côté, cette

conformation est appelée cône. Si, par contre, une des unités benzéniques bascule, la conformation est appelée cône partiel. De plus, si deux cycles basculent simultanément, la conformation sera 1,2-alternée ou 1,3-alternée dépendamment si les cycles basculés sont adjacents ou opposés respectivement (figure 4). Il est très important de noter que la notation 1,2- et 1,3- réfère respectivement à deux cycles aromatiques adjacents et opposés du calix[4]arène.

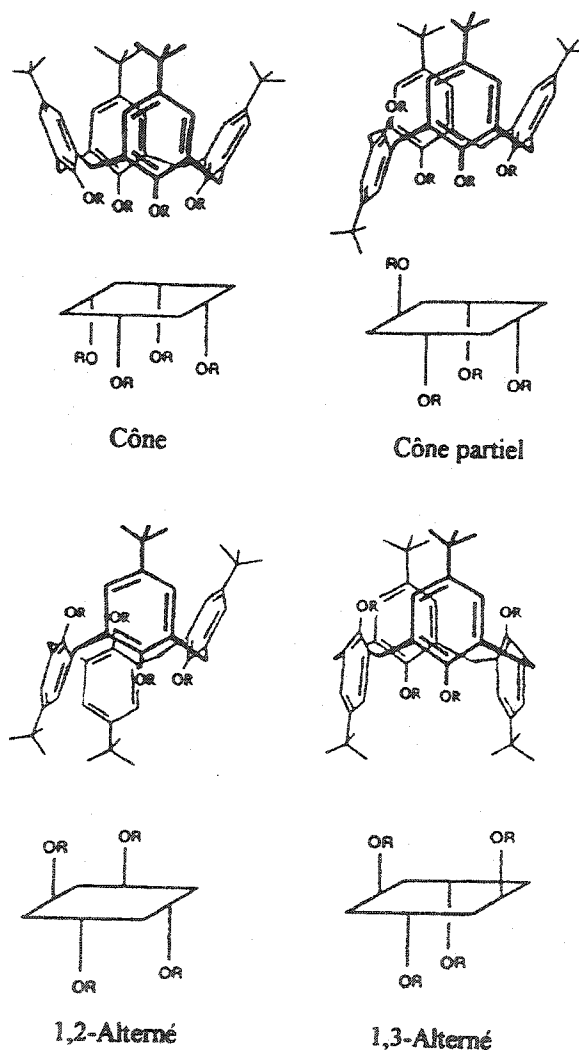


Figure 4. Les quatre conformations pouvant être adoptées par le calix[4]arène.

Dans notre cas, seule la conformation cône nous intéresse puisque la cavité hydrophobe est ainsi disponible. Sur nos ligands, nous effectuons une tétrapropylation des groupements hydroxy du cycle inférieur pour former le 25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène. Ce dernier est retrouvé seulement en conformation cône puisque les chaînes propyles sont assez longues pour éviter le basculement des unités benzéniques. On fixe alors la forme cône de la cavité. Les conformations peuvent être facilement distinguées grâce au patron des signaux en RMN¹H des méthylènes situés entre chaque cycle. Ils sont généralement retrouvés dans la région de 3 et 5 ppm. Avec le « flip » d'une unité benzénique, la symétrie du macrocycle change, ce qui affectera le nombre de signaux observés (tableau 2). Ainsi, la RMN ¹H est un excellent outil pour déterminer quel type de conformation adopte notre molécule de calix[4]arène. Dans le cas d'un 25,26,27,28-tétraalkylcalix[4]arène, si la chaîne est plus petite qu'un propyle, toutes les conformations sont alors à l'équilibre (18, 19).

Tableau 2. Patron de signaux observés en RMN ¹H pour les différentes conformations possibles du calix[4]arène.

Conformations	Patron des signaux des méthylènes en RMN ¹ H
Cône	Une paire de doublets
Cône partiel	Deux paires de doublets (1:1) ou une paire de doublets et un singulet
1,2-alternée	Un singulet et deux doublets (1:1)
1,3-alternée	Un singulet

1.2.3 Synthèse du 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène

La synthèse du 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène (2) procède par une déalkylation des *p*-alkylcalix[4]arènes correspondant de type rétro Friedel-Craft (20). Elle consiste en une réaction de transalkylation réalisée dans le toluène en présence de phénol et d'un acide de Lewis (AlCl_3) (schéma 4). Le mécanisme passe par un carbocation sur le groupement alkyl lié au calix[4]arène (carbone quaternaire) stabilisant l'intermédiaire cationique par hyperconjugaison (schéma 5). Cette déalkylation est nécessaire afin de pouvoir fonctionnaliser subséquemment le calix[4]arène en position para sur le cycle supérieur.

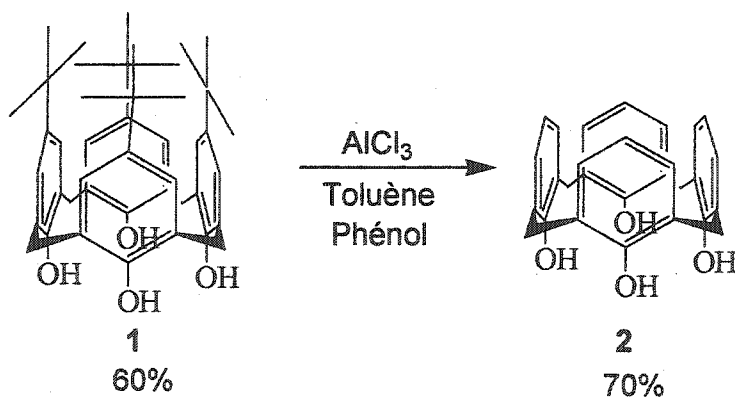


Schéma 4. Synthèse du 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène (2).

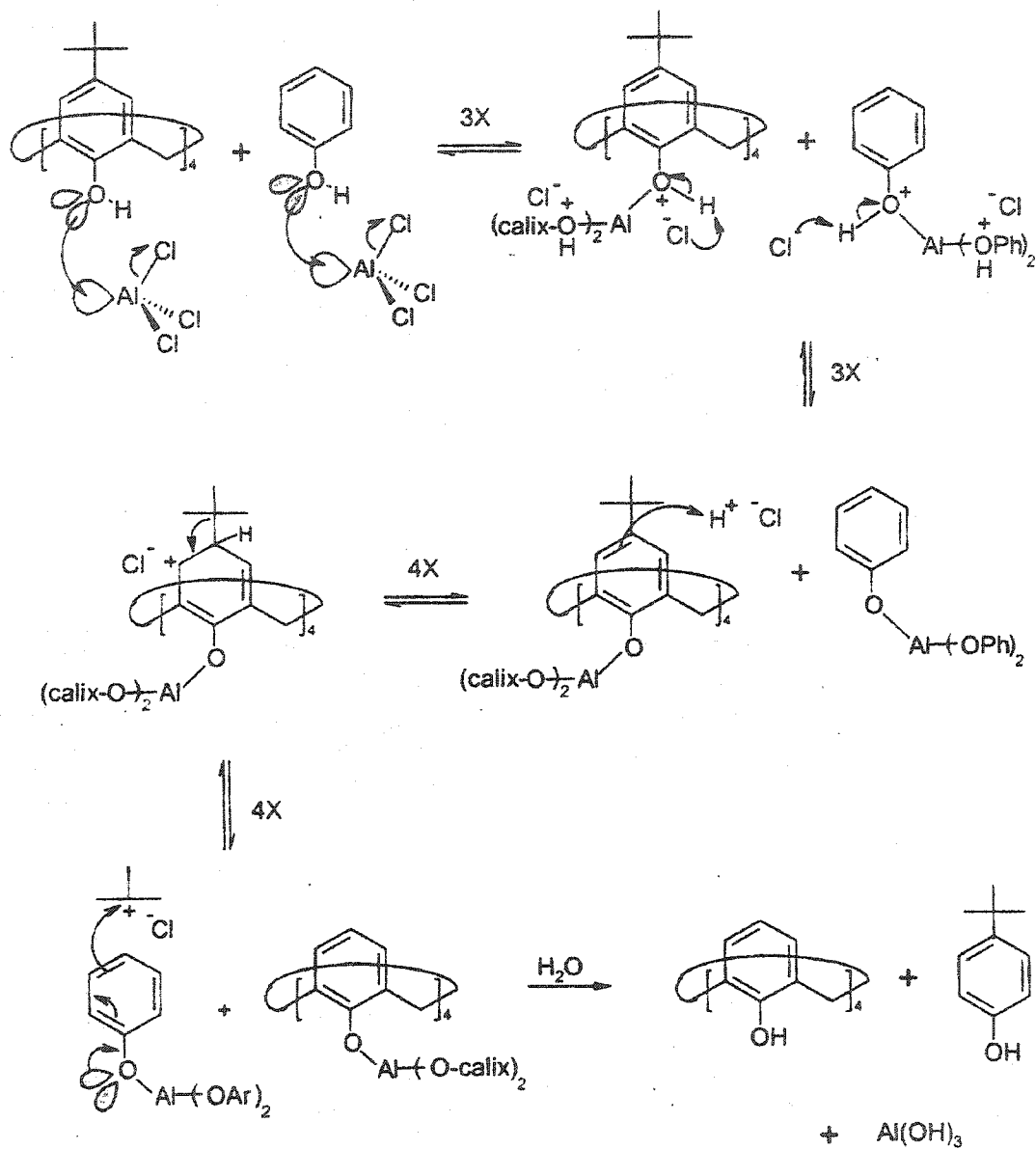


Schéma 5. Mécanisme de transalkylation.

Le 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène se retrouve seulement dans la conformation cône à cause des quatre ponts hydrogène intramoléculaires de son cycle inférieur. Par contre, les signaux RMN 1H étant très larges, ceci démontre que la molécule est en mouvement (fluxionnel). En effet, le signal observé est la conséquence de deux conformations possibles

du 25,26,27,28-tetrahydrocalix[4]arène (schéma 6) résultantes de l'inversion des unités phénoliques. Si le calix[4]arène est fonctionnalisé en para avec quatre substituants chiraux différents (21), il est possible d'obtenir un mélange racémique dû à l'équilibre d'inversion du calix[4]arène.

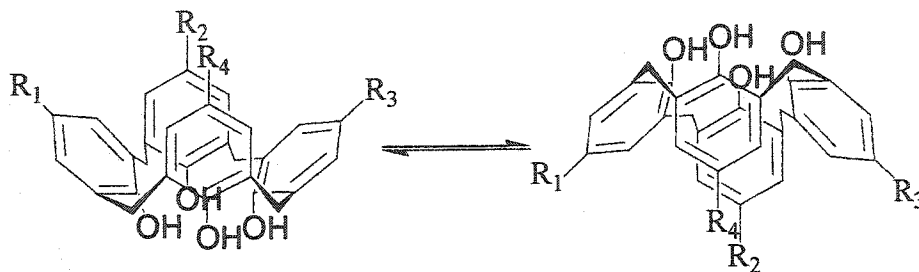


Schéma 6. Racémisation due à l'inversion des unités phénoliques.

1.3 Les complexes organométalliques du calix[4]arène

Les calix[4]arènes offrent une plate-forme unique d'assemblage en tant que ligands mono ou multidentate avec la possibilité de positionner plusieurs centres métalliques à proximité des uns des autres. Les exemples dans la littérature de complexes inorganiques ou organométalliques sont relativement nombreux (4, 6). Par contre, la majeure partie de ces complexes exploitent le cycle inférieur en utilisant la matrice oxo pour coordonner des métaux durs (22). Une des plus importantes applications est le transport de cations tels que Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , UO^{2+} , Cu^{2+} , etc qui utilisent le cycle inférieur ionophore (3c). Dans d'autres cas, les fonctions hydroxys sont modifiées pour mettre en place différents groupements fonctionnels tels que des esters (23), des phosphines et des phosphinites (24, 25), des amines et des amides (26, 27). Certains de ces complexes ont même déjà été utilisés pour certaines réactions catalytiques, mais l'objectif n'a jamais été l'exploitation de la cavité hydrophobe du cycle supérieur car le centre métallique se trouve, dans ces cas là, très loin de la cavité. La modification plutôt facile des fonctions hydroxy a concentré la recherche principalement sur le cycle inférieur.

Les exemples de fonctionnalisation du cycle supérieur dans le but de complexer des fragments organométalliques sont plus rares (7). Certaines phosphines, oxydes de phosphines, phosphates et isocyanures (7, 8, 28, 29) ont été synthétisés et présentent un potentiel intéressant pour la synthèse de complexe en plaçant ces groupements directement à l'embouchure de la cavité. D'intéressants complexes organométalliques de Pd, Pt, et Ru ont été préparés par Matt *et al.* (figure 5) et Takenaka *et al.* (9, 28, 30) à partir de calix[4]arène diphosphiné en position 5,17- sur le cycle supérieur ainsi que par le Vézina *et al.* (31, 32) (figure 6). Malheureusement, les propriétés catalytiques de ces complexes n'ont pas été explorées. Récemment, un complexe diphosphiné de dirhodium(I) a été utilisé pour l'hydroformylation du 1-hexène (33), mais, nous le verrons plus loin, les résultats et la caractérisation de ces complexes sont pauvres et peu fiables. Comme le montre la figure 5, les complexes 1,3-diphosphinés coordonnent les centres métalliques de façon à ce que la cavité soit totalement encombrée par le fragment organométallique, ne permettant pas à d'éventuels substrats de pénétrer à l'intérieur de la cavité. D'autres part, le fragment métallique du complexe de la figure 6 peut tourner librement et la catalyse peut alors s'effectuer autant à l'intérieur qu'à l'extérieur de la cavité. Il est donc préférable de fixer le fragment métallique avec deux phosphines. Nous rapporterons dans ce travail des nouveaux complexes 5,11-diphosphinés avec la cavité peu encombrée. Nous comparerons les propriétés catalytiques d'hydroformylation de ces derniers avec celles des complexes 5,17-diphosphinés.

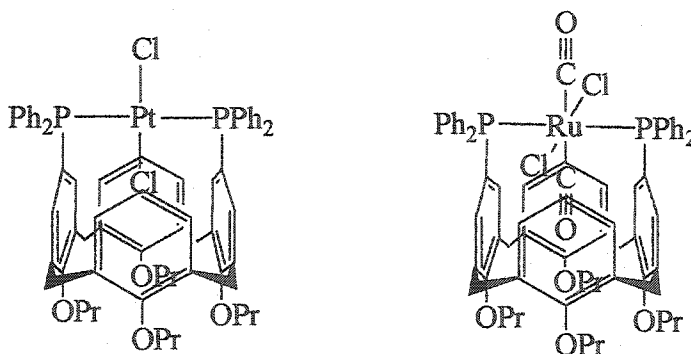


Figure 5. Exemples de complexes synthétisés par Matt *et al.*

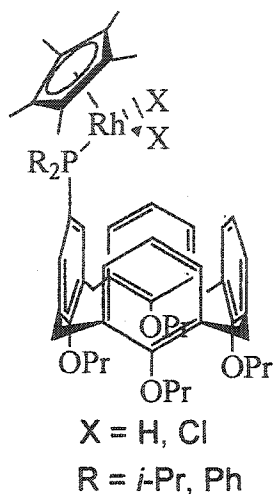


Figure 6. Complexe de rhodium (III) synthétisé par Vézina *et al.*

1.4 L'hydroformylation

La réaction catalytique d'hydroformylation (schéma 7), aussi appelée réaction oxo, fut découverte par Roelen (34) qui utilisait un catalyseur au cobalt. Elle est définie comme étant la réaction entre une oléfine ou un alcyne et un mélange gazeux d'hydrogène et de monoxyde de carbone (gaz de synthèse) en présence d'un catalyseur. Très rapidement, il est devenu clair que les catalyseurs à base de rhodium étaient beaucoup plus actifs et tolérants à la présence d'autres groupements fonctionnels sur le substrat insaturé (35) que ne l'était le cobalt. L'ordre de réactivité généralement admis entre les métaux est: $Rh \gg Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni$. La synthèse et la caractérisation par spectroscopie des complexes rhodium-hydrure contenant de la triphénylphosphine par le groupe de Wilkinson (36), à la fin des années 1960, a ouvert la porte à la recherche sur des nouveaux catalyseurs de rhodium modifiés avec des phosphines (37, 38). Les premières réactions d'hydroformylation utilisant des catalyseurs de rhodium modifiés avec des alkylphosphines et des arylphosphines furent rapportées par le groupe de Wilkinson (36, 39, 40). Ce dernier

remarqua que la variation de la nature du ligand phosphiné affecte grandement la vitesse et la sélectivité dans les conditions utilisées (70°C et 100 bar). Les chercheurs de Shell ont également montré que l'utilisation de phosphines ou d'arsines comme ligands donneurs d'électrons permettait d'effectuer la réaction catalytique à de plus faibles pressions de CO (37, 41). D'autres ligands contenant des hétéroatomes ont été testés sur la réaction d'hydroformylation mais leurs performances sont toujours inférieures aux phosphines. L'ordre d'activité (42) pour les ligands de types Ph₃E pour les éléments du groupe 15 est la suivante: Ph₃P >> Ph₃N > Ph₃As, Ph₃Sb > Ph₃Bi.

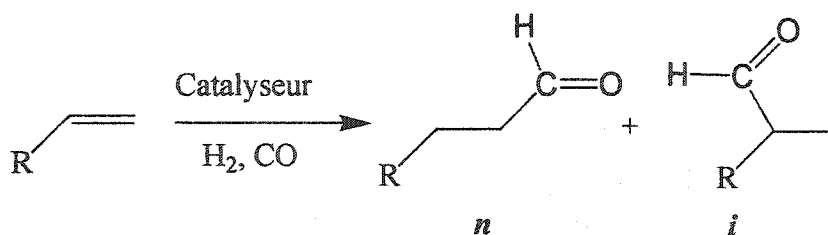


Schéma 7. Réaction catalytique d'hydroformylation d'oléfines terminales.

Les ligands bidentates ont joué un rôle très important dans le développement de la chimie organométallique. Depuis la synthèse du dppe [Bis((diphényle)phosphino)éthane] rapportée en 1959 (43), les diphosphines sont devenues des ligands très populaires en hydroformylation, surtout depuis la fin des années 1980 (44).

1.4.1 Influences des ligands phosphinés.

Les études systématiques sur la nature des ligands phosphinés, effectuées par Tolman (45), ont montré que généralement les effets électroniques sont aussi importants que les effets stériques. La méthode de caractérisation de Tolman utilise deux paramètres pour caractériser les phosphines: le paramètre électronique χ et le paramètre stérique pour l'angle de cône θ . Le paramètre électronique est une mesure des effets cumulatifs des

propriétés électron-donneurs ou électron-attracteurs des groupements retrouvés sur le ligand phosphiné. Une valeur élevée de χ dénote un ligand fortement π -accepteur et une faible valeur de χ pour un ligand fortement σ -donneur (figure 7). La mesure de ces valeurs est obtenue en spectroscopie infrarouge en comparant les fréquences d'élongation symétriques des carbonyles dans un complexe standard, le $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ où $\text{L} = \text{Phosphine}$. Une liste étendue des valeurs de χ a été publiée par Bartik (46). Des ligands possédant un χ élevé augmentent généralement la vitesse de catalyse puisque leurs propriétés électron-attracteurs facilitent la dissociation du CO sur le métal en affaiblissant le lien M-CO et, du même coup, améliorent la vitesse d'association avec l'alcène.

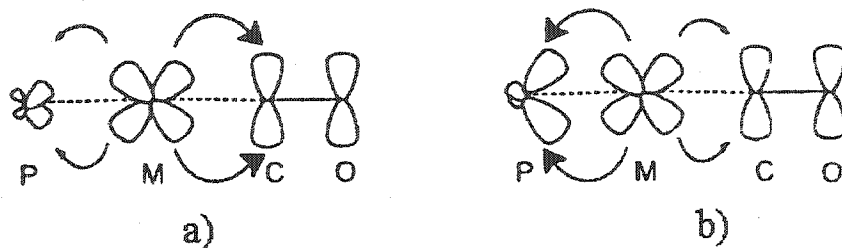


Figure 7. Effet des propriétés électroniques d'un ligand phosphiné sur la valeur de χ :
a) phosphine riche en électrons, faiblement π -accepteur, b) phosphine pauvre en électrons, fortement π -accepteur.

Pour des phosphines monodentates, l'angle de cône θ est défini comme l'angle apex d'un cône cylindrique partant du métal et touchant les extrémités extérieures des substituants de la phosphine (figure 8). La distance entre la phosphine et le métal est fixée à 2,28 Å et l'angle est mesurée grâce à un modèle CPK. Dans le cas des phosphines comportant plusieurs substituants différents, une moyenne des trois substituants est utilisée. Les données cristallographiques ont montré que les angles réels dans les complexes sont légèrement plus petits que ceux calculés avec la méthode de Tolman dû aux mouvements dans le ligand. Tolman a également étendu sa méthode de calcul de l'angle de cône pour les diphosphines. Cet angle est représenté par l'angle moyen entre les deux substituants de la phosphine et l'angle entre les deux liaisons M-P et du bissecteur de l'angle P-M-P.

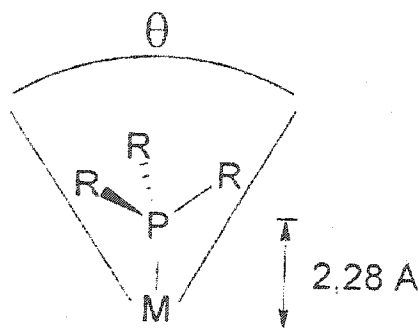


Figure 8. Représentation de l'angle de cône de Tolman.

D'autres méthodes ont bien sûr été tentées pour caractériser les ligands bidentates dont: l'angle solide, l'angle de poche, l'énergie répulsive et la surface moléculaire accessible (47). L'une des méthodes des plus pratiques et des plus utilisées est sans doute celle de Casey et van Leeuwen (48, 49) mesurant l'angle naturel de coordination (β_n). Les propriétés stériques des diphosphines dépendent des deux groupements sur chaque phosphore ainsi que de la chaîne reliant ceux-ci. En général, les complexes les plus stables forment des cycles à cinq membres. Ceci est vrai pour des complexes octaédriques ou plans carrés dans lesquels le métal préfère une angle P-M-P $\sim 90^\circ$ (49). Les complexes tétraédriques préfèrent des angles P-M-P de 109° et les complexes bipyramides trigonales, un angle de 120° . Pendant un cycle catalytique, les transitions entre les différents modes de coordination peuvent être nécessaires. Les réactions dans un cycle catalytique peuvent être influencées par la préférence d'un ligand pour certains modes de coordination. Ainsi, ces modes de coordination peuvent stabiliser ou déstabiliser les états initiaux, de transition ou finaux ou bien accélérer certaines transitions entre deux espèces du cycle catalytique grâce à la flexibilité du ligand bidentate. La méthode développée par Casey (figure 9) introduit le concept d'angle naturel de coordination (β_n) et de domaine de flexibilité pour des diphosphines bidentates. Le modelage moléculaire est utilisé dans ce cas-ci pour estimer les angles de coordination. Les paramètres de calcul de modelage sont modifiés de sorte que le centre métallique est réduit à un simple atome sans propriétés avec aucune constante de force pour l'angle P-M-P et la distance M-P est fixée à une distance moyenne (2,315 Å

pour le rhodium). Le domaine de flexibilité, pour sa part, est calculé à partir d'un puit de potentiel où l'énergie minimum est calculée. Le domaine à partir duquel les angles de coordinations sont accessibles se situe à l'intérieur de 3 Kcal/mol (figure 10).

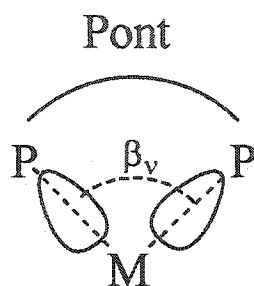


Figure 9. Angle naturel de coordination (β_n) pour un ligand diphosphiné bidentate.

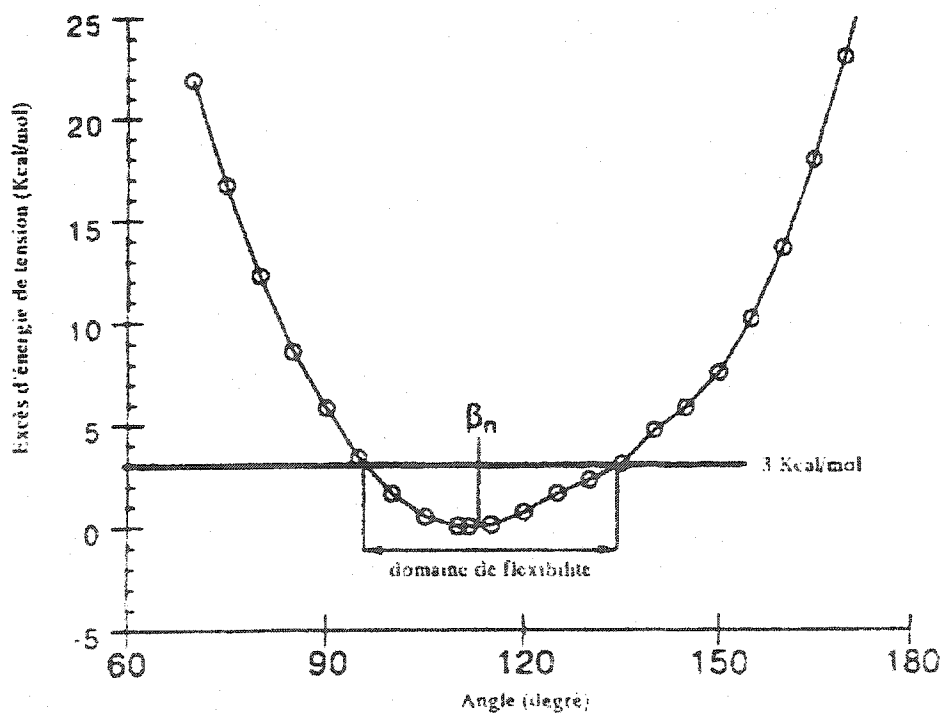


Figure 10. Exemple du domaine de flexibilité d'un ligand bidentate.

1.4.2 Mécanismes impliqués lors de l'hydroformylation.

Heck (50, 51) fut le premier à proposer un mécanisme pour la réaction d'hydroformylation (schéma 8). Celui-ci correspond au mécanisme dissociatif, baptisé ainsi par Wilkinson. Dans le cas où $L = PPh_3$, le complexe de départ (précurseur) accepté est généralement le complexe pentacoordonné $RhH(PPh_3)_3CO$ qui est en équilibre entre les phosphines en positions équatoriales (ee) et apicales-équatoriales (ea). Brown (52) a remarqué une préférence pour le système ee pour les complexes hydrurés. Selon le mécanisme, une molécule de CO ou un L se dissocie du complexe bipyramide trigonale de départ pour former un complexe plan carré *cis* ou *trans*. Les espèces entre crochets correspondent aux intermédiaires catalytiques. L'alcène s'associe ensuite au métal pour former un complexe- σ bipyramide trigonale retrouvée sous deux formes isomériques (ee et ea) ayant une hydrure à la position apicale et l'alcène en position équatoriale. Puis, il y a insertion migratoire pour former le complexe alkylé plan carré. En absence de CO, le complexe à 16-électrons peut être isolé comme un mélange d'isomères *cis* ou *trans*. Une β -élimination est possible lors de cette étape s'il y a un atome d'hydrogène disponible sur l'alkyle, il y a alors isomérisation de l'alcène. Après association d'une molécule de CO, on reforme un complexe bipyramide trigonale. Sous basse pression de CO, l'isomérisation de l'alcène est prévisible. Par contre, à basse température ($< 70^\circ C$) et suffisamment haute pression de CO (> 10 bar), la réaction d'insertion est rapide et irréversible pour former le complexe acylé plan carré. La régiosélectivité est alors fixée. Cet espèce réagit alors avec une molécule de dihydrogène pour former l'aldéhyde et régénérer l'espèce active. La réaction avec H_2 implique une addition oxydante de H_2 suivie d'une élimination réductrice de l'aldéhyde, mais aucun intermédiaire de rhodium(III) trivalent n'a jamais été observé.

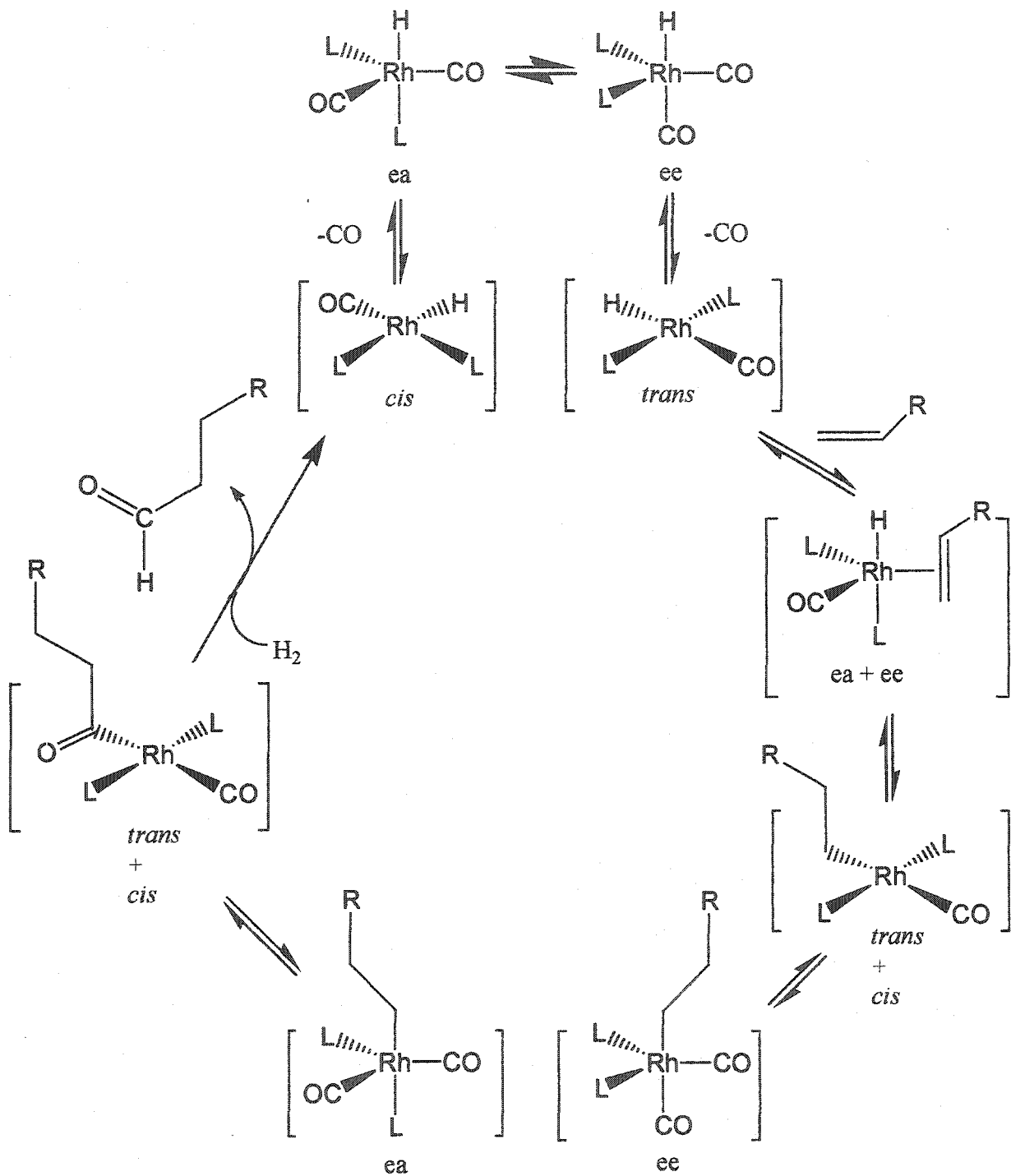


Schéma 8. Cycle catalytique dissociatif d'hydroformylation.

Un mécanisme associatif impliquant des intermédiaires à 20-électrons est également possible. Par contre, il est seulement retrouvé dans des conditions de fortes concentrations de catalyseur et de phosphine (44). Il est très rare que les réactions soient effectuées dans de telles conditions et c'est pourquoi ce mécanisme est rarement considéré. Il débute dès le départ par une association de l'alcène sur le complexe bipyramide trigonale pour former un intermédiaire octaédrique. Il y a ensuite insertion migratoire dans la liaison Rh-H pour former l'espèce alkylée. Le reste du cycle procède de la même manière que dans le cycle dissociatif.

En hydroformylation, le mélange d'aldéhyde obtenu est caractérisé par le rapport de la quantité obtenue d'isomère linéaire (n) et d'isomère branché (i) : ratio n/i . L'étape qui détermine la formation de ces aldéhydes se situe lors de l'insertion migratoire de l'alcène dans le lien Rh-H (figure 11).

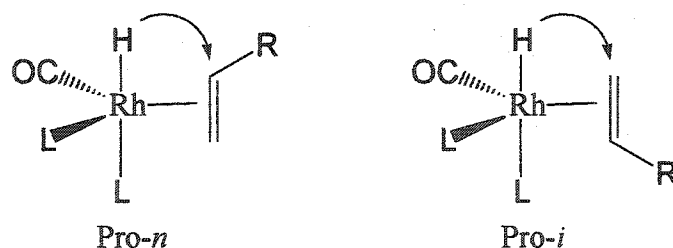


Figure 11. Étape qui détermine les isomères formés : normal (n) ou interne (i).

Plusieurs systèmes catalytiques différents ont été utilisés dans la littérature (44). La plupart des catalyses sont effectuées en utilisant d'abord un précatalyseur. Certains des groupes de recherches utilisent un complexe précatalyseur de rhodium(I), comme $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ ou $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, qu'ils placent avec leur ligand diphosphiné (L) dans la solution préparée pour la catalyse. L'espèce catalytique active se forme alors au début de la catalyse et se présente généralement sous la forme de $\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})_3$ tel que mentionné précédemment. D'autres groupes de recherche synthétisent d'abord un précurseur de type $[\text{L}_2\text{Rh}(\text{COD})]^+$ ou $[\text{L}(\text{Cl})\text{Rh}(\text{COD})]$ en complexant préalablement L au fragment $\text{Rh}(\text{COD})^+$. Ce complexe

précatalyseur réagira avec le CO et le H₂ du milieu catalytique pour former l'espèce active de type L₂Rh(CO)H qui amorcera le cycle catalytique (53, 54) (schéma 9).

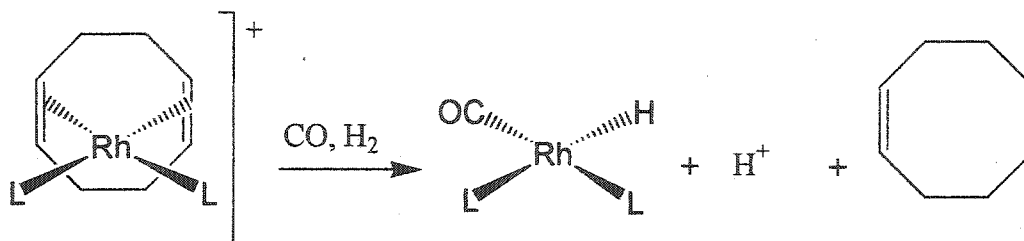


Schéma 9. Réaction impliquant un précatalyseur de type [L₂Rh(COD)]⁺.

1.4.3 Facteurs influençant la catalyse

Le groupe de Sanger (55) a étudié l'effet de l'addition de diphosphines communément utilisées sur l'activité catalytique. Il observa principalement que l'ajout de diphosphine libre influençait grandement la vitesse de réaction alors que le ratio *n/i* demeurerait à peu près le même (de 3,2 à 3,9 pour des 1-alcènes) pour toutes les diphosphines (dppe, dppp, dppb, diop). La vitesse diminue généralement avec l'augmentation de la concentration en phosphine. Pittman (56) étudia lui aussi ces mêmes diphosphines mais à plus hautes températures et à plus fortes pressions, en hydroformylation également. Il conclut que les diphosphines qui préféraient la coordination *cis* des intermédiaires du cycle catalytique donnaient de plus faibles ratios *n/i*. En effet, les diphosphines ayant un petit angle de coordination inférieur à 100° (dppe, dppp) produisent généralement un faible ratio *n/i* et coordinent de manière apicale-équatoriale *ae*. Un équilibre entre les espèces présentées au schéma 10 est susceptible de se former. Bayon et *al* ont observé que les phosphines contenant beaucoup de contraintes avaient tendance à former des espèces dimériques en plus de l'espèce monomérique *ea* attendu (57).

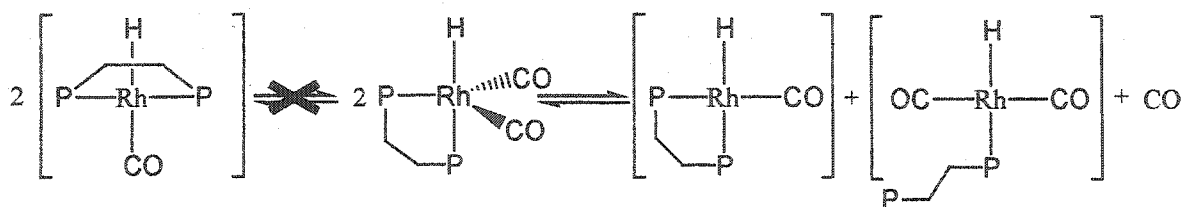


Schéma 10. Espèces en équilibre pour des diphosphines possédant un petit angle de coordination.

En 1987, Devon *et al.* chez Texas Eastman ont rapporté un nouveau ligand diphosphiné, le BISBI (figure 12), qui démontrait une très haute régiosélectivité sur les 1-alcènes pour la formation d'aldéhydes linéaires (58) $n/i = 30$. Le ligand qui possède un angle de coordination beaucoup plus grand que 90° lança l'idée que des ligands ayant des angles de coordination très grands (figure 12) favorisaient un ratio n/i plus élevé (48, 59). De tels ligands (schéma 11) favoriseraient l'intermédiaire bipyramide trigonale équatorial-équatorial *ee* du cycle catalytique. Casey et van Leeuwen (59-63) ont étudié ces intermédiaires en détail avec différentes diphosphines possédant un grand angle de coordination (95 à 120°). Ils sont devenus des références solides dans ce domaine.

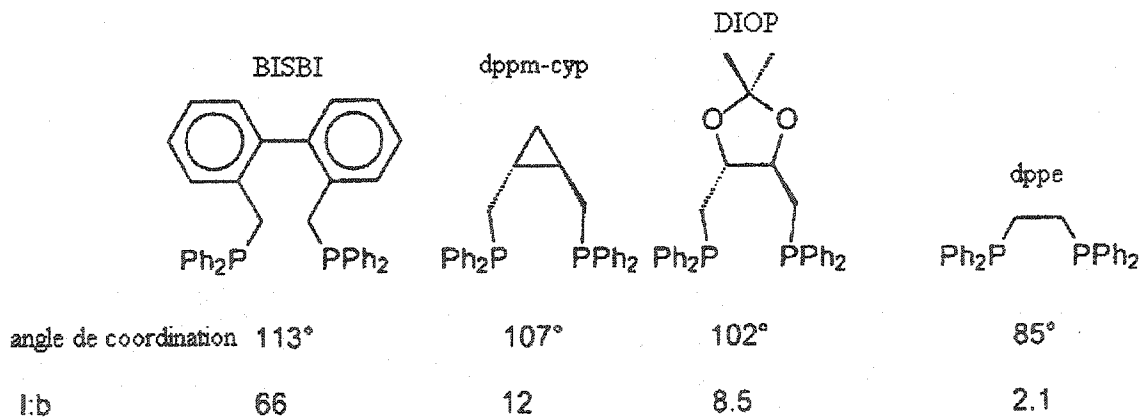


Figure 12. Angles de coordination de certains ligands et ratio n/i (*l:b*) obtenus pour l'hydroformylation du 1-hexène.

Par contre, des arguments stériques seuls n'arrivent pas à donner une explication satisfaisant et complète pour le ratio n/i plus élevé observé pour les chélates diéquatoriaux (ee) comme le BISBI comparativement aux chélates apicaux-équatoriaux comme le dppe. Les calculs mécanistiques moléculaires ne supportent pas ces résultats. Les aspects électroniques des diphosphines doivent également être pris en considération.

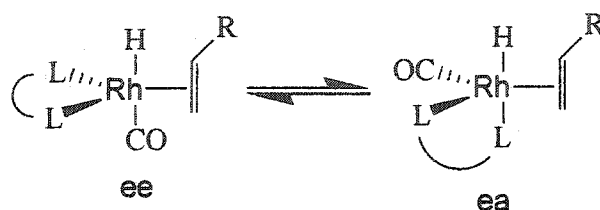


Schéma 11. Intermédiaire (ee) favorisé par des angles de coordination grands et intermédiaire (ea) favorisé par de petits angles de coordination.

Parce que les interactions électroniques entre deux ligands en positions apicales ou deux ligands en positions équatoriales sont plus fortes que les interactions entre deux ligands en positions équatoriales et apicales, on doit s'attendre à des différences électroniques entre un ligand chélatant en position diéquatoriale et un autre chélatant en position apicale-équatoriale. Par exemple, la rétrodonation (schéma 11) du rhodium vers le ligand alcène dans le plan équatorial devrait être plus forte si deux phosphines riches en électrons se trouvent toutes deux en positions équatoriales que si seulement l'une d'elles est équatoriale et l'autre apicale. De la même manière, l'hydrure en position apicale du complexe et en position *trans* du ligand CO possède une charge négative moins importante (plus labile) qu'un hydrure en position *trans* d'une phosphine. Casey a étudié l'effet de groupement électro-attracteur sur les diphosphines (61). L'introduction de tels groupements sur les diphosphines chélatant en positions diéquatoriales a mené à une augmentation considérable du ratio n/i et de la vitesse de réaction. À l'inverse, une telle substitution sur des diphosphines apicales-équatoriales a diminué le ratio n/i . La conclusion tirée fut que des substituants électro-attracteurs en positions équatoriales augmentent le ratio n/i alors que de tels substituants en positions apicales diminuent le ratio. Casey a comparé ces nouveaux

types de ligands avec des ligands non modifiés et a constaté que le ratio n/i passait de 66 pour le BISBI original à 123 pour le BISBI possédant des phosphines électro-attracteurs. Ainsi, une diphosphine dissymétrique possédant un groupement électro-attracteur en position équatoriale et un électro-donneur en position apicale semble être le meilleur système catalytique (62). Il est intéressant aussi de noter que des ligands possédant un trop grand angle de coordination (125° et plus) ont montré une forte diminution du ratio n/i (63-65). Ils ne forment pas l'espèce désirée (ee) car ils ne forment pas de chélates stables.

Pour leur part, des études de la géométrie des états de transition (66) ont montré que l'état de transition dans le cycle catalytique entre la bipyramide trigonale du complexe- σ avec l'alcène et l'insertion migratoire passe nécessairement par un complexe pyramide à base carrée avec le CO en position apicale. Les études cinétiques, pour leur part, sont rares et souvent peu concluantes car énormément de facteurs peuvent influencer les équilibres du cycle. Un exemple de diagramme d'énergie est présenté à la figure 13 pour le cas où la complexation de l'alcène est l'étape déterminante (phosphines riches en électrons).

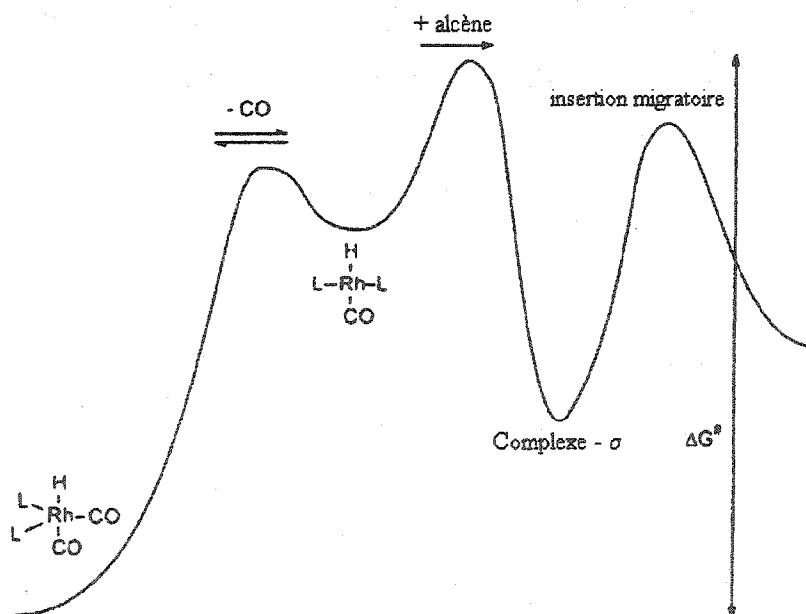


Figure 13. Exemple de diagramme d'énergie correspondant au début de cycle catalytique.

Finalement, il est très important de rappeler que les performances catalytiques d'un système en particulier sont extrêmement dépendants des conditions de réactions: température, pression, ratio [L]:[Rh], ratio [substrat]:[Rh], solvant, vitesse d'agitation, etc. Ainsi, l'effet du changement d'un de ces paramètres pourrait diminuer drastiquement l'activité catalytique d'un système. En effet, une augmentation de la pression de CO pour un système pourrait influencer le ratio n/i des aldéhydes obtenus en le faisant augmenter considérablement, alors que pour un autre système catalytique, une telle hausse diminuerait le ratio. Par contre, on peut tirer certaines généralités de la littérature (44). Par exemples: les solvants polaires mènent à des vitesses de réaction plus rapides, une trop grande concentration de substrat peut inhiber la réaction catalytique, l'augmentation de température diminue la sélectivité, une faible pression de CO augmente le ratio n/i et, finalement, moins les phosphines sont basiques, plus la réaction est rapide et plus le ratio n/i est élevé.

1.4.4 Hydroformylation à l'aide de catalyseur à base de calix[4]arène phosphiné.

Comme mentionné dans la section 1.3, depuis les cinq dernières années certains complexes organométalliques utilisant le calix[4]arène substitué comme ligand ont été synthétisés. Très peu parmi ceux-ci ont été utilisés pour des réactions catalytiques. Certains groupes ont réalisé l'hydrogénation catalytique (67) ou l'hydroformylation (33, 68), mais ces complexes (sauf (33)) n'exploitent pas la cavité hydrophobe du calix[4]arène puisque le fragment métallique est placé sur le cycle inférieur du calix[4]arène. Ces catalyseurs montrent généralement une faible régiosélectivité (ratio n/i ~1.0 à 3.0) pour les 1-alcènes.

1.5 Mesures de temps de relaxation (T_1).

Dans ce mémoire, une partie de la caractérisation des complexes de rhodium synthétisés sera effectuée par mesures des temps de relaxation (T_1) des noyaux de phosphore (^{31}P) en

RMN. Ces expériences ont pour but de caractériser qualitativement la grosseur relative d'un oligomère par rapport à une unité monomérique. Cette technique a déjà fait l'objet de travaux antérieurs plus approfondis dans le laboratoire du Pr. Harvey (69, 70). Cette technique a été utilisée comme un outil de caractérisation parmi tant d'autres (au même titre que la spectrométrie de masse par exemple). Ainsi, l'objet de ce mémoire n'est pas de définir en détails cette méthode en particulier. C'est pourquoi, seuls les fondements théoriques nécessaires et les équations essentielles à la compréhension et à l'application de cette méthode seront traités. Le lecteur intéressé à en savoir davantage est invité à consulter les travaux de M. Turcotte (69) ainsi que les nombreux ouvrages de références concentrées sur ce sujet (71).

1.5.1 Relaxation spin-réseau (T_1)

Lorsqu'on introduit un échantillon possédant un système de spins $\frac{1}{2}$ dans un appareil RMN, deux niveaux d'énergie distincts sont créés dont l'écart est proportionnel au champ magnétique de l'appareil (H_0). Apparaît alors une différence de population des spins nucléaires sur ces deux niveaux selon une distribution de Boltzmann. Si le système à l'équilibre subit une perturbation électromagnétique (pulse), certains spins seront excités à un niveau supérieur déséquilibrant ainsi la distribution de Boltzmann. Le retour à l'équilibre des spins nucléaires est appelé relaxation.

Dans le cas de la relaxation spin-réseau (T_1), les spins nucléaires disperseront leur surplus d'énergie dans leur environnement par un échange thermique avec le milieu (réseau). Bref, ce type de relation implique un échange d'énergie entre les spins et le réseau dans lequel ils baignent. La relaxation spin-réseau s'effectue parallèlement au champ H_0 , et est aussi appelée relaxation longitudinale. Il existe une autre forme de relaxation : la relaxation spin-spin (T_2) où le transfert d'énergie s'effectue cette fois entre les spins nucléaires. Elle s'effectue perpendiculairement au champ H_0 et est aussi appelée relaxation transversale.

Certaines conditions sont requises pour que ces deux procédés de relaxation puissent intervenir. Premièrement, on doit retrouver la présence d'un champ magnétique local (H_{LOC}) sur le site du noyau étudié. Deuxièmement, il faut que la fréquence de ce champ magnétique local qui varie dans le temps soit égale à la fréquence de résonance (fréquence de précession de Larmor) du noyau visé par la relaxation.

L'efficacité de la relaxation spin-réseau est déterminée par la constante de temps T_1 . Plus cette valeur sera petite, plus la relaxation sera alors efficace. Ces valeurs se situent entre 0,1 et 55 secondes pour le ^{31}P (71). Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la relaxation spin-réseau et le T_1 d'un atome sera égal à la somme de la contribution de chaque mécanisme à cette relaxation selon l'équation [1]. Selon la nature de la molécule étudiée, certains mécanismes peuvent être présents ou absents, contribuant de façon plus ou moins importante à la relaxation spin-réseau. Dans certains cas, il est possible d'avoir un seul mécanisme efficace. Généralement, le mécanisme de relaxation dipôle-dipôle est le plus important, voir même le seul présent. On peut déterminer la présence ou non de chacun des mécanismes de relaxation en effectuant diverses expériences de RMN. Une description détaillée de ces mécanismes ainsi que les méthodes pour les détecter peuvent être retrouvées dans les ouvrages de références (69).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{DD}} + \frac{1}{T_1^{CSA}} + \frac{1}{T_1^{QUAD}} + \frac{1}{T_1^{SR}} + \frac{1}{T_1^{SC}} + \frac{1}{T_1^{CE}} + \frac{1}{T_1^{PARA}}$$

[1]

- où : T_1^{DD} : relaxation dipôle-dipôle.
 T_1^{CSA} : relaxation due au déplacement chimique.
 T_1^{QUAD} : relaxation quadrupolaire.
 T_1^{SR} : relaxation due à la rotation de spin.
 T_1^{SC} : relaxation scalaire.
 T_1^{CE} : relaxation due à l'échange chimique.
 T_1^{PARA} : relaxation paramagnétique.

La méthode pour mesurer le temps de relaxation T_1 est couramment appelée : « inversion recovery ». La séquence de pulse est représentée à figure 14.

(- 180° - τ_D - 90° - FID - T -)

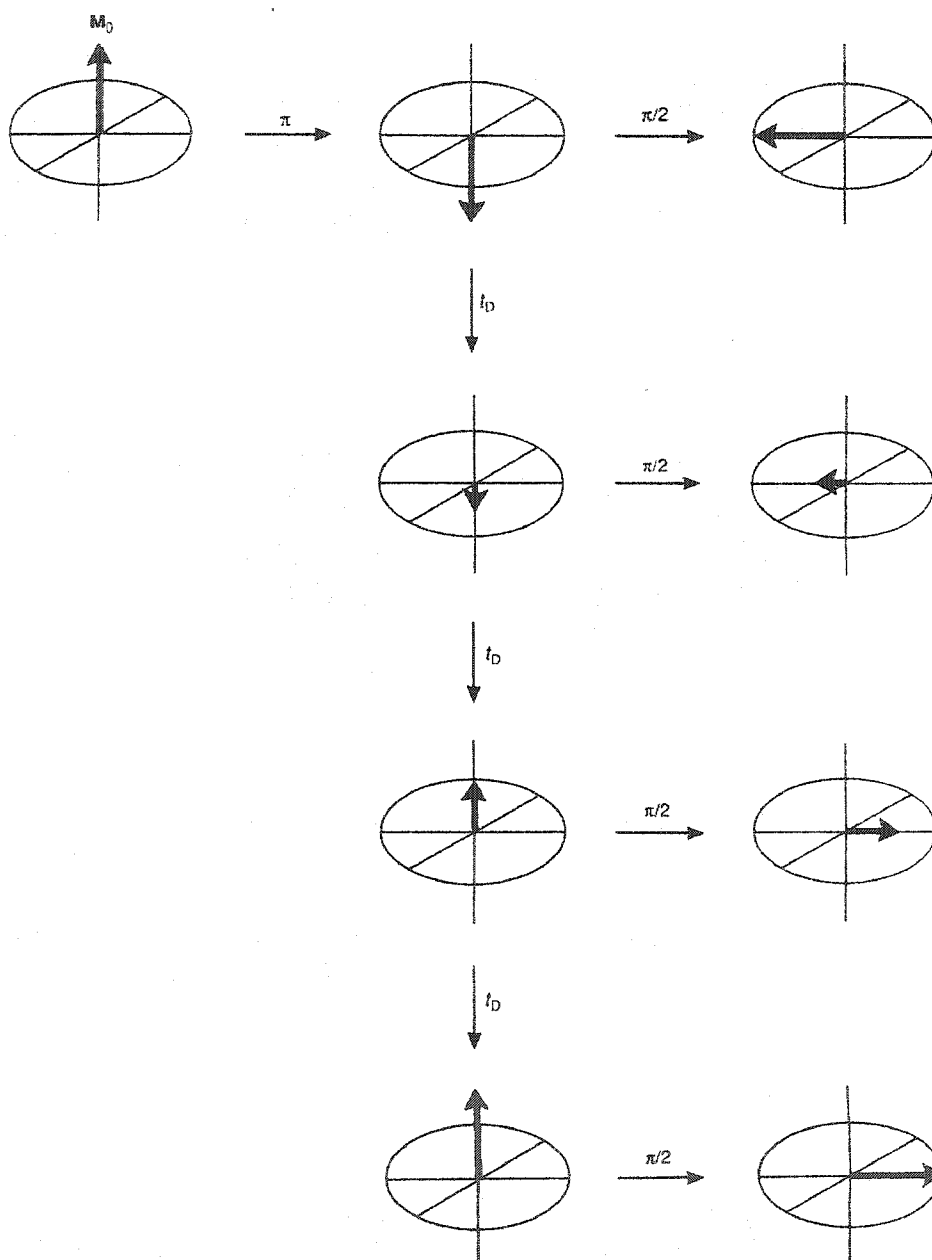


Figure 14. Séquence de pulses pour déterminer les temps de relaxation (T_1) par « inversion recovery ».

Pour de petites molécules à température ambiante, la relaxation spin-réseau se fait de façon exponentielle (figure 15) et il faut $5T_1$ pour que la relaxation ait permis le retour de plus de 99% de la population de spins à l'équilibre.

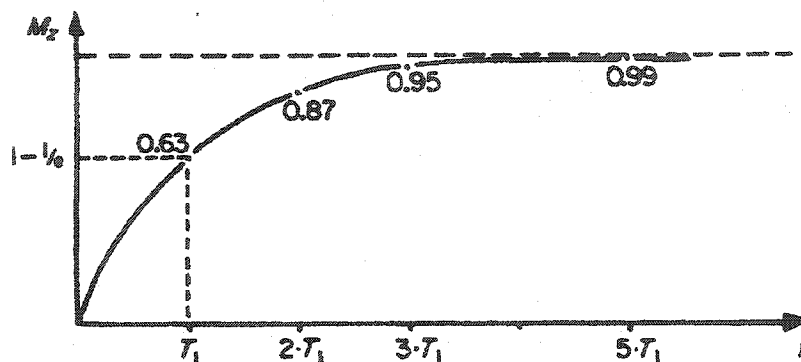


Figure 15. Représentation de la courbe exponentielle de la relaxation spin-réseau.

1.5.2 Relaxation dipôle-dipôle

La relaxation due aux interactions dipôle-dipôle est généralement très importante pour la plupart des molécules. Des champs sont générés par des dipôles magnétiques existant entre deux noyaux possédant des spins $\frac{1}{2}$ directement reliés entre eux ou tout près l'un de l'autre dans l'espace. La relaxation dipolaire (T_1^{DD}) est reliée au temps de corrélation (τ_c) qui permet de trouver des informations très intéressantes sur une molécule. En effet, le temps de corrélation est une constante qui détermine la vitesse à laquelle une molécule subit une réorientation en solution. C'est le temps de résidence d'une molécule dans une même position. Ainsi, plus une molécule sera grosse, plus elle restera longtemps dans une même position et elle aura une valeur élevée de τ_c . Il est possible de tracer une courbe de T_1 en fonction de τ_c (figure 16). Dans la région où $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$, les mouvements moléculaires sont relativement rapides et le nombre de collisions entre les molécules est assez grand. C'est la zone de rétrécissement extrême et T_1 est proportionnel à $1/\tau_c$. L'autre région, où $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$, est la région du rétrécissement non-extrême où les mouvements moléculaires sont très

lents et T_1 est directement proportionnel à τ_c . Le minimum de cette courbe est $\omega_0^2 \tau_c^2 = 1$. La plupart des molécules, exceptés les polymères de masses élevées, les protéines, etc, peuvent être définies par la zone de rétrécissement extrême.

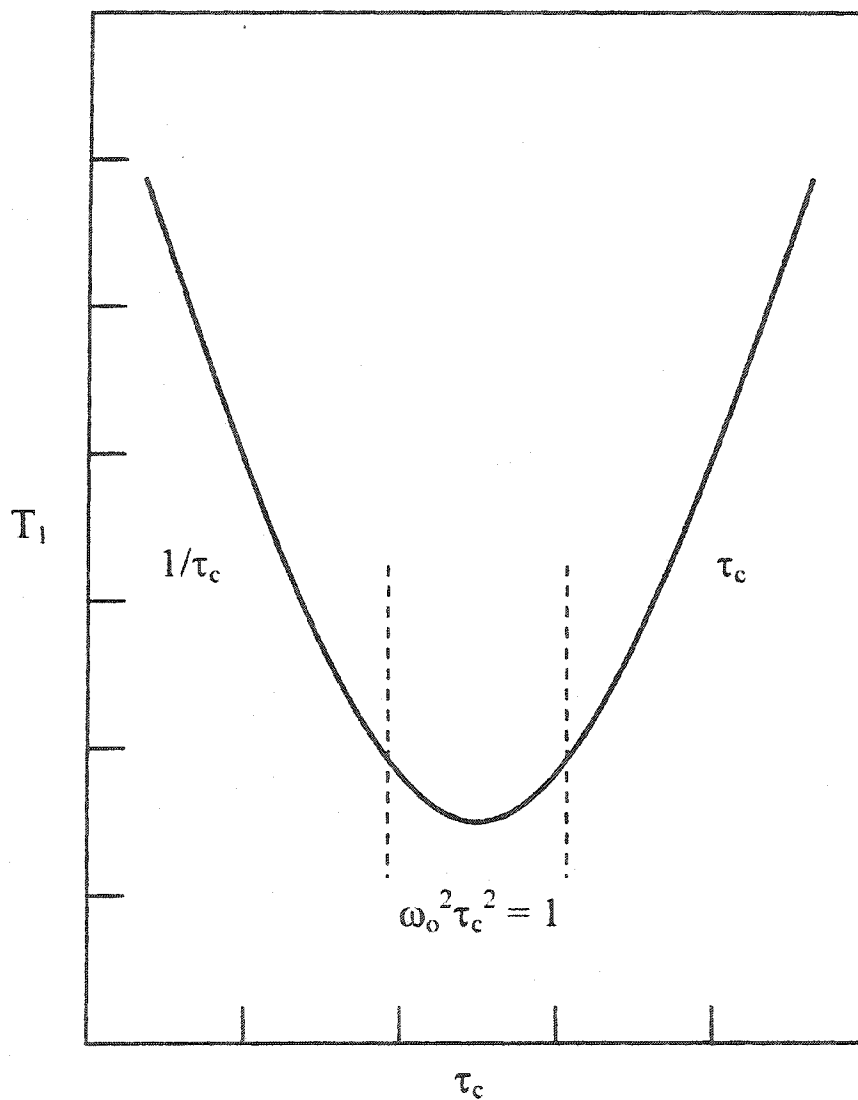


Figure 16. Relation entre T_1 et τ_c .

L'équation [2] relie T_1^{DD} et τ_c dans la zone de rétrécissement extrême a la forme suivante pour des atomes de d'hydrogène (H) et de phosphore (P) qui échange de l'énergie :

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_P^2}{r_{P-H}^6} \tau_c$$

[2]

Dans cette équation, \hbar est la constante de Planck ($h/2\pi$), γ_H et γ_P sont les constantes magnétogériques de l'hydrogène et du phosphore respectivement et r_{P-H} est la distance entre le phosphore et les hydrogènes.

D'autre part, une conséquence de la relaxation dipôle-dipôle est l'effet Overhauser nucléaire (NOE). Lorsqu'on étudie un noyau X et que l'on irradie un noyau Y, on notera un gain en intensité du signal si les deux noyaux sont près l'un de l'autre dans l'espace. L'équation [3] décrit le gain maximum en intensité lorsqu'un effet NOE est observé. η correspond à la constante magnétogérique des atomes correspondants. Par exemple, dans le cas où les atomes étudiés seraient le ^{31}P et le ^1H , le gain maximal en intensité du signal serait de 2,34.

$$NOE = 1 + \frac{\gamma_Y}{2\gamma_X} = 1 + \eta$$

[3]

Parfois d'autres mécanismes de relaxations contribuent à la relaxation spin-réseau, mais il est possible de déterminer quelle est la fraction de T_1^{DD} responsable du T_1 mesuré grâce à la relation [4].

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = \frac{\eta}{\eta_{\max}} \frac{1}{T_1^{EXP}}$$

[4]

Pour mesurer η , il suffit de mesurer le gain en intensité entre le spectre de mesure NOE et le spectre normal (équation 3), dans les mêmes conditions. Par exemple, si $\eta = \eta_{\max}$, alors la relaxation est 100% dipolaire. Cette équation nous permet de déterminer la valeur de T_1^{DD} à partir de valeurs expérimentales (T_1^{EXP} et NOE) et ainsi calculer τ_c .

A partir du temps de corrélation (τ_c), il est possible de déterminer le volume d'une molécule en faisant appel à la relation de Stokes-Einstein-Debye (SED), équation [5].

$$\tau_c = \frac{V\eta}{kT}$$

[5]

Dans cette équation de la mécanique des fluides, V représente le volume de la molécule, η est la viscosité de la solution, k est la constante de Boltzmann et T est la température. Cette relation n'est valide que pour des molécules sphériques. On introduira alors une erreur si on a affaire à des molécules non-sphériques à cause du phénomène d'anisotropie, ce qui est généralement le cas. Par contre, plusieurs groupes de recherche se servent tout de même de cette approximation et ce, même pour des grosses protéines (72).

Une méthode comparative peut aussi être privilégiée. Elle consiste à mesurer le T_1 d'une unité monomérique utilisée comme standard afin de déterminer son volume. Puis, on mesure le T_1 de notre molécule oligomérique de grosseur inconnue pour trouver le volume. En faisant le rapport du volume de l'oligomère sur le volume du monomère standard, on peut obtenir une approximation du nombre d'unités répétitives de l'oligomère. C'est d'ailleurs cette méthode qui a été utilisée par le groupe Harvey (69). Les conditions nécessaires pour le choix d'un bon standard est de choisir une molécule de volume et de structure connus ayant des similarités structurales avec l'échantillon à analyser. En effet, lorsque la molécule bouge en solution, elle entraîne avec elle les molécules de solvant.

Ainsi, les interactions soluté-solvant sont importantes dans l'évaluation du volume dit hydrodynamique. La charge du complexe sera donc aussi à considérer. Il est également important de choisir un atome-sonde qui se situe dans le squelette de la molécule, et non dans les branches latérales. En effet, les mouvements de rotation libre de chaînes alcanes, par exemple, procure un processus supplémentaire de relaxation T_1 du type spin rotation. Dans un tel cas, les risques d'erreur risquent d'être plus élevés dans l'évaluation des volumes.

CHAPITRE 2

RÉSULTATS ET DISCUSSION

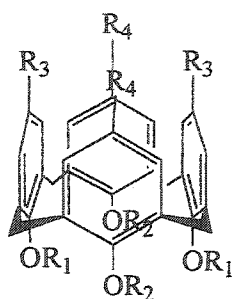
Le tableau 3 de la page suivante classe tous les composés présentés dans ce travail selon leur numéro respectif et leur type de substitution.

2.1 Synthèse des ligands de types 5,17-bis(dialkylphosphino)calix[4]arène

Le 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène **2** est utilisé comme composé de départ pour chacune des synthèses de ligands de ce travail. La cavité hydrophobe du calix[4]arène possède des propriétés de chimie hôte-invité intéressantes (5). Ainsi, la synthèse de ligands diphosphinés à base de calix[4]arène devient très attrayante afin d'arriver à placer un centre métallique directement à l'embouchure de cette cavité.

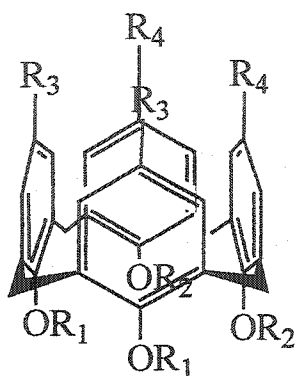
Les quatre cycles aromatiques du 25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène **2** sont équivalents et possèdent donc la même réactivité. Il est donc nécessaire de créer une différence de réactivité entre ces cycles afin de les fonctionnaliser sélectivement aux positions voulues. La stratégie développée par Gloede *et al.* (73) pour des groupements phosphoryles fut reprise par Matt *et al.* (8, 28) pour des ligands phosphinés. Puis Gagnon *et al.* (74) ont synthétisé une série complète de ligand mono-, di-1,3-, di-1,2-, tri- et tétra-phosphinés. La stratégie consiste à fonctionnaliser régiosélectivement le cycle inférieur du calix[4]arène pour pouvoir substituer adéquatement ensuite le cycle supérieur. Les ligands diphosphinés ainsi formés peuvent coordiner un centre métallique près de la cavité hydrophobe du calix[4]arène. Toutefois, avec des ligands de types 5,17-diphosphinés, le fragment métallique obstrue cette cavité de sorte qu'aucun substrat ne puisse y entrer (8, 9, 28).

Tableau 3. Numérotation des composés.



Composés	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	H	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu
2	H	H	H	H
3	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	H
4	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	Br
5	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Br
6a	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Me ₂ P=O
6b	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	(<i>i</i> -Pr) ₂ P=O
7a	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Me ₂ P
7b	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	(<i>i</i> -Pr) ₂ P
7c	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	PPh ₂
13a	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Me ₂ PRh(COD)PF ₆
13b	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	(<i>i</i> -Pr) ₂ PRh(COD)PF ₆
13c	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	Br	Ph ₂ PRh(COD)PF ₆
17	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	(<i>i</i> -Pr) ₂ PRh(CO)H

Tableau 3. (suite)



Composés	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
8	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	H
9	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	Br
10	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Br
11a	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Me ₂ P=O
11b	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	(<i>i</i> -Pr) ₂ P=O
12a	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Me ₂ P
12b	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	(<i>i</i> -Pr) ₂ P
12c	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	PPh ₂
14a	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Me ₂ PRh(COD)PF ₆
14b	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	(<i>i</i> -Pr) ₂ PRh(COD)PF ₆
14c	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	Ph ₂ PRh(COD)PF ₆

Le 5,17-dibromotétrapropoxycalix[4]arène **5** est utilisé comme composé précurseur à la phosphination (schéma 12). Tout d'abord, en utilisant deux équivalents exactement de base pour déprotonner le composé **2**, seule l'espèce dianionique pour laquelle les phénolates se retrouvent en positions distales-25,27 est formée (figure 17) grâce aux ponts hydrogènes stabilisants la molécule. La répulsion électrostatique est trop importante pour permettre la stabilité de l'espèce dianionique en position proximales-25,26. On peut alors introduire un agent alkylant pour effectuer une substitution nucléophile et fonctionnaliser ces phénolates 25,27-. En présence de 1-bromopropane comme agent alkylant, on obtient facilement le 25,27-dipropoxycalix[4]arène **3** par substitution nucléophile. Les groupements phénols demeurés non propylés sont ensuite bromés sélectivement puisque les groupements hydroxy sont plus riches en électrons que les propoxy et ainsi plus réactifs face à la substitution nucléophile aromatique en para. En contrôlant les conditions de réaction, on obtient le composé **4** avec un très bon rendement et sans nécessité de purification. Un léger excès de brome est utilisé à température ambiante et la réaction est arrêtée après vingt minutes de réaction afin d'éviter de bromer aussi les phényles portant les groupements propoxy. La propylation complète du calix[4]arène est ensuite obtenue après traitement de **4** avec un excès de base et d'agent alkylant. L'iodopropane est utilisé puisque plus réactif face à la S_N2 que le 1-bromopropane. Cette tétrapropylation a pour but de conserver la conformation cône du calix[4]arène, pour les étapes suivantes. En effet, les chaînes propylées sont les plus petites chaînes permettant d'éviter la perte de la conformation cône du calix[4]arène causée par le basculement d'une des unités benzéniques.

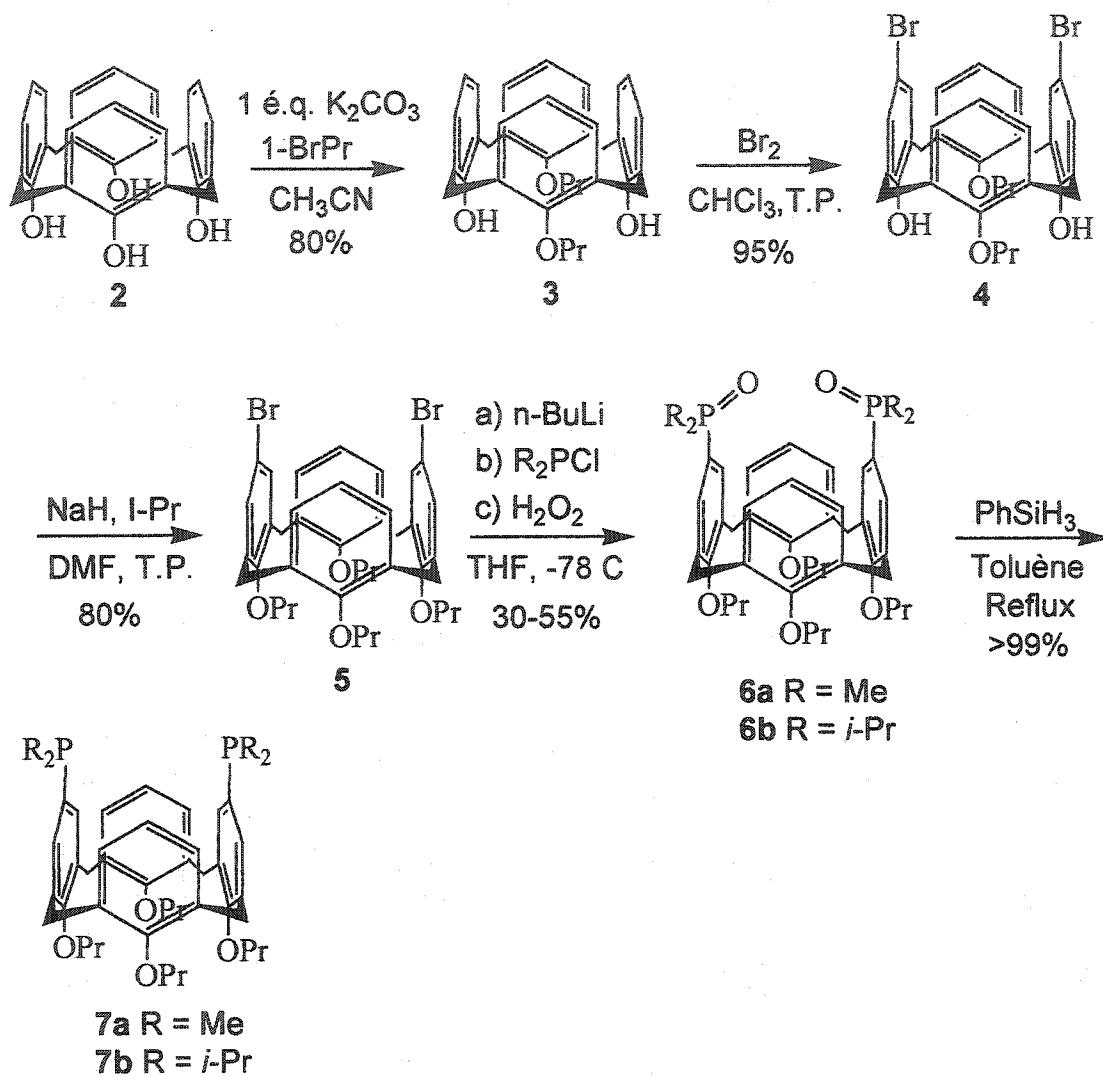


Schéma 12. Synthèse des ligands de types 5,17 bis(dialkylphosphino)-calix[4]arène en passant par la formation des oxydes de phosphine.

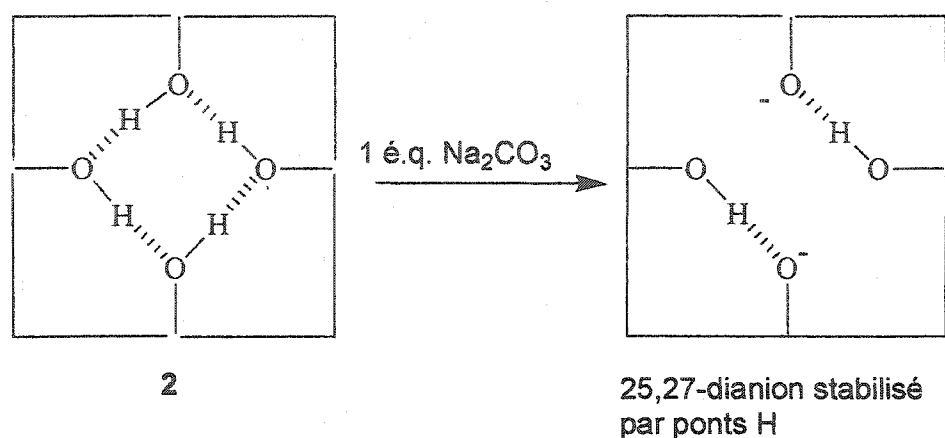


Figure 17. Stabilisation de l'espèce dianionique en position distales 25,27-.

A partir du composé 5,17-dibromotétrapropoxycalix[4]arène **5**, il est possible d'effectuer l'échange lithium-halogène en utilisant le *n*-butyllithium pour former l'organolithien correspondant. Cette espèce réagira avec une chlorodialkylephosphine pour former la 5,17-dialkylephosphine correspondante. Il s'est avéré que les phosphines alkylées sont extrêmement sensibles à l'oxygène. Les solvants dégazés contenant seulement des traces d'oxygène peuvent même oxyder ces phosphines.

Plusieurs conditions de réactions ont été tentées afin d'obtenir la 5,17-diphosphine **7** directement à partir du composé **5**, mais sans succès. Un mélange de mono- et de diphosphinecalix[4]arène était toujours obtenu quelque soient les conditions de réactions utilisées et ce mélange était impossible à purifier. Pour ajouter à la difficulté, la purification devait s'effectuer dans une boîte à gants avec tous les inconvénients que cela entraîne. Pour des raisons pratiques, le milieu réactionnel de la phosphination est oxydé volontairement *in-situ* avec du peroxyde d'hydrogène afin d'obtenir les oxydes de 5,17-dialkylphosphines **6a,b**. En effet, les oxydes de mono- et de diphosphine possèdent une très grande différence de polarité, ce qui les rend très facilement séparables. Les conditions de réactions ont été

optimisées et les meilleurs rendements qui ont pu être obtenus sont de 30% dans le cas des phosphines méthylées et de 55% pour les phosphines isopropylées.

Les oxydes de phosphines montrent des pics très déblindés en RMN³¹P par rapport aux phosphines réduites. En effet, l'oxygène électro-négatif sur le phosphore draine beaucoup de densité électronique et appauvrit du même coup l'atome de phosphore. **6a** montre un singulet à 38,37 ppm et **6b**, pour sa part, montre un singulet à 29,57 ppm. Les deux composés présentent une forte bande en infra-rouge, $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206 \text{ cm}^{-1}$. Une analyse cristallographique du composé **6a** a été effectuée et la structure est présentée à la figure 18. Un des problèmes cristallographiques rencontrés est le grand désordre des chaînes propoxy du cycle inférieur qui contribuent à augmenter la valeur du résiduel de l'analyse (R_w ; densité électronique non-expliquée). L'analyse permet tout de même de confirmer la structure du produit. On peut remarquer que les cycles aromatiques portant les phosphines sont très éloignées les uns des autres tandis que les deux autres phényles sont face à face. De plus, les phosphines pointent dans des directions opposées.

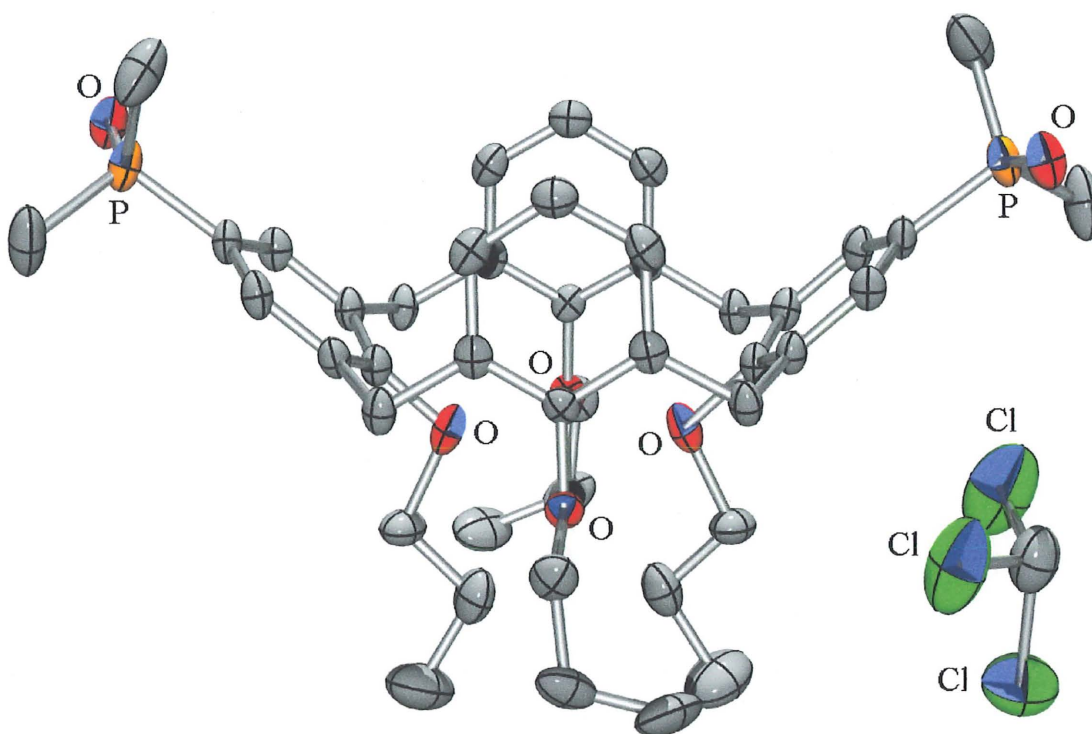


Figure 18. Structure du composé 6a déterminée par diffraction des rayons-X.

L'une des plus grandes contributions de ce travail a été le développement de synthèses de nouvelles phosphines alkylées. En effet, aucun autre groupe de recherche n'a jamais travaillé avec ce genre de phosphines riches et peu encombrées fixées sur le calix[4]arène. Les composés **6a** et **6b** sont facilement réduits à l'aide du phénylsilane (**75**) de façon quantitative pour obtenir les ligands **7a,b**. Un polymère de silice (schéma 13) peu soluble est également formé lors de la réduction. Il est facilement éliminé par filtration sur gel de silice. Les phosphines **7a,b** sont basiques et riches en électrons. Leur déplacement chimique en RMN³¹P est très blindé. Le composé **7a** est le plus riche car il montre un singulet à – 44,50 ppm, c'est un écart de 83 ppm par rapport à l'oxyde. Le composé **7b** présente un singulet à 12,95 ppm, une différence de 17 ppm par rapport à l'oxyde. La RMN ¹H montre

un doublet pour les méthylènes reliant les cycles du calix[4]arène, ce qui est typique d'une substitution 5,17- du calix[4]arène en conformation cône. Des cristaux de très bonne qualité ont été obtenus pour le composé **7b** et une analyse cristallographique a été effectuée. La structure est présentée à la figure 19. On peut remarquer que les cycles aromatiques portant les phosphines sont encore une fois très éloignés les uns des autres tandis que les deux autres phényles sont face à face. Tout comme pour les phosphines oxydées, les phosphines de ce ligand pointent dans des directions opposées.

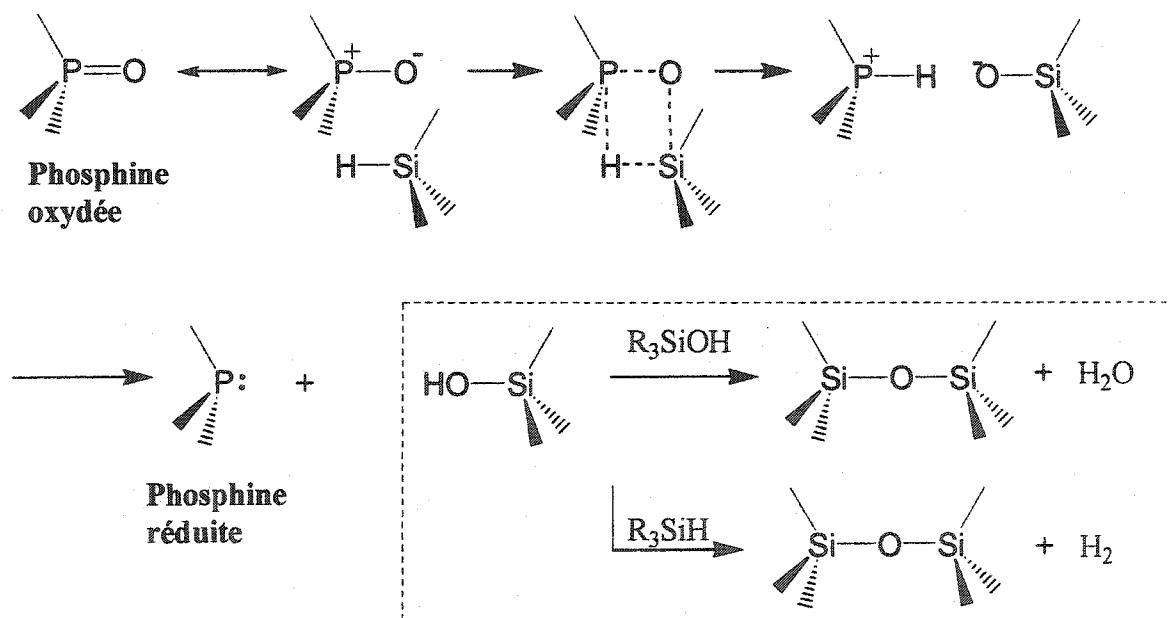


Schéma 13. Mécanisme de réduction d'oxyde de phosphine avec le phénylsilane.

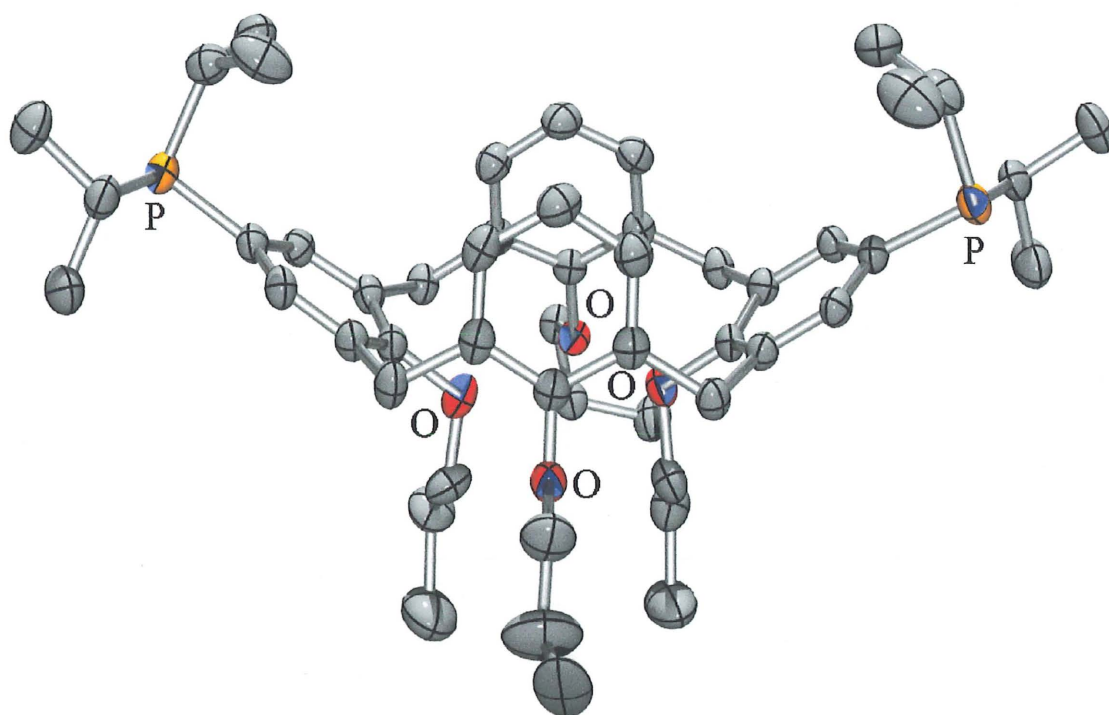


Figure 19. Structure du composé 7b déterminée par diffraction des rayons-X.

2.2 Synthèse des ligands de types 5,11-bis(dialkylphosphino)calix[4]arène

Les exemples dans la littérature de composés à base de calix[4]arène disubstitués en positions adjacentes (5,11-) sont très rares. Des ligands 5,11-diphosphinés représentent un intérêt important puisque ces derniers permettent de coordonner un centre métallique directement à l'entrée de la cavité hydrophobe du calix[4]arène sans toutefois encombrer celle-ci. Ainsi, en comparant l'activité catalytique des complexes 5,17-diphosphinés (cavité

bloquée) avec celle des complexes 5,11-diphosphinés (cavité disponible), nous serons en mesure de déterminer l'impact de la cavité du calix[4]arène sur la catalyse.

A notre connaissance, il n'existe que trois articles dans la littérature portant sur la disubstitution en positions adjacentes sur le cycle inférieur (25,26-) et une seule, celle de Gagnon *et al.* (74) du laboratoire du professeur Harvey, sur le cycle supérieur en position 5,11-. La stratégie consiste encore une fois à fonctionnaliser adéquatement le cycle inférieur pour créer une différence de réactivité entre les groupes benzéniques du calix[4]arène afin de pouvoir substituer des groupements fonctionnels sur le cycle supérieur.

La première disubstitution sur des cycles adjacents fut rapportée par C. D. Gutsche pour la synthèse du 25,26-bis(3,5-dinitrobenzoyl)-27,28-dihydroxy-5,11,17,23-tétra-*t*-butylcalix[4]arène (76). Mais dans ces conditions, un mélange de produits est obtenu et il est difficilement séparable par chromatographie sur gel de silice. Puis, Markovsky *et al.* (77) ont rapporté un réarrangement intramoléculaire phosphotropique dans le cycle inférieur permettant le passage de la position 25,27- à la position 25,26-. Cette idée a été reprise avec succès par Gagnon *et al.* (74) sur des groupements esters pour effectuer une transestérification intramoléculaire passant du 25,27-dibenzoyl au 25,26-dibenzoyl (schéma 14). La dernière méthode utilisée pour fonctionnaliser le cycle inférieur est basée sur les résultats du professeur D. N. Reinhoudt (78) qui a rapporté un produit secondaire 27,28-dipropoxy lors de la réaction de tétrapropylation du cycle inférieur. En effet, en utilisant l'hydrure de sodium comme base dans le DMF, la réaction passe par un intermédiaire 25,26-dihydroxy-27,28-dipropoxycalix[4]arène dans un faible rendement toutefois. Gagnon *et al.* ont utilisé ces méthodes de fonctionnalisation en positions adjacentes pour la synthèse de ses diphosphines en position 5,11- sur le cycle supérieur.

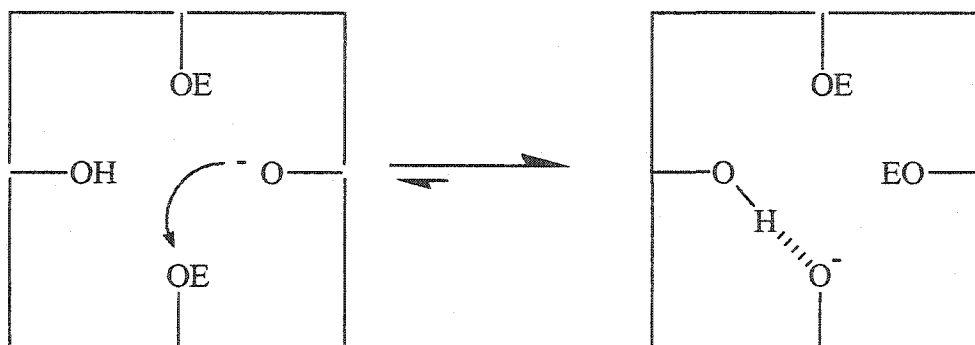
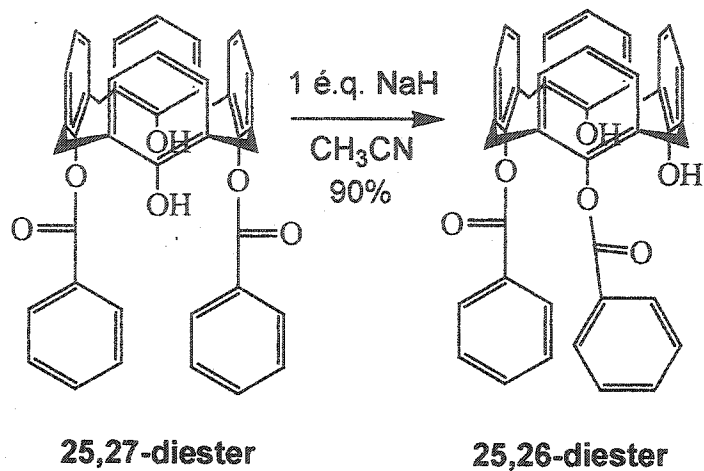


Schéma 14. Transestérification intramoléculaire.

D'ailleurs, la voie de synthèse adoptée pour la préparation de 5,11-bis(dialkylphosphine)calix[4]arène débute par une dipropylation en position 27,28- sur le 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arène (schéma 15). Les conditions utilisées par Reinhoudt (78) ont été modifiées afin d'augmenter le rendement en faveur du 25,26-dihydroxy-27,28-dipropoxycalix[4]arène **8**. Un excès de d'hydrure de sodium et d'agent alkylant est utilisé pour faciliter la formation de l'intermédiaire 27,28-dipropoxy. La durée de la réaction est également limitée à 2 heures afin d'optimiser le rendement. Les autres produits secondaires aussi formés sont le monopropoxy et le tétrapropoxy. On retrouve également du produit de départ **2**. Le 25,27-dihydroxy-26,28-dipropoxycalix[4]arène n'a jamais été observé (**3**) lors de cette réaction. Cette synthèse fonctionne uniquement en utilisant le sodium comme

cation pour la base. Des tentatives ont été faites en utilisant des hydrures de Li^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} et à chaque fois un mélange inséparable de produits a été obtenu contenant principalement du 25,26-dihydroxy-27,28-dipropoxycalix[4]arène **8** en conformation cône partiel selon la RMN ^1H . La taille et la nature du cation est donc primordiale afin de conserver la conformation cône du calix[4]arène lors de la réaction. Le sodium complexé par quatre phénolates d'un même calix[4]arène est capable de préserver la conformation cône du calix[4]arène même après la première alkylation. La deuxième alkylation se fera en position adjacente à la première, car le dianion résultant sera mieux stabilisé par le cation sodium de cette manière car ce dernier préfère former des liens courts.

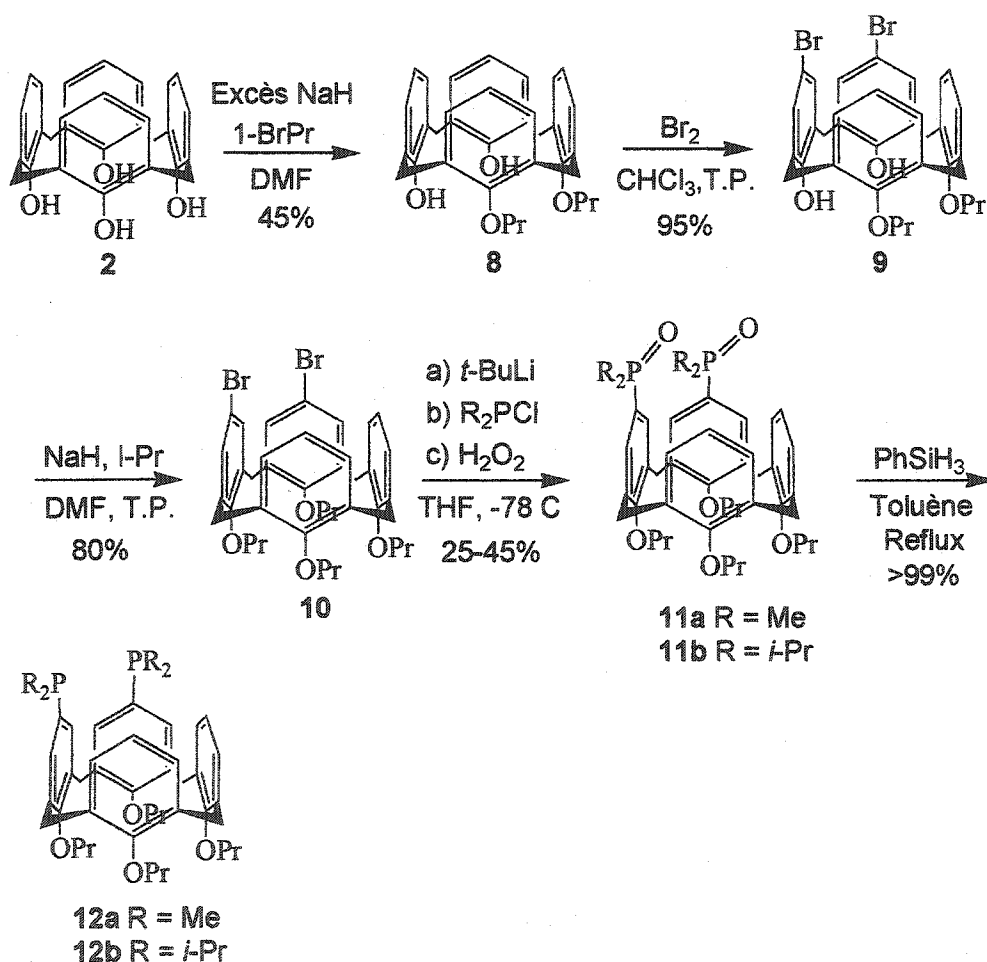


Schéma 15. Synthèse des ligands de types 5,11-bis(dialkylphosphino)calix[4]arène.

La suite des étapes pour la synthèse du dérivé bromé **10** procède de la même manière que pour les composés de type 5,17- de la section 2.1. On effectue une bromation sélective en position *para* des phénols de **8** pour former le composé **9**. Puis la tétrapropylation est effectuée pour obtenir le 5,11-dibromotétrapropoxycalix[4]arène **10**. L'organolithien est alors formé, mais cette fois en utilisant le *tert*-butyllitium dans le THF à -78°C. Aucune réaction n'est observée si le *n*-butyllitium est utilisé. En effet, les structures des organolithiens dans les solvants éthers montrent qu'ils ont tendance à former des agrégats tétramériques pour le *n*-butyllitium et dimériques pour le *tert*-butyllitium (79, 80). Les deux bromes du composé **10** sont trop rapprochés et l'encombrement autour du *n*-butyllitium dans le THF est trop important pour que la réaction soit possible. Par contre, le *tert*-butyllitium forme des agrégats dimériques plus petits et moins encombrés, la réaction est alors possible. La réaction entre **10** et le *n*-butyllitium est cependant possible dans des solvants non-éthers. Des essais ont été effectués dans le benzène, mais les rendements ont été très inférieurs dû à la formation de produits secondaires plus nombreux. Donc, on ajoute du chlorodialkylphosphine à l'organolithien dans le THF pour phosphiner le calix[4]arène. Encore une fois pour des raisons pratiques de purification, les phosphines sont oxydées à l'aide du peroxyde d'hydrogène pour former les composés **11**. En RMN ³¹P, **11a** montre un singulet déblindé par l'oxygène électronégatif sur le phosphore à 35,40 ppm et **11b**, pour sa part, montre un singulet à 52,50 ppm. Les deux composés présentent une forte bande en infrarouge, $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206 \text{ cm}^{-1}$.

Les ligands diphosphinés **12** sont obtenus dans des rendements quantitatifs après réduction des oxydes de phosphines avec le phénylsilane dans le toluène. Les spectres RMN ¹H des composés **12a** et **12b** montrent clairement le patron des méthylènes reliant les cycles pour une substitution en 5,11- en conformation cône (trois paires de doublets d'intensité 1:2:1). En RMN ³¹P, on observe un singulet à -44,51 et 12,67 ppm pour **12a** et **12b** respectivement. Ces ligands sont également très sensibles à l'oxygène et doivent être conservés sous atmosphère inerte. Aucune structure cristallographique des composés **11** et

12 n'a pu être obtenue puisque les composés de types 5,11- sont généralement moins cristallins que les composés de type 5,17-. Par exemple, le point de fusion du ligand 7b est de ~136 °C, alors que le ligand 12b est un solide huileux.

Une manière d'augmenter la cristallinité des ligands qui a été tentée a été d'introduire des groupements isopropyles sur le cycle inférieur à la place des chaînes *n*-propyles. Les chaînes isopropyles possèdent moins de degrés de liberté dans leurs mouvements et induisent moins de désordre dans la structure. Après plusieurs semaines de travail, les résultats ont été plutôt décevants. Il en est ressorti que les composés de types dibromés-dipropylés, 4 et 9, peuvent être synthétisés avec des chaînes isopropyles, mais l'étape de tétrapropylation subséquente ne fonctionne pas. En effet, il est impossible d'introduire les deux chaînes isopropylées supplémentaires car à chaque fois, l'un des cycles bromés bascule et on obtient toujours le dérivé partiel cône d'après la RMN ¹H (une paire de doublet + un singulet pour les Ar-CH₂-Ar). L'encombrement stérique dans le cycle inférieur est trop important avec des chaînes isopropylées pour permettre l'insertion d'une quatrième chaîne sans éviter le basculement d'un cycle benzénique lors de la propylation. En conformation cône partiel, cette espèce subit moins de répulsion due aux interactions stériques et elle est donc plus stable. Plusieurs autres bases telles LiH, KH, CsH, CaH₂ et MgH₂ ont été tentées et d'autres solvants que le DMF ont été essayés pour la réaction, mais sans succès. Devant l'impossibilité d'obtenir la conformation cône avec ces chaînes isopropylées sur le cycle inférieur, nous avons écarté cette option.

2.3 Synthèse de complexes dimériques de rhodium(I).

Le but de ce travail est d'étudier les résultats catalytiques de Rh(COD)⁺ complexé à nos calix[4]arènes phosphinés pour en vérifier l'efficacité et la régiosélectivité pour la réaction catalytique d'hydroformylation d'oléfines terminales. Nos nouvelles 5,17- et 5,11-diphosphines méthylées et isopropylées à base de calix[4]arène ainsi que les phosphines phénylées préparées par Gagnon *et al.* (74) (7c et 12c) possèdent chacune des propriétés

stéréoélectroniques différentes et elles ont été complexées au fragment métallique $\text{Rh}(\text{COD})^+$.

La méthode de synthèse de ces complexes est issue des travaux de la thèse de doctorat de J. Gagnon (81). Elle consiste à faire réagir le dimère $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ avec de l'hexafluorophosphate de thallium(I) puis d'y ajouter très lentement le ligand diphosphiné voulu (schéma 16). Le thallium(I) possède les avantages d'avoir de grandes affinités pour les halogénures et n'est pas reconnu pour sa coordination avec des phosphines. De plus, le chlorure de thallium (I) formé est très insoluble dans les solvants organiques. D'autres sels ont été utilisés pour tenter de précipiter efficacement les chlorures du complexe mais sans succès. Par exemple, le KPF_6 n'était pas assez puissant pour y parvenir et le AgPF_6 formait des complexes avec nos phosphines. La vitesse d'ajout de la diphosphine à la solution de TlPF_6 et de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ doit être très lente ($\sim 0,40$ mmole / heure) dans des solutions relativement diluées. Un précipité blanc (TlCl) se forme lors de l'ajout de la diphosphine et filtré à la fin de la réaction. Le complexe obtenu est généralement pur, mais parfois il peut nécessiter une rapide filtration sur gel de silice pour éliminer certaines traces d'oxyde qui se forment occasionnellement.

Les spectres RMN ^{31}P pour les complexes de phosphines substituées 5,17- sont très propres et montrent un doublet très bien défini à 43,98, -6,71 et 33,25 ppm pour 13a, 13b et 13c respectivement. Ces doublets possèdent tous une constante de couplage de 144 à 149 Hz ce qui est typique du couplage $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh})$ avec le rhodium qui possède un spin $\frac{1}{2}$ également (82). Ainsi, pour chaque complexe, les deux phosphores du calix[4]arène sont équivalents et coordonnés à un rhodium(I). On peut également observer, pour chaque complexe, la présence du phosphore du contre-ion PF_6^- aux alentours de -141 ppm sous forme de septuplet. Cette multiplicité est due au couplage avec les six fluors de spins $\frac{1}{2}$. La constante de couplage $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$ pour ce contre-ion est d'environ 708 Hz et présente également une bande infrarouge à 837 cm^{-1} concordant avec la littérature (83). Les spectres RMN ^1H de ces complexes sont également très bien définis et prouvent la conformation

cône du calix[4]arène selon les patrons des méthylènes reliant les phényles (doublet). De plus, les protons du ligand 1,5-cyclooctadiène (COD) sont également très clairement identifiables avec un pic large à ~5ppm d'intégration 4H pour les protons vinyliques et ~2,5-3,5 ppm pour les autres -CH₂- du cycle.

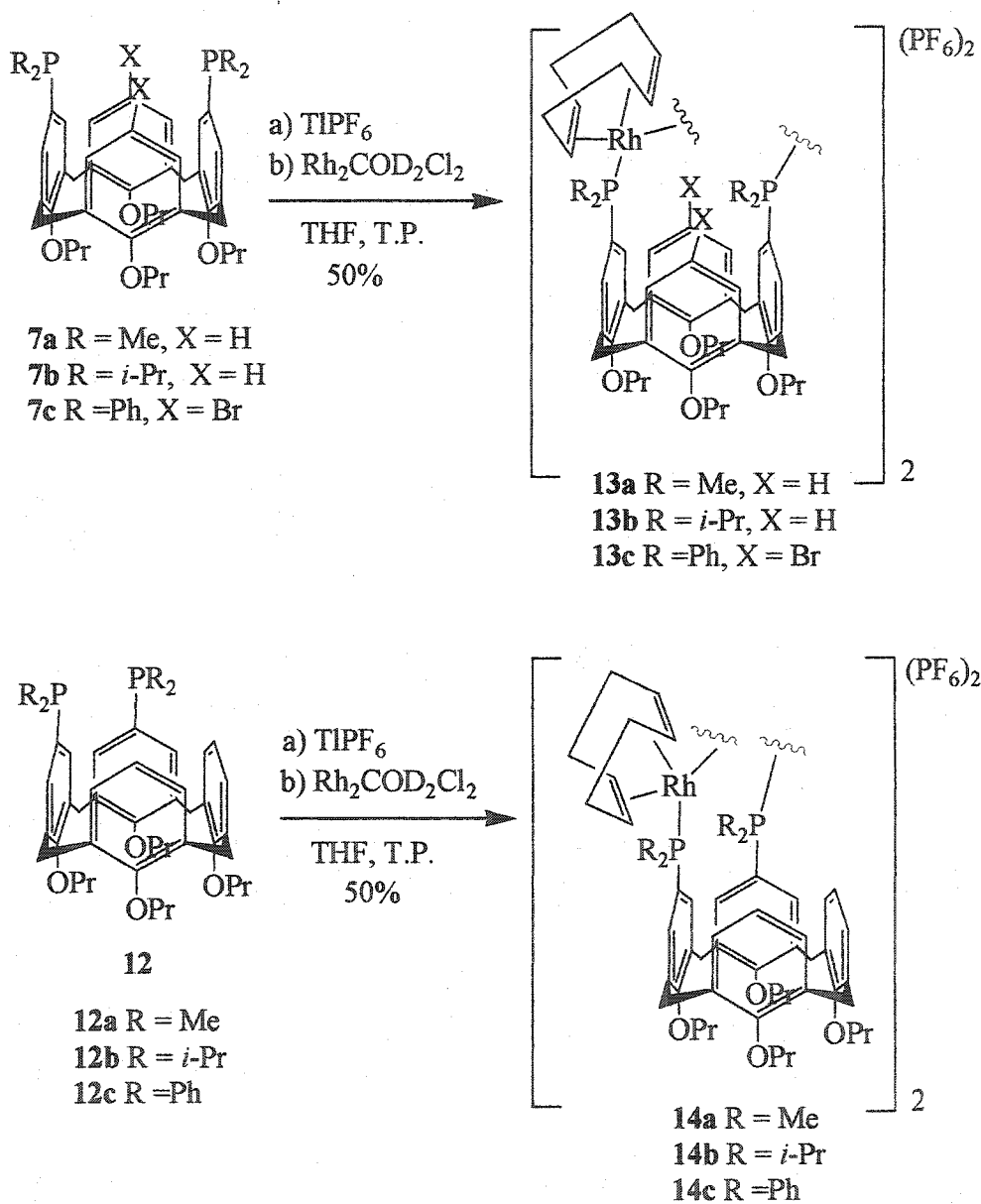


Schéma 16. Synthèse des dimères de rhodium(I) 13 et 14.

De la même manière, les spectres RMN ^{31}P des complexes de rhodium de types 5,11-diphosphinés présentent tous, en plus du septuplet dû au contre-ion PF_6^- , un doublet à -1,33, 40,08 et 33,25 ppm avec des constantes de couplages ($^1J_{\text{P-Rh}}$) de ~148 Hz pour 14a, 14b et 14c. Par contre, on peut remarquer une légère bosse sous les doublets des composés 14a et 14c en RMN ^{31}P . De plus, les spectres RMN ^1H de ces complexes présentent de nombreux multiplets et sont généralement mal définis, surtout pour 14a et 14c encore une fois. Ceci pourrait être le reflet d'une certaine fluxionalité dans ces molécules ou bien d'un certain équilibre entre deux conformations de la macromolécule. Toutefois, les analyses élémentaires concordent avec les formules brutes des molécules.

D'après les spectres RMN et les analyses élémentaires, nous étions plutôt convaincus que les diphosphines synthétisées chélaient un atome de rhodium(I) et que chaque complexe avait la forme monomérique. Mais les spectres de masse MALDI-TOF et FAB des complexes 13a,b,c et 14a,b,c tentent à prouver la forme dimérique de ces complexes. Il est à noter que les spectres MALDI-TOF et FAB d'un même produit présentent tous deux les mêmes fragments moléculaires. Par exemple, on peut observer des fragments de calix[4]arène diphosphiné lié à deux atomes de $\text{Rh}(\text{COD})^+$. Si on prend comme exemple les composés 13b et 14b, des pics peuvent être observés à 927 correspondant au fragment $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}$, 1069 correspondant à $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}(\text{COD})$, 1175 correspondant à $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}_2\text{PF}_6$ et 1281 correspondant à $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}_2(\text{COD})\text{PF}_6$. Ces fragments se retrouvent aussi sur les complexes 13a,c et 14a,c. Certains spectres montrent également des fragments où les phosphines sont oxydées comme $(\text{CalixP}(\text{O})\text{P})_2\text{Rh}$ pour 14a par exemple. Les phosphines étant très sensibles à l'oxygène, l'oxydation de celles-ci est inévitable lors de la préparation des échantillons et la mesure des spectres de masse.

Des modélisations moléculaires des complexes synthétisés à l'aide du programme PCModel v7 ont été réalisées en utilisant la méthode MMX de minimisation des énergies. Ces modélisations ont permis de vérifier que la forme dimérique contenait moins de tension dans la structure de la molécule, alors que la forme monomérique montrait une certaine

tension dans le calix[4]arène et dans les phosphines liées au métal. Cette tension se voyait facilement par la non-planarité des cycles benzéniques et par les grandes déviations (96° - 110°) des angles P-Rh-P qui théoriquement sont de 90° . Un exemple de structure dimérique est présentée pour les composés **13b** et **14b** aux figures 20 et 21 respectivement. Ce sont les modèles de structures proposées pour chaque type de complexes 5,17- et 5,11-diphosphinés. On peut remarquer que les deux cavités des macrocycles calix[4]arène du composé **13b** sont emboîtées l'une dans l'autre. Les fragments métalliques liés aux phosphines se retrouvent ainsi vers l'extérieur de la macromolécule et les cavités totalement bloquées. Dans le cas du composé **14b**, il peut exister plusieurs conformères mais la forme la moins encombrée et la plus stable obtenue par modélisation adopte une conformation en forme de « Z » où les deux cavités se retrouvent vers l'extérieur l'une à l'opposé de l'autre et les deux fragments métalliques sont au centre. D'autres modélisations montrent que les complexes **13a,c** et **14a,c** adoptent également ces structures. On peut voir que les cavités sont légèrement encombrées par les groupements R des phosphines mais demeurent partiellement disponibles.

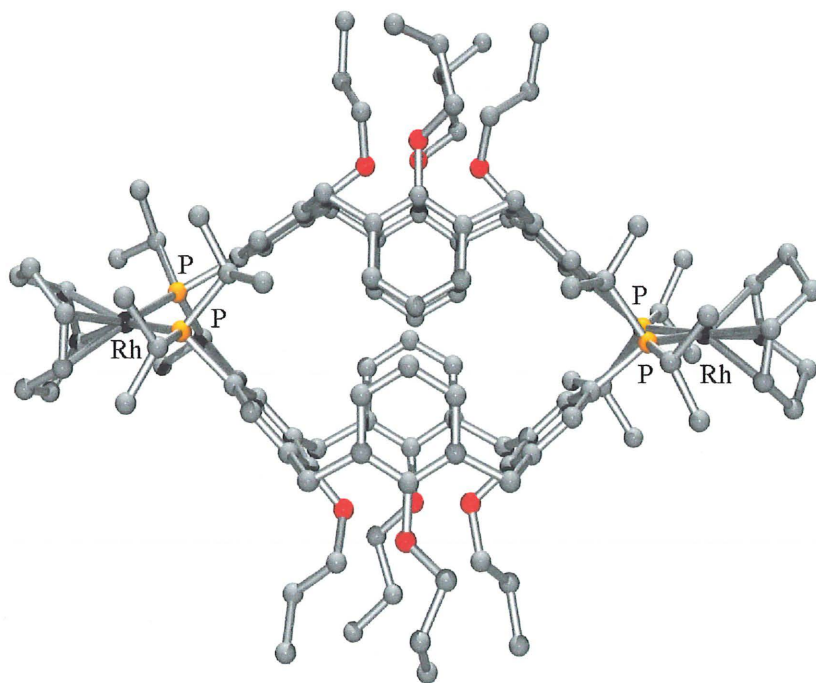


Figure 20. Structure proposée par modelage moléculaire pour le composé **13b**.

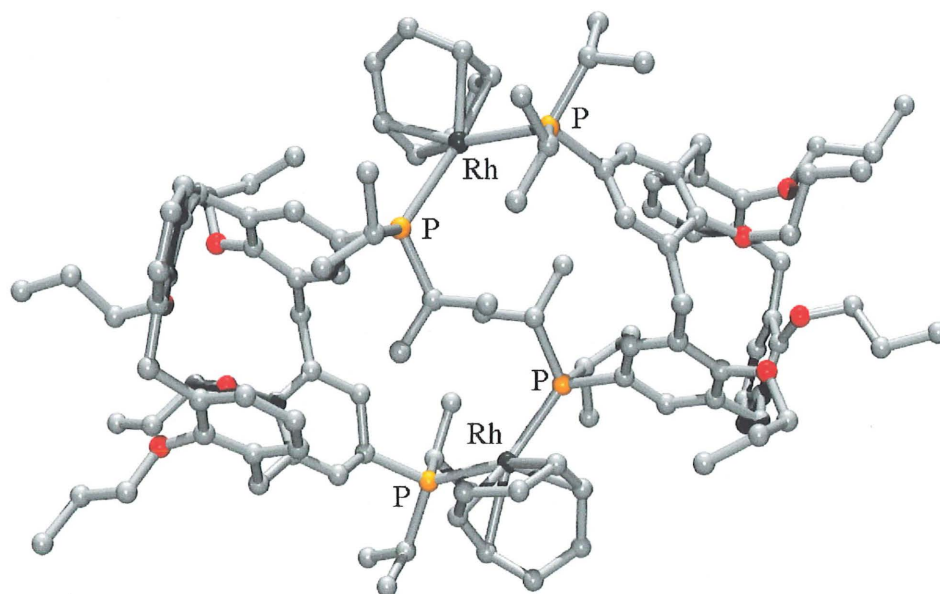


Figure 21. Structure proposée par modelage moléculaire pour le composé 14b.

Gagnon *et al.* ont synthétisé des complexes très intéressants (81) de types $(\text{calixP}_2)\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ qui s'apparentent fortement à ce que pourrait ressembler nos intermédiaires catalytiques, à la différence près qu'il y a un chlore à la place d'un hydrure. Les complexes **15** et **16** sont synthétisés (schéma 17) en faisant buller du monoxyde de carbone dans une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ et en y ajoutant le ligand **7c** ou **12c**. Un solide blanc est obtenu après précipitation dans l'éther. Le spectre RMN ^{31}P du complexe **15** montre un doublet à 30 ppm avec une constante de couplage ($^1J_{\text{P-Rh}}$) de 120 Hz. Le spectre MALDI-TOF de ce composé présente un fort pic à 1221 correspondant au fragment calixP_2Rh . De petits pics sont également visibles dans la région dimérique de 2339, 2473 et 2570 correspondant à $(\text{calixP}_2)_2\text{Rh}$, à $(\text{calixP}_2)_2\text{Rh}_2(\text{CO})$ et à $(\text{calixP}_2)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ respectivement. De plus, le T_1 de ce complexe est de $\sim 1,7$ s, ce qui correspond aux valeurs

typiques de dimères (tableau 4). La présence du carbonyle dans le complexe est sans équivoque puisqu'on observe une bande IR forte et mince à 1979 cm^{-1} .

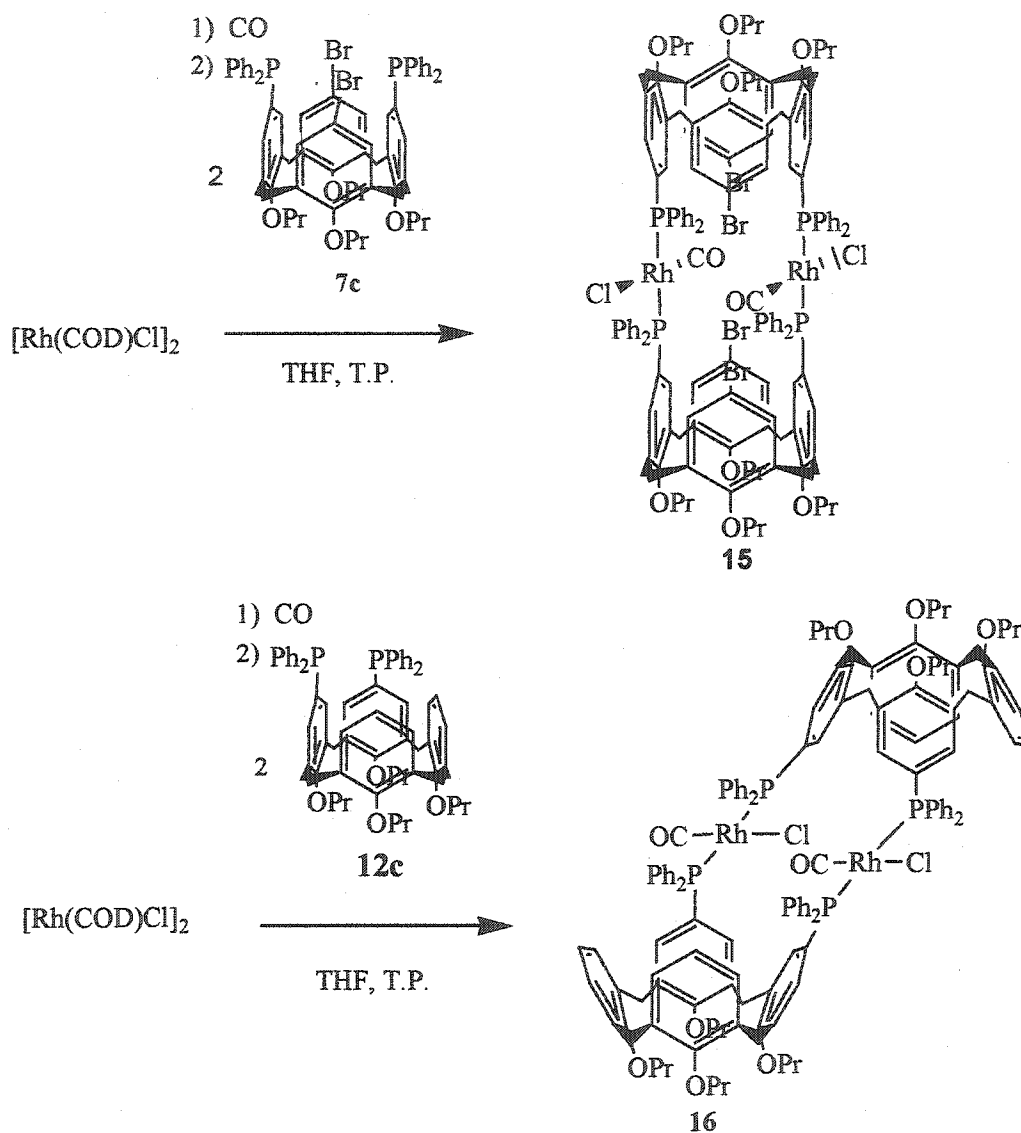


Schéma 17. Synthèses des composés de type $[(\text{calixP}_2)\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ 15 et 16.

Le spectre de masse MALDI-TOF du composé 16 révèle très clairement la forme dimérique du complexe. En effet, les deux seuls pics très intenses à 2156, 2194 et 2228 correspondent aux fragments $(\text{calixP}_2)_2\text{Rh}_2\text{CO}$, $(\text{calixP}_2)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2$ et $(\text{calixP}_2)_2\text{Rh}_2(\text{CO})\text{Cl}_2$ respectivement. Les CO terminaux sont observés en IR à 1980 cm^{-1} . Le spectre RMN ^{31}P

du complexe **16** montre deux doublets à 29,11 et 30,62 ppm avec des constantes de couplage de 129 et 124 Hz respectivement. Il y a donc des phosphines complexées à un rhodium dans deux environnements différents. La structure déduite par modélisation moléculaire (figure 22) montre que les deux plans carrés des fragments $\text{RhP}_2(\text{CO})\text{Cl}$ sont inclinés par rapport au plan défini par les atomes de phosphores. L'inclinaison des plans carrés rend les phosphores liés au métal non-équivalents. Cette conformation semble la plus stable par modélisation moléculaire. On peut y voir que les cavités hydrophobes des calix[4]arènes sont plutôt disponibles.

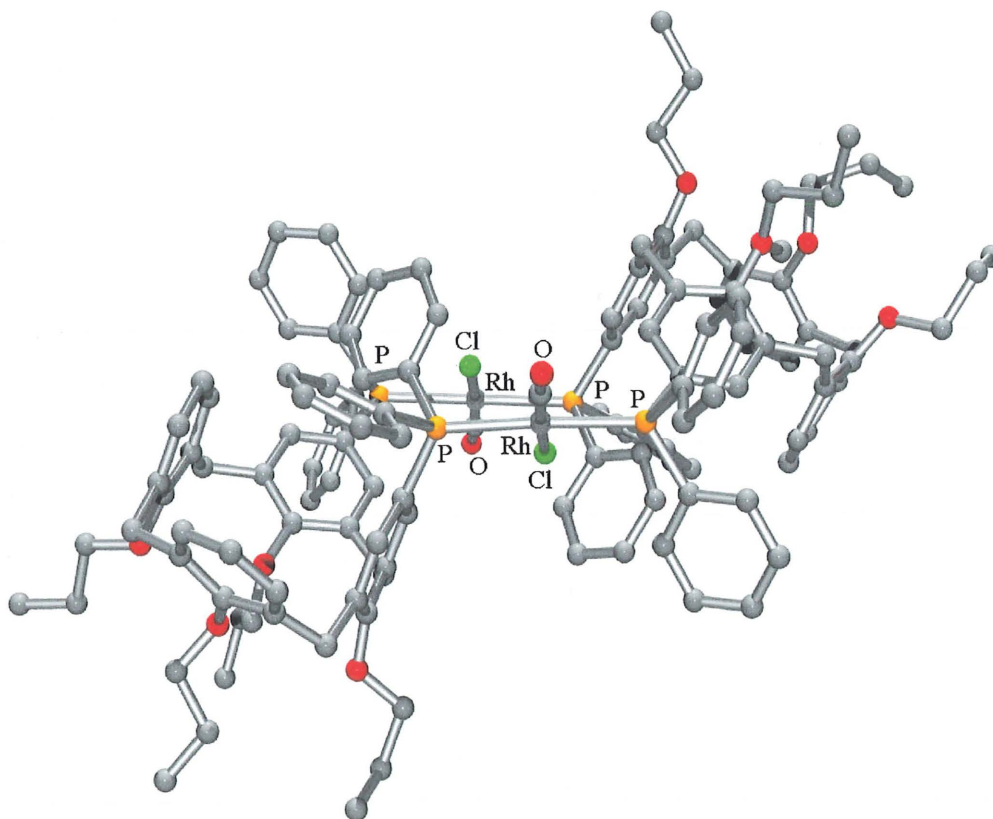


Figure 22. Modelage moléculaire de la structure proposée du composé 16.

Ainsi, ces complexes de types $[(\text{calixP}_2)\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ ressemblent fortement aux complexes correspondant aux espèces actives du cycle catalytique $[(\text{calixP}_2)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]_2$ à la différence près qu'un chlorure est remplacé par une hydrure. La structure dimérique obtenue du complexe de type 5,17-diphosphiné de Takenaka *et al.*(30) pour un complexe de palladium

nous permet de visualiser un exemple de dimère de conformation *trans*. Les résultats de modélisation moléculaire de nos complexes *trans* de types 5,17- concordent avec cette structure (figure 23).

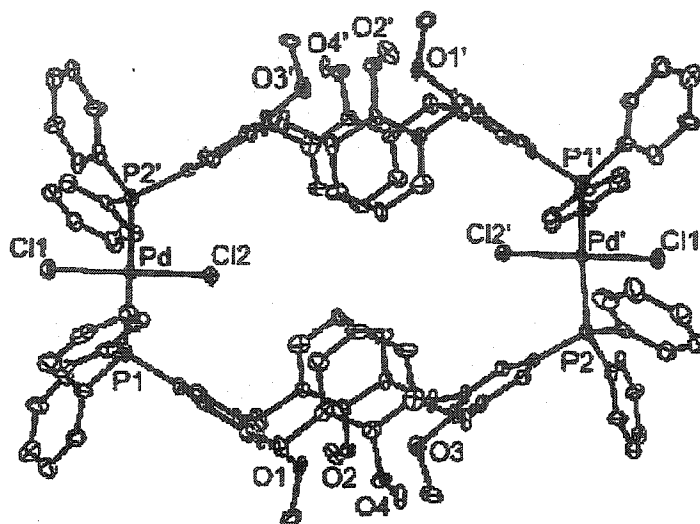


Figure 23. Structure cristallographique obtenue par Takenaka *et al.* (30) d'un dimère de palladium(II).

Comme mentionné précédemment, les complexes diphosphinés de $\text{Rh}(\text{COD})^+$ sont généralement utilisés pour des réactions catalytiques d'hydroformylation d'alcènes et ils sont des précurseurs à l'espèce active dans le cycle catalytique (schéma 9). D'ailleurs, un suivi de la catalyse par spectroscopie UV permet de suivre l'évolution du précatalyseur vers l'espèce active. Cette transformation se solde en spectroscopie UV par une forte diminution de la bande à 208 nm lors du début de la catalyse pour se stabiliser après ~2 heures de réactions pour former une espèce qui demeurera stable tout au long du reste de la catalyse (voir annexe).

Des tentatives pour synthétiser et caractériser l'espèce active de type $(\text{calixP}_2)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ ont été tentées. Cet intermédiaire a pu être isolé en plaçant le composé 13b dans de l'acétone à 50°C et 69 atm de CO/H_2 . Après 24h, la réaction (schéma 18) est arrêtée et un précipité blanc est récolté par filtration. Le complexe 17 est obtenu dans un rendement de 90%. Le

spectre RMN ^1H de ce composé montre le patron de la substitution 5,17- en conformation cône (doublet pour les méthylènes reliant les cycles aromatiques). De plus, les protons du ligand (COD) ne sont plus présents sur le spectre. Par contre, l'hydrure, lié au métal, n'apparaît pas dans la zone attendue de 0 à -10 ppm. Le signal de cet hydrure est peut-être très large ou bien il se retrouve dans zone contenant déjà d'autres signaux. Une expérience RMN ^{31}P non-découplée en proton $\{^1\text{H}\}$ a été effectuée pour tenter de trouver un couplage $^2\text{J}_{\text{P-H}}$. Le signal obtenu (présenté en annexe) montre un doublet très large avec des largeurs à demi-hauteur de 53 Hz comparativement à 14 Hz pour le signal découplé en protons. Le couplage seul $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ de la phosphine avec le proton $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ est de 11 Hz et ne pourrait expliquer qu'une largeur d'environ ~30 Hz, ce qui est loin de 53 Hz. Il existe donc un couplage supplémentaire du phosphore. La constante typique $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ avec un hydrure *cis* est de ~25 Hz. Si on introduit ce couplage dans nos calculs, une valeur prévue de largeur à la mi-hauteur de 51 Hz est obtenue, ce qui permet d'expliquer celle obtenue (53 Hz). Le spectre RMN ^{31}P présente un doublet à 46,5 ppm avec une constante de couplage de 122,2 Hz. Le septuplet typique du contre-ion PF_6^- est absent et c'est un bon indicateur de la présence de l'hydrure directement lié au métal. La spectroscopie infrarouge montre une bande mince et forte à 1970 cm^{-1} correspondant au carbonyle terminal (M-CO).

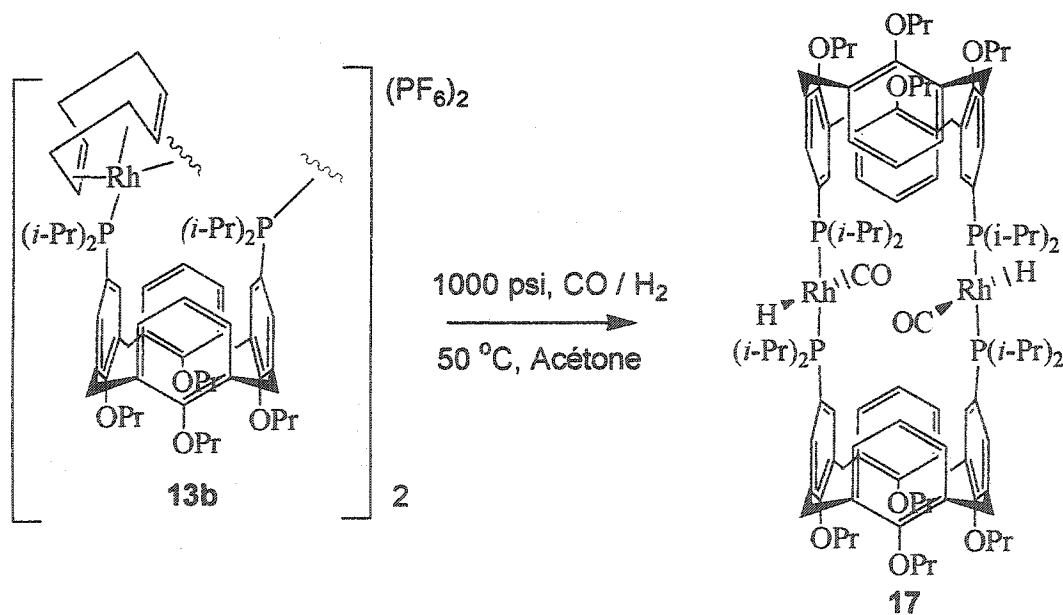


Schéma 18. Synthèse de l'espèce active dans le cycle catalytique 17.

L'absence de structures cristallographiques pour nos complexes nous a forcé à nous tourner vers d'autres méthodes pour confirmer leur forme dimérique. Les mesures de temps de relaxation en RMN (T_1) permettent de calculer le volume de macromolécules en solution. Ces techniques sont utilisées sur des molécules comme des oligomères, des polymères, des protéines, etc. Une méthode a été développée par M. Turcotte dans le laboratoire du Pr. Harvey (70) pour des complexes inorganiques polymériques. En comparant le volume calculé d'un standard monomérique (ligand libre) avec les volumes de nos complexes, nous pourrions déterminer le nombre d'unités comprises dans nos complexes. Nous avons effectué des mesures de temps de relaxation (T_1) en RMN ^{31}P . L'étude du temps de relaxation du phosphore possède l'avantage de nécessiter moins d'acquisitions que le ^{13}C (faible abondance isotopique = 1%) lors des mesures, diminuant ainsi de beaucoup la durée des expériences. Nous avons utilisé les ligands libres de types 5,17-diphosphinés comme standard.

Comme mentionné à la section 1.5, la grosseur d'une molécule en solution peut être obtenu à partir de l'équation de Stokes-Einstein-Debye [5] en assumant une forme sphérique si le temps de corrélation, τ_c , est connu ($\tau_c = V\eta_{\text{visc}} / kT$ où η_{visc} = viscosité du solvant; k = constante de Boltzmann; T = température). Le temps de corrélation peut être relié au temps de relaxation dipôle-dipôle qui est généralement le mécanisme principal participant au temps de relaxation totale de la molécule étudiée dans la région du rétrécissement extrême.

En combinant les équations [2] et [4] de la section 1.5 à l'équation de Stokes-Einstein-Debye, nous obtenons:

$$\frac{T_{1(\text{éch})}}{T_{1(\text{std})}} = \frac{\eta_{\text{PH}(\text{éch})}}{\eta_{\text{PH}(\text{std})}} \cdot \frac{V_{\text{std}}}{V_{\text{éch}}} \cdot \frac{\sum 1/r_{\text{PH}(\text{std})}^6}{\sum 1/r_{\text{PH}(\text{éch})}^6}$$

[6]

où (éch) et (std) signifient échantillon et standard respectivement. Les données cristallographiques de 4a et 5b ainsi que la modélisation moléculaire nous ont permis de

trouver les valeurs des distances P-H pour nos molécules. En utilisant le ligand libre (standard) correspondant au ligand du complexe étudié, le terme $[\sum 1/r_{\text{PH}}^6(\text{éch})] / [\sum 1/r_{\text{PH}}^6(\text{std})]$ devient égal à 1 puisque l'environnement chimique entre le ligand libre et le complexe est le même. Pour la même raison, les facteurs η_{PH} sont approximativement les mêmes. Conséquemment, les équations se simplifient pour donner l'équation 8 :

$$\frac{T_{1(\text{éch})}}{T_{1(\text{std})}} \approx \frac{V_{\text{std}}}{V_{\text{éch}}}$$

[7]

Parce que le standard est une molécule neutre et le complexe investigué est chargé, le volume hydrodynamique est influencé. Les valeurs de T_1 mesurés ainsi que les ratios $V_{\text{std}} / V_{\text{éch}}$ sont présentés dans le tableau 4. Les résultats peuvent être comparés avec les rapports des rapports de volumes calculés par modélisation moléculaire. On peut voir que les rapports des volumes obtenus par mesure de T_1 sont généralement plus élevés que les valeurs calculées par modélisation. Ceci est expliqué par le plus grand volume hydrodynamique en solution des complexes qui sont chargés (2+) car les interactions soluté-solvant seront plus fortes. Ainsi, on peut constater que le rapport des volumes obtenu pour un complexe neutre (17) se rapproche plus du rapport des volumes calculé. Le volume hydrodynamique de cette molécule neutre est plus près de celui pouvant être déterminé par modélisation et représente donc un meilleur échantillon à des fins de comparaison. Clairement, on peut voir qu'une forme dimérique permet d'expliquer les T_1 obtenus.

Tableau 4. T_1 mesurés et rapport des volumes calculés.

	T_1 ($\pm 0,2$ s)	$V_{(std)}/V^a_{(éch)}$	V^b (Å^3)	$V_{(std)}/V^b_{(éch)}$
(7c) 5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ calix[4]arène	4,2	-	1279	-
(13c) [5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	2,4	0,57	2904	0,44
(14c) [5,11-(Ph ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	2,2	0,53	2746	0,46
(15) [5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ Rh(CO)Cl] ₂	1,8	0,43	2665	0,48
(7b) 5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ calix[4]arène	3,8	-	1121	-
(13b) [5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	2,0	0,53	2394	0,47
(14b) [5,11-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,6	0,42	2411	0,46
(17) [5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(CO)H] ₂	1,4	0,37	-	-
(6a) 5,17-(Me ₂ P=O) ₂ calix[4]arène	2,6	-	978	-
(13a) [5,17-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,5	0,58	2073	0,47
(14a) [5,11-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,7	0,65	2140	0,46

^aselon l'équation [7], ^bselon la modélisation à l'aide du programme PC-Model.

Il a déjà été mentionné que les complexes diphosphinés sur le cycle supérieur sont très rares dans la littérature. Le groupe de Matt *et al.* a complexé différents fragments métalliques au ligand diphosphiné 7c qui sont monomériques (figure 5) selon les données cristallographiques rayons-X et les spectres de masse. Toutefois, la nature du fragment métallique coordiné par la diphosphine lors de la synthèse peut être un facteur déterminant sur la structure du complexe obtenu. En effet, le groupe de Matt a récemment publié (9) la synthèse du complexe monomérique de platine(II) présenté à la figure 24, alors qu'au même moment, Takenaka *et al.* (30) publiait la structure d'un complexe dimérique de palladium(II) (figure 23). Cette forme dimérique, sans précédent dans la littérature, se rapproche fortement de celle que nous proposons. Selon la structure cristallographique du complexe de palladium(II), celui-ci coordine de façon *trans* alors que nos complexes sont nécessairement *cis* puisque le ligand chélate (COD) ne peut adopter que ce mode de coordination. D'autre part, le groupe de Fang *et al.* (33) a récemment publié un complexe

de dirhodium à partir d'un ligand dibromé semblable à 7c. Mais la caractérisation de ce complexe étant déficiente, il est difficile de se fier à la structure proposée (figure 25). Ce complexe a été utilisé pour l'hydroformylation du 1-hexène et sera discuté plus loin.

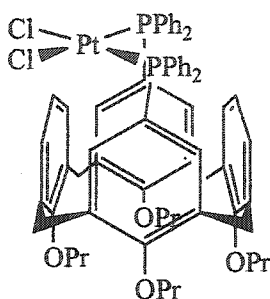


Figure 24. Représentation de la structure cristallographique obtenue du complexe monomérique de platine(II) selon Matt (9).

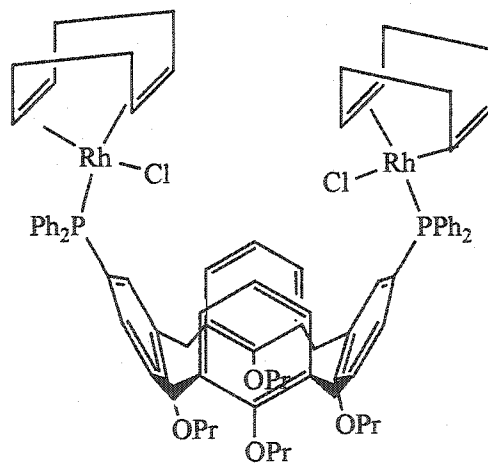


Figure 25. Structure proposée par Fang *et al.* pour leur complexe de dirhodium.

A la figure 26a, on peut voir que la coordination est nécessairement *trans*, ce qui implique que l'intermédiaire catalytique bipyramide trigonale avec complexation de l'alcène nécessiterait une coordination apicale-apicale. Or, nous avons vu à la section 1.4.3 (schéma 11) que les deux seuls modes de coordination observés dans la littérature sont équatoriale-équatoriale (ee) et équatoriale-apicale (ea) pour des diphosphines. Nous proposons un tout

nouveau mode de coordination apical-apical (aa) dû à la géométrie particulière de notre ligand (figure 26b). Les travaux de Casey (59-62) ont montrés que la présence d'une phosphine riche en électrons en position apicale et une phosphine pauvre en position équatoriale constituait le meilleur système catalytique. Ainsi, il sera très intéressant, dans le futur, d'étudier plus en profondeur les mécanismes catalytiques du nouveau système catalytique de diphosphines en position apicale-apicale que nous avons synthétisé.

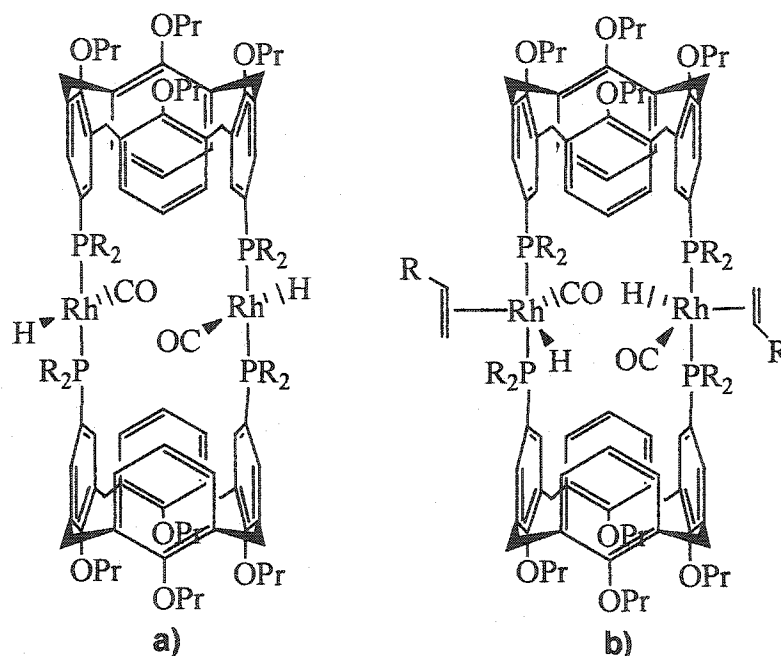


Figure 26. a) structure proposée pour les intermédiaires catalytiques 5,17-diphosphinés, b) structure proposée de l'intermédiaire bipyramide trigonale.

2.4 Hydroformylation d'alcènes terminales avec les complexes $[(\text{CalixP}_2)\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$

Une étude étendue des propriétés catalytiques de tous nos complexes a été effectuée à partir de nos précatalyseurs de types $[(\text{CalixP}_2)\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$ formés par coordination avec nos différents ligands de type 5,17- et 5,11-diphosphinés. Ces ligands possèdent différentes propriétés stéréoélectroniques présentées dans le tableau 5. Il sera ainsi possible d'établir

des comparaisons entre les différents complexes phosphinés. L'ordre de basicité de nos phosphines est la suivant : $i\text{-Pr}_2\text{P} > \text{Me}_2\text{P} > \text{Ph}_2\text{P}$. L'angle de cône (encombrement) décroît selon cet ordre : $i\text{-Pr}_2\text{P} > \text{Ph}_2\text{P} > \text{Me}_2\text{P}$.

Tableau 5. Propriétés stéréoélectroniques des ligands synthétisés.

Catalyseur	^a Paramètre électronique χ (cm ⁻¹)	^b Angle de cône θ (°)
7a : 5,17-(Me ₂ P) ₂ calix[4]arène	10,60	125
12a : 5,11-(Me ₂ P) ₂ calix[4]arène	10,60	125
7b : 5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ calix[4]arène	7,50	155
12b : 5,11-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ calix[4]arène	7,50	155
7c : 5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ calix[4]arène	13,25	145
12c : 5,11-(Ph ₂ P) ₂ calix[4]arène	13,25	145

^a(46), ^b(84)

Les études catalytiques sur chacun de nos complexes ont été effectuées sur cinq substrats différents (figures 27) et sont présentées au tableau 6, 8, 10, 12 et 13. Les conditions choisies sont considérées comme étant modérées dans la littérature (44) et sont les suivantes : 1) la concentration en rhodium [Rh] a été de 10⁻⁴M dans le THF, 2) la concentration en alcène a été de 0,1M (ratio [alcène]:[Rh] = 2000:1), la pression du mélange 1:1 de H₂/CO a été de 70 atm. (1000 psi) et la température fixée à 50°C. Le catalyseur est donc utilisé dans des conditions diluées. Le THF, solvant polaire aprotique, permet d'éviter la formation d'acétales qui est possible lors de l'utilisation de solvants protiques. Certains essais ont permis de déterminer que la pression avait plus d'influence sur l'efficacité de nos catalyseurs que ne l'avait la température. En effet, les catalyseurs sont plus performants à 35°C et haute pression (70 atm) qu'à 50°C et basse pression (7 atm). Les conditions de 70 atm et 50°C ont été choisies pour être en mesure de bien comparer les six catalyseurs avec chacun des substrats (les substrats vinyliques demandent généralement des conditions plus drastiques).

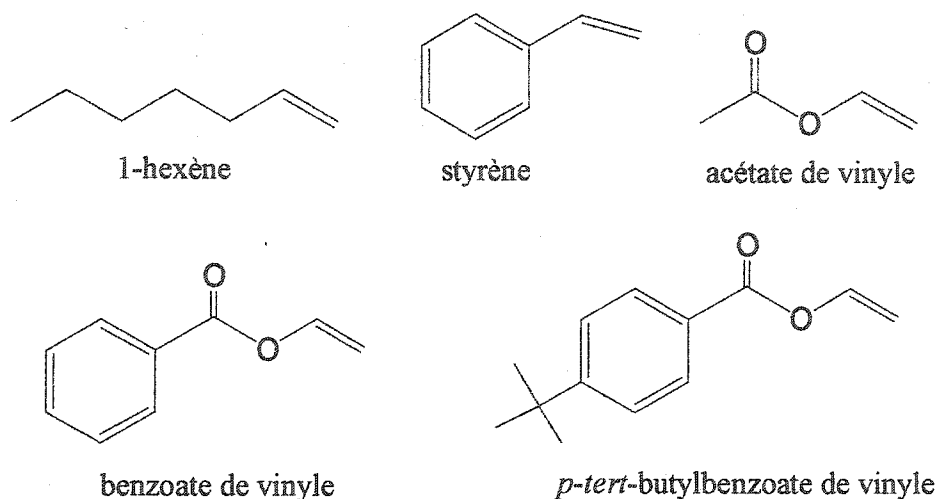


Figure 27. Substrats utilisés pour étudier les propriétés de nos complexes pour la réaction catalytique d'hydroformylation.

Le tableau 6 présente les résultats obtenus pour l'hydroformylation du 1-hexène. Les résultats présentés montrent qu'il n'y a pas vraiment de différences de régiosélectivité entre les deux types de catalyseurs 5,17- et 5,11-diphosphinés car le ratio n/i est pratiquement le même autour de 1,70-1,86. On remarque cependant une très faible tendance selon laquelle les catalyseurs de type 5,17-diphosphinés présentent des ratios n/i légèrement plus élevés (par exemple : 1,810 et 1,703 pour 13a et 14a, respectivement). On s'attendait à trouver une différence plus marquée entre l'activité des complexes de types 5,17- (13) et 5,11- (14) puisque ces derniers (14) ont la possibilité d'accueillir des substrats dans la cavité hydrophobe du calix[4]arène à proximité des centres métalliques. Le fait que les ratios n/i soient pratiquement les mêmes pour les complexes ayant la cavité bloquée (type 5,17-diphosphiné) et ceux ayant présumément la cavité partiellement disponible (type 5,11-diphosphiné) prouve que la cavité n'est pas disponible ou n'affecte pas la régiosélectivité de la réaction catalytique. Par contre, si on compare les vitesses de réaction (t.o.f; turnover frequency = nb mole alcène convertit / nb de mole de complexe x heure) entre les deux types de complexes, on peut cette fois s'apercevoir que les complexes de types 5,11- (14) sont deux fois plus rapides que les complexes de types 5,17- (13). En effet, la vitesse de

réaction de 14a est de 97 h⁻¹ alors que celle de 13a est de 51 h⁻¹. Celle de 14b est de 211 h⁻¹ tandis que celle de 13b est de 97 h⁻¹. Dans le cas des complexes de phosphines phénylées, la vitesse du complexe 5,11- est de 181 h⁻¹ alors que celle du complexe 5,17- est de 250 h⁻¹. La vitesse n'est pas doublée dans ce cas, probablement parce que l'encombrement stérique causé par les phényles autour des phosphines est trop grand pour atteindre le double de vitesse. Ces différences de vitesses peuvent s'expliquer par le fait que l'environnement autour du centre métallique pour les composés de types 14 (figure 21) semble moins encombré que celui des complexes de types 13. Le métal étant plus accessible, la catalyse s'effectue plus rapidement pour un petit substrat comme le 1-hexène pour ces complexes.

Tableau 6. Résultats de réactions catalytiques^a d'hydroformylation du 1-hexène obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c.

Catalyseurs	Ratio <i>n/i</i> d'aldéhydes ± 0,001	t.o.f. (h ⁻¹)	Temps pour >99% de conversion (h)
13a [5,17-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,810	51	48
14a [5,11-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,703	106	24
13b [5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,857	97	30
14b [5,11-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,816	211	12
13c [5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,718	141	24
14c [5,11-(Ph ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	1,708	250	12

^aConditions : P = 70 atm, CO/H₂ = 1, T = 50°C, [alcène] = 0,1M, [Rh] = 10⁻⁴M.

Ainsi, l'environnement autour du métal est plus favorable à la catalyse du 1-hexène pour les complexes de type 14 que pour les complexes de type 13. Nous pouvons aussi poser l'hypothèse que l'association du substrat avec la cavité hydrophobe du calix[4]arène augmente la vitesse de catalyse par effet de proximité. Cette hypothèse fait d'ailleurs présentement l'objet d'une étude dans le cadre d'un projet d'une étudiante dans le laboratoire du Pr. Harvey. En substituant le rhodium pour de l'iridium dans nos complexes, nous serons en mesure d'effectuer des études photophysiques de luminescences des

complexes d'iridium dont les réponses varieront s'il y a association entre le substrat et la cavité du ligand du complexe.

Des résultats catalytiques retrouvés dans la littérature concernant l'hydroformylation du 1-hexène à l'aide de catalyseurs de rhodium sont rassemblés dans le tableau 7. La comparaison des performances des catalyseurs 13b et 14b avec celles des principaux catalyseurs de la littérature permet de constater que nos catalyseurs sont parmi les plus rapides dans les conditions utilisées. Par contre, il est extrêmement périlleux de faire ce type de comparaison d'un catalyseur à l'autre puisque les conditions utilisées varient d'un groupe de recherche à l'autre. Il n'y a pas de conditions standards en hydroformylation qui permettraient une comparaison fiable. Ceci provient du fait que chaque catalyseur possède ses propres conditions catalytiques optimales qui lui sont propres et qui ne s'appliqueraient pas nécessairement à un autre système catalytique. Par exemple, un catalyseur peut être totalement inactif à 30°C alors qu'il est à son maximum à 60°C, pendant qu'un autre catalyseur est très performant à 30 °C, mais se décompose à 60 °C et devient inactif. Il peut en être de même pour la polarité des solvants, de la pression, etc, pour chaque paramètre de conditions catalytiques.

Tableau 7. Comparaison avec la littérature des ratios *n/i* d'aldéhydes obtenus lors de l'hydroformylation du 1-hexène (CO/H₂ = 1).

Catalyseurs	P (atm)	T (°C)	Solvant	Conver- sion (%)	Ratio <i>n/i</i>	t.o.f. (h ⁻¹)	Référence
14b	70	50	THF	100	1,82	211	Ce travail
CalixPhosphite-Rh(acac [*])	60	160	CH ₂ Cl ₂	99,7	1,00	99,5	(68b)
13b	70	50	THF	100	1,86	97	Ce travail
BISBI-3,5-CF ₃ / Rh(CO) ₂ (acac)	5,8	34	Benzène	-	123	61,9	(61)
dppb / HRh(CO)(PPh ₃) ₃	8	105	Toluène	100	2,8	19,6	(85)

dppp / HRh(CO)(PPh ₃) ₃	8	105	Toluène	100	2,6	17,7	(85)
BISBI/ Rh(CO) ₂ (acac)	5,8	34	Benzène	44	65,5	12,4	(61)
13b	7	35	THF	32,4	3,249	11,1	Ce travail
14b	7	35	THF	31,5	3,261	8,2	Ce travail
PPh ₃ / Rh(CO) ₂ (acac)	5,8	34	Benzène	51	3,2	12,3	(85)
Norbonyl / Rh(CO) ₂ (acac)	6	34	Benzène	-	2,9	9,3	(59)
DIOP / Rh(CO) ₂ (acac)	6	34	Benzène	-	8,5	6,4	(59)
T-BDCP / Rh(CO) ₂ (acac)	5,8	34	Benzène	41	12,1	3,7	(61)
dppe / Rh(CO) ₂ (acac)	5,8	34	Benzène	41	2,1	1,1	(61)

Ainsi, dans nos conditions, on peut remarquer, en comparant les tableaux 6 et 7, que nos catalyseurs sont très performants pour l'hydroformylation du 1-hexène par rapport aux autres, mais que la régiosélectivité de nos catalyseurs est généralement plutôt moyenne (~1,8). En effet, les ratios *n/i* varient généralement de 1,5 à 3,0 pour des catalyseurs communs. Nous avons également testé l'efficacité de nos catalyseurs dans les conditions douces (tableau 7). Ainsi, à 35°C et 7 atm, nous avons obtenus des vitesses de 11 à 8 h⁻¹ pour les complexes **13b** et **14b** avec de bons ratios *n/i* de 3,249 et 3,261 respectivement. Ces ratios et ces vitesses de catalyses sont parmi les bons retrouvés dans la littérature. Ceci prouve que nos catalyseurs peuvent également être utilisés dans des conditions douces.

On peut remarquer que les ligands de type BISBI sont très régiosélectifs envers l'aldéhyde terminal avec des ratios *n/i* de 65,5 pour le BISBI non-modifié et 123 pour le BISBI modifié avec les groupements électro-attracteurs (61). Il va sans dire que ces ratios n'ont jamais été égalés dans la littérature jusqu'à maintenant. Toutefois, Stanley *et al* ont obtenu d'excellents résultats à l'aide d'un complexe bimétallique de rhodium avec un ratio *n/i* de 27,5 (54) pour lequel de la coopérativité entre les deux atomes de rhodium a été observée.

Dans ce travail, il ne semble pas y avoir de coopérativité compte tenu des ratios obtenus et des distances Rh-Rh trop longues de nos complexes selon les modélisations (figures 20 et 21).

Nous avons également étudié les propriétés catalytiques d'hydroformylation de nos catalyseurs envers quatre autres substrats oléfiniques soit le styrène, l'acétate de vinyle, le benzoate de vinyle et le 4-*t*-butylbenzoate de vinyle. Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants.

Le tableau 8 montre les résultats obtenus pour l'hydroformylation du styrène. On peut voir qu'il n'existe pas de différence marquée entre la régiosélectivité (ratio *n/i*) des complexes de type 5,17- et 5,11-diphosphinés. L'environnement du ligand calix[4]arène 5,11-diphosphiné n'affecte pas la régiosélectivité de la catalyse. Par contre, les ratios *n/i* obtenus pour tous ces complexes montrent que ces catalyseurs sont régiosélectifs et favorisent l'aldéhyde interne.

Tableau 8. Résultats de réactions catalytiques^a d'hydroformylation du styrène obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c

Catalyseur	Ratio <i>n/i</i> d'aldéhydes ± 0,001	t.o.f (h ⁻¹)	Conversion après 72h (%)
13a [5,17-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,059	34,7	58,6
14a [5,11-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,057	10,8	37,9
13b [5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,105	82,0	>99
14b [5,11-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,119	65,3	>99
13c [5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,086	79,7	>99
14c [5,11-(Ph ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,070	11,1	84,3

^aConditions : P = 70 atm, CO/H₂ = 1, T = 50°C, [alcène] = 0,1M, [Rh] = 10⁻⁴M.

Cette préférence pour la formation de l'aldéhyde interne pour les substrats vinyliques est généralement observée dans la littérature. En tenant compte de la structure de l'intermédiaire alkyl-métal, il est possible d'expliquer pourquoi l'aldéhyde interne est généralement favorisé dans le cas du styrène ou d'autres substrats fonctionnalisés tandis que pour les 1-alcènes une quantité semblable d'aldéhyde interne et normale est formée (44). Tel que montré à la figure 28, la liaison métal-carbone des intermédiaires alkyl-rhodium est polarisée plaçant une charge partielle positive sur le rhodium et une charge partielle négative sur l'atome de carbone. Quand cet atome est lié à un groupe fortement polarisable ($-C_6H_5$) ou à un groupe électro-attracteur ($-X$, $-OR$, etc), la charge partielle négative est mieux délocalisée sur l'intermédiaire interne (figure 28). D'autre part, lorsque R est un groupe électro-donneur (alkyle), la charge partielle négative n'est pas délocalisée et les deux intermédiaires sont formés à peu près également, avec un léger avantage pour l'espèce terminale qui déstabilise moins.

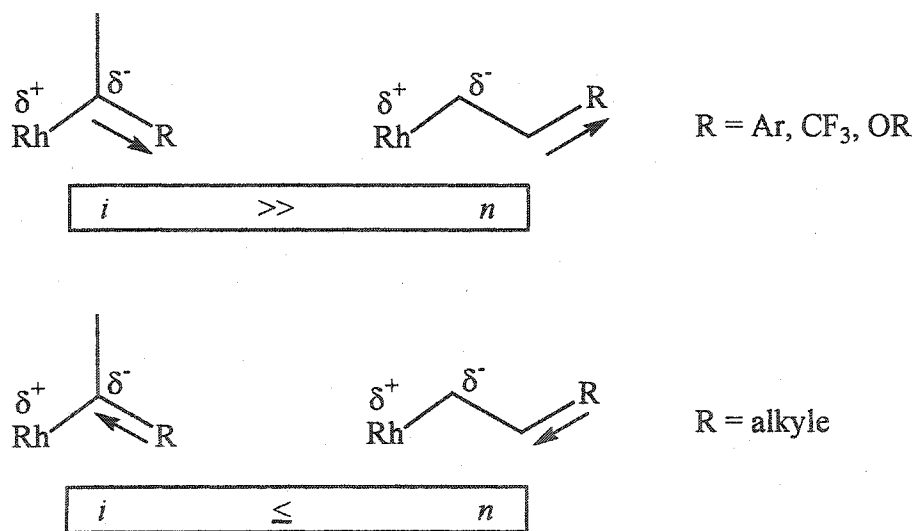


Figure 28. Stabilisation de l'intermédiaire alkyl-rhodium sur différents alcènes.

Le tableau 9 permet de comparer les performances de nos catalyseurs avec certains systèmes retrouvés dans la littérature pour l'hydroformylation du styrène. On peut constater

que tous nos catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c sont parmi les plus régiosélectifs trouvés. Les catalyseurs 14a et 13a sont plus régiosélectifs avec des ratios *n/i* de 0,058 et 0,059 respectivement, mais ils ont des vitesses de catalyse relativement lentes (11 et 35 h⁻¹). Les complexes de phosphines isopropylées et phénylées sont plus efficaces (jusqu'à 82 h⁻¹ pour 13b) et le prix à payer en perte de régiosélectivité n'est pas très élevé. Ces catalyseurs sont parmi les meilleurs à la fois en vitesse de réaction et en régiosélectivité.

Tableau 9. Comparaison avec la littérature des ratios *n/i* d'aldéhydes obtenus lors de l'hydroformylation du styrène (CO/H₂ = 1).

Catalyseurs	P (atm)	T (°C)	Solvant	Conver- sion (%)	Ratio <i>n/i</i>	t.o.f (h ⁻¹)	Référence
[Rh(COD)(OAc)] ₂	25	60	CH ₂ Cl ₂	100	0,042	0,006	(53)
Pydiphos / Rh(CO) ₂ (acac)	90	30	Benzène	80	0,052	12,0	(86)
14a	70	50	THF	37,9	0,058	10,8	Ce travail
13a	70	50	THF	58,6	0,059	34,7	Ce travail
14c	70	50	THF	84,3	0,070	11,1	Ce travail
[Rh(nbd)Cl] ₂ / <i>t</i> -butylcalixphosphine	80	55	Toluène	78	0,083	148	(68a)
13c	70	50	THF	100	0,086	79,7	Ce travail
13b	70	50	THF	100	0,105	82,0	Ce travail
14b	70	50	THF	100	0,119	65,3	Ce travail
PPh ₃ / Rh(CO) ₂ (acac)	25	1	Toluène	100	0,130	10	(63)
(<i>S,R</i>)-Binaphos / Rh(CO) ₂ (acac)	100	60	Benzène	100	0,136	46,0	(87)
1,2-diphospyrrolidine / Rh ₂ (μ-OMe) ₂ (COD) ₂	30	80	Toluène	98	0,136	114	(57)
(<i>R</i>)-Me ₂ Binas / [Rh(COD)L]X	80	80	Benzène	100	0,190	17	(87)
(<i>S,S</i>)-DIOP / [RhCl(C ₂ H ₄) ₂] ₂	70	50	Benzène	100	0,370	18	(87)
Xantphos / Rh(CO) ₂ (acac)	10	60	Toluène	100	0,770	128	(63)

Le tableau 10 présente les résultats obtenus lors de l'hydroformylation de l'acétate de vinyle avec nos catalyseurs. Encore une fois, on peut remarquer que les ratios n/i sont semblables pour nos deux types de complexes 5,17- et 5,11-diphosphinés. Donc, on n'observe toujours pas d'influence de l'environnement différent sur la régiosélectivité de la catalyse. Par ailleurs, la régiosélectivité est excellente et se situe entre 91 et 95% d'aldéhyde interne. La réaction d'hydroformylation de l'acétate de vinyle présente généralement des taux de conversion faibles et des vitesses de réaction relativement lentes dans la littérature (tableau 11). Nos catalyseurs à base de phosphines isopropyliées (**13b** et **14b**) sont très rapides (t.o.f. $> 40 \text{ h}^{-1}$) en plus de conserver une excellente régiosélectivité ($> 90\%$ d'aldéhyde i). On peut constater que nos catalyseurs surpassent généralement, en performances, les catalyseurs trouvés dans la littérature.

Tableau 10. Résultats de réactions catalytiques^a d'hydroformylation de l'acétate de vinyle obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c

Catalyseur	Ratio n/i d'aldéhydes $\pm 0,001$	t.o.f (h^{-1})	Conversion après 72h (%)
13a $[5,17-(\text{Me}_2\text{P})_2\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$	0,047	5,4	35,2
14a $[5,11-(\text{Me}_2\text{P})_2\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$	0,052	6,5	34,0
13b $[5,17-(i\text{-Pr}_2\text{P})_2\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$	0,093	49,1	>99
14b $[5,11-(i\text{-Pr}_2\text{P})_2\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$	0,074	41,2	>99
13c $[5,17-(\text{Ph}_2\text{P})_2-11,23\text{-Br}_2\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$	0,051	64,7	95,0
14c $[5,11-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Rh}(\text{COD})]_2^{2+}$	0,092	7,6	55,8

^aConditions : P = 70 atm, CO/H₂ = 1, T = 50°C, [alcène] = 0,1M, [Rh] = 10⁻⁴M.

Tableau 11. Comparaison avec la littérature des ratios *n/i* d'aldéhydes obtenus lors de l'hydroformylation de l'acétate de vinyle (CO/H₂ = 1).

Catalyseurs	P (atm)	T (°C)	Solvant	Conver- sion (%)	Ratio <i>n/i</i>	t.o.f (h ⁻¹)	Référence
Pydiphos / Rh(CO) ₂ (acac)	90	30	Benzène	90	0,042	45	(86)
(<i>R</i>)-BINAP / [Rh(CO) ₂ Cl ₂]	70	80	-	6 / 40h	0,100	-	(87)
(<i>S,R</i>)-BINAPHOS / Rh(CO) ₂ (acac)	100	60	Benzène	16	0,149	26,7	(88)
(<i>S,R</i>)-BIPHEMPOS / Rh(CO) ₂ (acac)	100	60	Benzène	65 / 40h	0,176	-	(87)

Enfin, nous avons étudié les performances catalytiques de composés vinyliques plus encombrés comme le benzoate de vinyle et le *p-tert*-butylbenzoate de vinyle (tableau 12 et 13, respectivement). Le *p-tert*-butylbenzoate de vinyle a été étudié afin de déterminer l'influence d'un gros groupement encombrant sur un bout de la molécule afin de le comparer au benzoate de vinyle qui est plutôt planaire et peu encombré. Il sera donc possible de déterminer si cet encombrement stérique de la molécule nuit à ses interactions avec les complexes de calix[4]arène, par exemple si la molécule entre dans la cavité du calix[4]arène.

On peut tout de suite remarquer la très haute régiosélectivité de tous nos catalyseurs envers l'aldéhyde interne (99,2 à 99,9%) pour ces substrats. Les vitesses de réaction sont, pour les catalyseurs 13a et 14a, plutôt lentes (3 à 14 h⁻¹), mais celles des catalyseurs à base de phosphines isopropylées et phénylées sont très rapides (63 à 94 h⁻¹). Il n'est pas possible dans ce cas-ci d'effectuer une comparaison avec d'autres catalyseurs de la littérature puisque nous n'avons pu trouver d'autres systèmes utilisant ces substrats en particulier.

Tableau 12. Résultats de réactions catalytiques^a d'hydroformylation du benzoate de vinyle obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c

Catalyseur	Ratio <i>n/i</i> d'aldéhydes ± 0,001	t.o.f (h ⁻¹)	Conversion après 72h (%)
13a [5,17-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,006	13,8	82,2
14a [5,11-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,005	7,6	53,8
13b [5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,006	64,5	>99
14b [5,11-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,003	62,7	>99
13c [5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,008	65,7	>99
14c [5,11-(Ph ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,005	32,7	>99

^aConditions : P = 70 atm, CO/H₂ = 1, T = 50°C, [alcène] = 0,1M, [Rh] = 10⁻⁴M.

Tableau 13. Résultats de réactions catalytiques^a d'hydroformylation du 4-*t*-butylbenzoate de vinyle obtenus à l'aide des catalyseurs 13a,b,c et 14a,b,c

Catalyseur	Ratio <i>n/i</i> d'aldéhydes ± 0,001	t.o.f (h ⁻¹)	Conversion après 72h (%)
13a [5,17-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,001	3,0	21,8
14a [5,11-(Me ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,005	13,9	72,5
13b [5,17-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,005	67,1	>99
14b [5,11-(<i>i</i> -Pr ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,003	77,5	>99
13c [5,17-(Ph ₂ P) ₂ -11,23-Br ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,004	93,7	>99
14c [5,11-(Ph ₂ P) ₂ Rh(COD)] ₂ ²⁺	0,002	56,8	>99

^aConditions : P = 70 atm, CO/H₂ = 1, T = 50°C, [alcène] = 0,1M, [Rh] = 10⁻⁴M.

Ces études catalytiques nous permettent de remarquer quelques tendances générales sur les propriétés de nos précatalyseurs. Premièrement, la régiosélectivité étant, à tous coups, identique entre les deux types de catalyseurs (5,17- et 5,11-diphosphinés), on peut conclure que la cavité hydrophobe du calix[4]arène ne participe pas à la sélectivité de la réaction

d'hydroformylation afin de favoriser un aldéhyde plutôt qu'un autre. Par contre, l'environnement moins encombré autour des complexes de type 5,11-diphosphinés semble augmenter la vitesse de réaction pour l'hydroformylation du 1-hexène. Les vitesses de réactions sont doublées pour les catalyseurs de type 14 sur ce substrat. Cette augmentation pourrait être expliquée par une meilleure accessibilité du centre métallique pour ce petit substrat.

De manière générale, les catalyseurs à base de phosphines isopropylées forment des catalyseurs plus efficaces offrant des vitesses élevées tout en conservant une haute régiosélectivité. Ces phosphines possèdent probablement des propriétés stéréoélectroniques plus favorables que les phosphines méthylées et phénylées. L'ordre de réactivité observée est $i\text{-Pr} \geq \text{Ph} > \text{Me}$. On peut remarquer que ceci correspond à la même séquence que celle des angles de cônes présentés dans le tableau 5. La différence entre les ligands phénylés et les ligands isopropylés est faible (10°), ce qui peut expliquer que parfois ces ligands ont presque la même réactivité ou que les ligands phénylés soient, à l'occasion, plus performants. Dans le cas de l'hydroformylation du 1-hexène, le complexe phénylé est le plus efficace puisque des ligands pauvres en électrons favorisent généralement la réaction avec les 1-alcènes (60, 61). De manière générale, on peut constater que les ligands ayant des angles de cônes plus élevés forment des complexes plus réactifs face à l'hydroformylation. Ces ligands permettent probablement une élimination réductrice plus rapide de l'espèce acylée (pour former l'aldéhyde) à cause des répulsions stériques importantes dans le complexe (schéma 8).

Les facteurs électroniques semblent moins affecter les réactions catalytiques effectuées dans ce travail. En effet, les complexes de phosphines phénylées, pourtant deux fois plus pauvres que les complexes de phosphines isopropylées ($\chi = 7,50$ et $\chi = 13,25$, respectivement), présentent généralement les mêmes réactivités. Les complexes de phosphines méthylées qui ont un paramètre électronique intermédiaire ($\chi = 10,60$) et un angle de cône très petit montrent les plus faibles activités catalytiques. Donc, l'angle de

cône semble prédominer sur le facteur électronique en ce qui a trait aux performances catalytiques.

Pour les substrats vinyliques, on peut constater que nos complexes forment d'excellents catalyseurs régiosélectifs en plus d'être rapides. Pour les substrats vinyliques, nous avons obtenu d'excellents résultats où nos catalyseurs se classent parmi les meilleurs de la littérature. La régiosélectivité est moyenne si l'hexène est utilisée comme substrat, par contre la vitesse de catalyse est élevée.

Il est également très important de rappeler que nous avons synthétisé des complexes ayant un environnement unique autour de leur centre métallique. Comme nous l'avons vu à la section 2.4, la coordination apicale-apicale de nos ligands diphosphinés sur le centre métallique peut être envisagée et doit passer par une mécanistique différente de celle établie dans le passé (apical-équatoriale, équatoriale-équatoriale) (61, 62). Cette coordination unique semble très efficace pour former des systèmes catalytiques performants pour l'hydroformylation d'oléfines vinyliques.

Finalement, nous proposons un cycle catalytique pour la réaction catalytique d'hydroformylation d'oléfines terminales à l'aide de nos complexes dimériques au schéma 19. Le cycle présente un complexe de type 5,17-diphosphiné à titre d'exemple. Il est à noter qu'il ne s'agit que d'une proposition et qu'une étude plus approfondie des intermédiaires et des mécanismes devra être effectuée dans le futur. On peut voir que nos complexes dimériques précatalyseurs de types $\text{Rh}(\text{COD})^+$ de coordination *cis* se transforment préalablement dans les premiers moments de la réaction pour former l'espèce active dimérique de type $\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ de coordination *trans*. Cette espèce entre alors en fonction dans le cycle catalytique en conservant sa coordination apicale-apicale sur la bipyramide trigonale formée par le complexe- σ avec l'alcène. Il est fort possible, à cause de l'encombrement autour du centre métallique, que la coordination *aa* ne puisse pas être conservée et soit en équilibre avec d'autre forme de coordination. Puisqu'il n'y a pas

d'évidence de coopérativité pendant laquelle les interactions entre deux centres métalliques surviendraient sur un même substrat, comme pour le complexe bimétallique proposé par le groupe de Stanley (54), les deux atomes de rhodium travaillent probablement indépendamment l'un de l'autre.

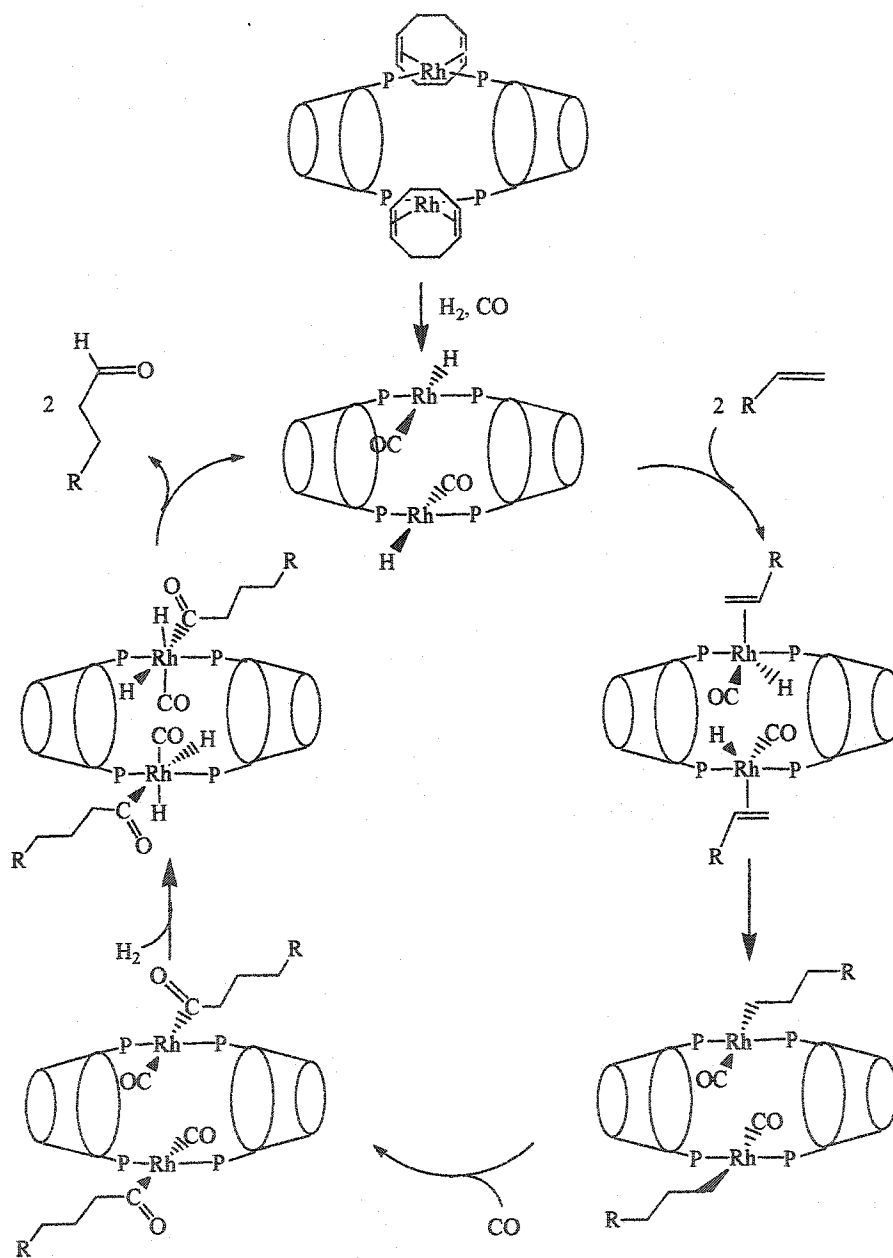


Schéma 19. Cycle catalytique proposé pour la réaction catalytique d'hydroformylation d'oléfines terminales.

CONCLUSION

La synthèse de nouveaux ligands à base de calix[4]arène et de phosphines alkylées a été effectuée. Ces diphosphines riches en électrons fonctionnalisent le calix[4]arène en position 5,17- et 5,11. Les nouveaux ligands ainsi synthétisés sont : le 5,17-bis(diméthylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (7a), le 5,17-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (7b), le 5,11-bis(diméthylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (12a) et le 5,11-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (12b). Ces ligands sont tous très sensibles à l'oxygène. Une nouvelle stratégie de synthèse a été développée en deux étapes à partir des dérivés dibromés correspondant 5 et 10 procédant par une lithiation suivie d'une phosphination avec les réactifs R₂PCl désirés. Une oxydation avec le peroxyde d'hydrogène est alors effectuée *in situ* pour faciliter la purification des phosphines. La deuxième étape consiste en une réduction des oxydes de phosphines par le phénylsilane dans un rendement quantitatif. Les structures de l'oxyde de phosphine méthylée 6a et du ligand isopropylylé 7b ont été déterminées par la technique de diffraction des rayons-X.

Des complexes de rhodium (I), l'hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,17-bis(diméthylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (13a), l'hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,17-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (13b), l'hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,17-bis(diphénylphosphino)-11,23-dibromo-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (13c), l'hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,11-bis(diméthylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)]bis(1,5-cyclooctadiène) dirhodium(I) (14a). l'hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,11-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (14b) et l'hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,11-bis(diphénylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (14c) ont été synthétisés. La caractérisation de ces complexes

dimériques a été effectuée par RMN, spectres de masse FAB et MALDI-TOF ainsi que par mesure de temps de relaxation (T_1) en RMN ^{31}P . Ces complexes se présentent tous sous une forme dimérique.

Peu de différences entre les résultats catalytiques d'hydroformylation ont été observées entre les deux types de catalyseurs 5,17- et 5,11-diphosphinés, sauf pour le 1-hexène où les catalyseurs de type 5,11- sont deux fois plus rapides. La régiosélectivité de nos catalyseurs est moyenne dans le cas du 1-hexène. Nos catalyseurs se classent cependant parmi les plus régiosélectifs et les plus rapides de la littérature pour l'hydroformylation de substrats vinyliques tels que le styrène et l'acétate de vinyle. Les complexes phosphinés ($i\text{-Pr} \geq \text{Ph} > \text{Me}$) ayant des angles de cône élevé sont plus performants. Les conditions de réactions devront être optimisées pour connaître les conditions d'activités maximales pour chaque système catalytique.

L'étude de complexes ressemblant aux espèces actives (de type $\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$) 15, 16 et 17 du cycle catalytique a été effectuée. La nature dimérique des complexes a été mise en évidence par mesure de temps de relaxation (T_1) en RMN ^{31}P et spectre de masse MALDI-TOF. Il serait également intéressant de mettre l'accent sur la synthèse de ce type de complexes s'apparentant aux espèces actives du cycle catalytique afin de mieux connaître leur structure ainsi que leur type d'interactions avec les substrats oléfiniques. D'autres réactions catalytiques comme la photocarbonylation et l'activation de liaisons C-H pourraient être envisagées dans le futur avec ce genre de complexes.

CHAPITRE 3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Informations générales

Les solvants ont été distillés avant utilisation selon des méthodes établies (89). Toutes les réactions comportant des réactifs sensibles à l'humidité ou à l'oxygène ont été réalisées à l'aide de techniques de ballons schlenk, de rampes à vide et dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les chromatographies sur colonne ont été réalisées avec du gel de silice 2300-400 mesh (60 Å) de la compagnie Silicycle. L'acquisition de tous les spectres RMN et mesures de temps de relaxation (T_1) a été réalisée sur un spectromètre Bruker AC-300 avec une vitesse de rotation du tube RMN de 20Hz (^1H 300,13 MHz, ^{13}C 75,468 MHz, ^{31}P 121,497 MHz) en utilisant le solvant comme standard interne pour le déplacement chimique, excepté pour le RMN ^{31}P où le déplacement chimique est donné par rapport au D_3PO_4 85% dans le D_2O . Tous les spectres RMN ^{31}P et ^{13}C sont découplés en proton. Tous les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont données respectivement en ppm et en Hz. Le faible nombre de pics sur les spectres RMN ^{13}C est dû à l'isochronisme. Les spectres infrarouges ont été mesurés à l'état solide sur un spectromètre FT-IR Perkin Elmer 1600 series. Les spectres UV-vis ont été effectués sur un spectrophotomètre « diode array » Hewlett Packard modèle 8452A. Les spectres de masse par ionisation électronique ont été obtenus sur un spectromètre de masse VG Instruments ZAB-IF avec un potentiel d'ionisation de 70 eV à l'Université de Sherbrooke tandis que ceux par ionisation par bombardement atomique rapide (FAB) ont été réalisés au laboratoire régional de spectrométrie de masse à l'Université de Montréal. Les spectres de masse MALDI-TOF ont été obtenus sur un spectromètre Bruker proflex III en mode linéaire avec un laser à l'azote (337 nm) dans le laboratoire du professeur Guilard à l'Université de Bourgogne à Dijon (France). Dans ce dernier cas, la matrice utilisée était le dithranol (1,8-dihydroxy-9[10H]-anthracénone). Les analyses élémentaires ont été mesurées à l'Université de Montréal.

Les réactions catalytiques d'hydroformylation d'oléfines terminales ont été effectuées dans une enceinte métallique de la compagnie Parr Instrument (modèle 4001) munie d'une valve permettant la collecte d'aliqots (maximum 2000 psi, volume mort de l'enceinte métallique de 62 mL) et d'un manomètre. Les mesures en chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées avec un chromatogramme d'Hewlett Packard 5890 series II (colonne DB-5MS, diamètre interne 0,2 mm) relié à un détecteur de masse sélectif HP 5971 series. Un débit d'hélium de 0,9 mL/min a été utilisé. Un volume de solution de 1 µL a été injecté. La température de la colonne a été fixée à 60°C pendant 3 min et a monté progressivement à un taux de 10°C/min pendant 19 min pour atteindre la température de 250°C qui a été maintenue pendant 2 min pour une durée totale de 24 min. L'acquisition a été débutée après 3 minutes pour éviter la détérioration du filament par le solvant. Le méthylcyclohexane a été utilisé comme standard interne ($t_r = 3,27$ min). Les temps de rétention des aldéhydes formés sont donnés au tableau 13.

Tableau 13. Temps de rétention des oléfines utilisées et des aldéhydes formés lors de la réaction catalytique d'hydroformylation

Produits	Temps de rétention (min)
1-heptanal	6,40
2-méthylhexanal	5,62
styrène	6,29
3-phénylpropanal	11,09
2-phénylpropanal	10,12
3-acétoxypropanal	6,18
2-acétoxypropanal	4,39
benzoate de vinyle	10,62
benzoate de 3-propanal	13,85
benzoate de 2-propanal	14,83
4-tert-butylbenzoate de vinyle	15,60

4-tert-butylbenzoate de 3-propanal	18,17
4-tert-butylbenzoate de 2-propanal	18,94

3.2 Produits chimiques

Les produits chimiques suivants ont été obtenus commercialement: acétate d'éthyle (ACP), acétate de vinyle (Aldrich), acétone (ACP), argon (Praxair), azote (Praxair), benzoate de vinyle (Aldrich), *t*-Butylbenzoate de vinyle (Aldrich), *n*-butyllithium (Aldrich), *tert*-butyllithium (Aldrich), chlorodiisopropylphosphine (Aldrich), chlorodiméthylphosphine (Aldrich), chloroforme (Anachemia), chlorure de thallium (Aldrich), CO (Praxair), COD (Aldrich), dichlorométhane (ACP), éthanol (Les alcools de commerce inc.), hexanes (ACP), 1-hexène (Aldrich), hydrogène (Praxair), méthylcyclohexane (BDH), peroxyde d'hydrogène (Fisher), phénylsilane (Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Pressure Chem. Co.), styrène (Aldrich), THF (Anachemia), toluène (Anachemia).

3.3 Synthèses

Les composés **2** (90), **5** (74), **10** (74), **7c** (74), **12c** (74), **15** (74), **16** (74) et $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (91) ont été préparés selon des procédures de la littérature.

Oxyde de 5,17-bis(diméthylphosphine)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (6a) (Cône) Une solution de **5** (100 mg, 0,13 mmol) dans 5 mL de THF sec à -78°C a été traitée avec une solution de 0,18 mL (0,30 mmol) de *n*-BuLi 1,6M dans l'hexane. La solution a été agitée pendant 1 h à -78°C , puis) du Me_2PCL (0,1 mL, 0,65 mmol) a été ajouté. La solution a été agitée pendant 20 h additionnelles. Durant cette période, la température a été ramenée lentement jusqu'à la température ambiante. Alors, une solution (30% dans l'eau) de peroxyde d'hydrogène (0,1 mL, 0,88 mmol) a été ajouté et l'agitation a

été conservée pendant 1h. Le solvant a ensuite été évaporé et le solide huileux jaune a été purifié par chromatographie sur colonne en utilisant un mélange d'éthanol et de chloroforme (10 : 90) comme éluant ($R_f = 0,25$). Un solide blanc a été obtenu dans un rendement de 20% (20,1 mg). $T_f = 280^\circ\text{C}$; IR $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206 \text{ cm}^{-1}$; RMN ^1H (CDCl_3) 7,42 (d, 4H, $J=11,6$, Ph), 6,23 (t, 2H, $J=7,5$, Ph), 6,07 (d, 4H, $J=7,6$, Ph), 4,45 (d, 4H, $J=13,4$, CH_2), 4,05 (t, 4H, $J=6,6$, OCH_2), 3,68 (t, 4H, $J=6,8$, OCH_2), 3,20 (d, 4H, $J=13,5$, CH_2), 1,90 (m, 8H, CH_2CH_3), 1,76 (d, 12H, $J=12,9$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 1,08 (t, 6H, $J=7,4$, CH_2CH_3), 0,89 (t, 6H, $J=7,4$, CH_2CH_3); RMN ^{13}C (CDCl_3) 160,92, 155,29, 137,29, 137,11, 132,78, 130,12, 129,99, 127,77, 122,48, 76,99, 76,81, 30,93, 23,39, 23,11, 18,38, 17,42, 10,67, 9,85; RMN ^{31}P (CDCl_3) 38,37 (s); MS (FAB) 745 (M^+). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{P}_2$: C, 70,95; H, 7,79. Trouvée: C, 69,84; H, 8,09.

Oxyde de 5,17-bis(diisopropylphosphine)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (6b) (Cône) Une solution de 5 (100 mg, 0,13 mmol) dans 5 mL de THF sec à -78°C a été traitée avec une solution de *n*-BuLi 1,6M dans l'hexane (0,19 mL, 0,30 mmol). La solution a été agitée pendant 1h à -78°C , après quoi du *i*-Pr $_2$ PCl (0,1 mL, 0,65 mmol) a été ajouté. La solution a été agitée pendant 24 h pendant lesquelles la température a été laissée revenir lentement jusqu'à la température ambiante. Le solide blanc qui a précipité a été filtré et a été lavé trois fois avec du THF. Un solide blanc pur a été obtenu dans un rendement : 55% (62,9 mg); $T_f = 222\text{-}225^\circ\text{C}$; IR $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206 \text{ cm}^{-1}$; RMN ^1H (CD_2Cl_2) 7,66 (d, 4H, $J=12,0$, Ph), 6,20 (t, 2H, $J=7,6$, Ph), 5,96 (d, 4H, $J=7,6$, Ph), 4,49 (d, 4H, $J=13,6$, CH_2), 4,18 (t, 4H, $J=8,1$, OCH_2), 3,65 (t, 4H, $J=6,7$, OCH_2), 3,31 (d, 4H, 13,7, CH_2), 3,05 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,90 (m, 8H, CH_2CH_3), 1,53 (d, 6H, $J=7,0$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,47 (d, 6H, $J=7,0$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,40 (d, 6H, $J=7,1$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,34 (d, 6H, $J=7,1$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,08 (t, 6H, $J=7,2$, CH_2CH_3), 0,89 (t, 6H, $J=7,4$, CH_2CH_3); RMN ^{13}C (CDCl_3) 163,94, 155,08, 139,54, 139,37, 134,81, 134,70, 131,77, 127,35, 122,46, 77,28, 77,00, 30,67, 23,39, 23,17, 20,97, 20,39, 17,32, 16,44, 10,75, 9,64; RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) 29,57 (s); MS (FAB) 857 (M^+). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{52}\text{H}_{74}\text{O}_6\text{P}_2$: C, 72,88; H, 8,64. Trouvée : C, 72,74; H, 8,73.

5,17-bis(diméthylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (7a) (Cône) le composé **6a** (40 mg, 0,054 mmol) a été dissous dans 5 mL de toluène maintenu sous atmosphère inerte. La solution a été portée à reflux puis du phénylsilane (0,2 mL, 1,62 mmol) a été ajouté. La solution a été agitée à reflux pendant encore 16 h. La solution a alors été refroidie jusqu'à température ambiante et le solvant a été évaporé et le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne sous atmosphère inerte en utilisant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane (5 : 95) comme éluant ($R_f = 0,38$). Un solide blanc a été obtenu dans un rendement quantitatif (38,2 mg). Ce composé est sensible à l'oxygène. $T_f = 204-206^\circ\text{C}$; RMN ^1H (CD_2Cl_2) 7,06 (d, 4H, $J=7,4$, Ph), 6,26 (m, 6H, Ph), 4,43 (d, 4H, $J=13,2$, CH_2), 3,97 (t, 4H, $J=8,0$, OCH_2), 3,71 (t, 4H, $J=7,0$, OCH_2), 3,15 (d, 4H, $J=13,3$, CH_2), 1,92 (d de sext, 8H, $J_d=7,5$, $J_{\text{sext}}=7,2$, CH_2CH_3), 1,24 (d, 12H, $J=2,7$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 1,06 (t, 6H, $J=7,4$, CH_2CH_3), 0,92 (t, 6H, $J=7,5$, CH_2CH_3); RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) 159,71, 157,49, 138,30, 138,21, 135,49, 135,08, 132,94, 132,70, 129,43, 123,77, 78,87, 78,53, 32,78, 25,31, 25,00, 16,75, 16,58, 12,38, 11,62, 2,64; RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) $-44,50$ (s); MS (EI) 712 (M^+).

5,17-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (7b) (Cône) Ce composé a été préparé selon la même procédure que **7a** en utilisant **6b** (40 mg, 0,047 mmol) comme produit de départ. Un solide blanc a été obtenu dans un rendement quantitatif (39,3 mg). Ce composé est sensible à l'oxygène. $T_f = 135-136^\circ\text{C}$; RMN ^1H (CD_2Cl_2) 7,21 (d, 4H, $J=6,7$, Ph), 6,14 (t, 2H, $J=7,5$, Ph), 6,04 (d, 4H, $J=7,4$, Ph), 4,44 (d, 4H, $J=13,3$, CH_2), 4,04 (t, 4H, $J=8,3$, OCH_2), 3,65 (t, 4H, $J=6,7$, OCH_2), 3,14 (d, 4H, 13,4, CH_2), 2,12 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,91 (m, 8H, CH_2CH_3), 1,11 (dd, 12H, $J_{\text{dd}}=11,3$, $J_d=7,0$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,10 (t, 6H, $J=7,5$, CH_2CH_3), 0,98 (dd, 12H, $J_{\text{dd}}=11,2$, $J_d=6,8$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0,89 (t, 6H, $J=7,5$, CH_2CH_3); RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) 159,32, 155,57, 137,05, 136,95, 135,72, 135,46, 133,56, 127,62, 122,32, 77,41, 76,85, 31,28, 23,96, 23,77, 23,57, 20,48, 20,23, 19,24, 19,13, 11,10, 10,00; RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) 12,95 (s); MS (EI) 825 (M^+).

Oxyde de 5,11-bis(diméthylphosphine)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (11a) (Cône). Une solution de **10** (100 mg, 0,13 mmol) dans 5 mL de THF sec à -78°C a été

traitée avec une solution de *t*-BuLi 1.7M dans l'hexane (0,18 mL, 0.30 mmol). La solution a été agitée pendant 1 h à -78°C , puis du Me_2PCl (0,1 mL, 0,65 mmol) a été ajouté. La solution a été agitée pour 20 h pendant lesquelles la température a été laissée revenir lentement jusqu'à la température ambiante. Ensuite, une solution (30% dans l'eau) de peroxyde d'hydrogène (0,1 mL, 0,88 mmol) a été ajouté et la solution a été agitée 1 h. Le solvant a alors été évaporé et le solide brute jaune a été purifié par chromatographie sur colonne en utilisant un mélange d'éthanol et de chloroforme (15 : 90) comme éluant ($R_f = 0,21$). Un solide blanc a été obtenu dans un rendement: 25% (25,1 mg). $T_f = 110-112^{\circ}\text{C}$; IR $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206 \text{ cm}^{-1}$; RMN ^1H (CDCl_3) 7,02 (d, 2H, $J=11,8$, Ph), 6,95 (d, 2H, $J=11,8$, Ph), 6,67-6,53 (m, 6H, Ph), 4,50 (d, 1H, $J=13,5$, CH_2), 4,46 (d, 2H, $J=13,1$, CH_2), 4,41 (d, 1H, $J=12,8$, CH_2), 3,96-3,76 (m, 8H, OCH_2), 3,24 (d, 1H, $J=10,4$, CH_2), 3,20 (d, 2H, $J=13,7$, CH_2), 3,15 (d, 1H, $J=14,2$, CH_2), 1,92 (sext, 8H, $J=7,5$, CH_2CH_3), 1,52 (d, 6H, $J=3,5$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 1,47 (d, 6H, $J=3,5$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 0,99 (m, 12H, CH_2CH_3); RMN ^{13}C (CDCl_3) 159,32, 156,42, 136,04, 135,93, 135,11, 134,28, 129,98, 129,89, 129,25, 129,14, 128,31, 128,02, 122,48, 77,11, 77,00, 30,91, 23,16, 18,57, 17,47, 10,09; RMN ^{31}P (CDCl_3) 35,40 (s); MS (FAB) 745 (M^+). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{P}_2$: C, 70,95; H, 7,79. Trouvée : C, 70,96; H, 7,84.

Oxyde de 5,11-bis(diisopropylphosphine)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (11b) (Cône) Ce composé a été préparé selon la même procédure que celle utilisée pour 11a en utilisant 10 (100 mg, 0,13 mmol) comme produit de départ. Un solide blanc a été obtenu. Rendement: 45% (46,0 mg). $T_f = 106-108^{\circ}\text{C}$; IR $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206 \text{ cm}^{-1}$; RMN ^1H (CDCl_3) 7,08 (d, 2H, $J=9,6$, Ph), 7,01 (d, 2H, $J=5,4$, Ph), 6,70 (br m, 4H, Ph), 6,55 (t, 2H, $J=7,4$, Ph), 4,50 (d, 1H, $J=12,9$, CH_2), 4,48 (d, 2H, $J=12,8$, CH_2), 4,44 (d, 1H, $J=12,7$, CH_2), 3,87 (m, 8H, OCH_2), 3,25 (d, 1H, $J=13,1$, CH_2), 3,25 (d, 2H, $J=13,0$, CH_2), 3,16 (d, 1H, $J=12,8$, CH_2), 2,11 (sept, 4H, $J=7,4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,98 (sext, 8H, $J=7,5$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,04-0,73 (m, 36H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); RMN ^{13}C (CDCl_3) 158,86, 155,93, 135,17, 134,70, 134,46, 134,11, 132,30, 131,30, 128,31, 127,92, 122,67, 77,35, 76,50, 30,85, 30,73, 25,15, 24,25, 23,16, 23,05, 15,91, 15,73, 14,71, 10,12; RMN ^{31}P (CD_2Cl_2)

52,40 (s); MS (FAB) 857 (M^+). Analyse élémentaire calculée pour $C_{52}H_{74}O_6P_2$: C, 72,88; H, 8,64. Trouvée: C, 72,77; H, 8,71.

5,11-bis(diméthylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (12a) (Cône).
Le composé 11a (40 mg, 0,05 mmol) a été dissous dans 5 mL de toluène sous atmosphère inerte. La solution a été portée à reflux et du phénylsilane (0,2 mL, 1,62 mmol) a été ajouté à celle-ci. La solution a été laissée à reflux et agitée pendant 24 h. Elle a ensuite été refroidie jusqu'à température ambiante et le solvant a été évaporé. Le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne sous atmosphère inerte en utilisant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane (5 : 95) comme éluant ($R_f = 0,37$). Un solide blanc a été obtenu dans un rendement quantitatif (38,2 mg). Ce composé est sensible à l'oxygène. $T_f = 133-134^\circ\text{C}$; RMN ^1H (CD_2Cl_2) 6,72 (d, 4H, $J=7,4$, Ph), 6,64-6,53 (m, 6H, Ph), 4,44 (d, 1H, $J=13,2$, CH_2), 4,43 (d, 3H, $J=13,2$, CH_2), 3,85 (t, 4H, $J=7,2$, OCH_2), 3,83 (t, 4H, $J=6,9$, OCH_2), 3,17 (d, 1H, $J=13,2$, CH_2), 3,14 (d, 3H, $J=13,3$, CH_2), 1,94 (sext, 8H, $J=7,5$, CH_2CH_3), 1,07-0,97 (m, 24H); RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) 157,23, 156,84, 135,31, 135,23, 131,44, 131,15, 130,72, 130,51, 128,47, 128,40, 122,36, 77,21, 31,15, 23,67, 23,61, 10,48; RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) -44,51 (s); MS (EI) 712 (M^+).

5,11-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène (12b) (Cône)
La réaction de réduction a été effectuée selon la même procédure que celle utilisée pour 12a en utilisant 11b (40 mg, 0,05 mmol) comme produit de départ. Un solide blanc huileux a été obtenu dans un rendement quantitatif (39,0 mg). Ce composé est sensible à l'oxygène; RMN ^1H (CD_2Cl_2) 6,84 (t, 2H, $J=5,2$, Ph), 6,69 (d, 4H, $J=7,4$, Ph), 6,56 (d, 4H, $J=7,4$, Ph), 4,46 (d, 4H, $J=12,9$, CH_2), 3,88 (dt, 8H, $J_d=7,6$, $J_t=8,0$, OCH_2), 3,16 (dd, 4H, $J=12,9$, $J=12,8$, CH_2), 2,00 (m, 8H, CH_2CH_3), 1,97 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,01 (dt, 6H, $J_d=2,5$, $J_t=7,4$, CH_2CH_3), 0,89 (dd, 24H, $J_d=14,9$, $J_d=7,1$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0,69 (dt, 6H, $J_d=3,6$, $J_t=7,4$, CH_2CH_3); RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) 157,32, 156,59, 135,32, 135,09, 134,87, 134,63, 131,31, 128,57, 122,85, 77,48, 77,35, 31,23, 31,11, 23,68, 22,88, 22,76, 20,09, 19,84, 19,05, 18,82, 10,49; RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) 12,67 (s); MS (EI) 825 (M^+).

Hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,17-bis(diméthylphosphino))-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (13a). Une solution de TlPF₆ (18,7 mg, 53,4 μ mol) et de Rh₂(COD)₂Cl₂ (12,0 mg, 24,3 μ mol) dans 8mL de THF sec a été agitée pendant 1 h à température ambiante. Puis, une solution du composé 7a (34,6 mg, 48,5 μ mol) dans du THF a été lentement ajoutée goutte à goutte (pendant 1 h) à la solution précédente contenant le rhodium. La solution a été agitée pendant 16 h additionnelles. Ensuite, la solution a été filtrée sur cellite et le solvant a été évaporé. Un solide orange a été obtenu dans un rendement de 50% (25,5 mg). T_f > 145°C (décompose); IR ν (PF₆⁻) = 837 cm⁻¹; RMN ¹H (CD₂Cl₂) 7,22 (d, 4H, J=7,4, Ph), 7,01 (t, 2H, J=7,4, Ph), 6,03 (br m, 4H, Ph), 4,96 (br m, 4H, =CH COD), 4,45 (d, 4H, J=13,9, CH₂), 3,98 (t, 4H, J=6,1, OCH₂), 3,66 (t, 4H, J=6,6, OCH₂), 3,17 (t, 4H, J=13,9, CH₂), 2,37 (br m, 8H, CH₂ COD), 1,85 (br m, 8H, CH₂CH₃), 1,15-1,4 (br m, 12H, P(CH₃)₂), 1,11 (t, 6H, J=7,4, CH₂CH₃), 0,86 (t, 6H, J=7,5, CH₂CH₃); RMN ³¹P (CD₂Cl₂) -6,71 (d, Pcalix, J_{P-Rh}=144,0), -141,13 (sept, PF₆⁻, J_{P-F}=710,4); MS (MALDI-TOF) 815 (100%, (CalixP₂)Rh), 923 (30%, (CalixP₂)Rh(COD)), 1560 (5%, (CalixP(O)P)₂Rh), 1771 (10%, (CalixP₂)Rh₂PF₆); Analyse élémentaire calculée pour C₁₀₄H₁₄₀O₈F₁₂P₆Rh₂: C, 58,43; H, 6,60. Trouvée: C, 58,35; H, 6,59.

Hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,17-bis(diisopropylphosphino))-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (13b) Ce composé a été préparé en suivant la même procédure que 13a en utilisant 7b (35mg, 42,5 μ mol) comme produit de départ. Un solide orange a été obtenu dans un rendement de 50% (25,1 mg). T_f >160°C (décompose); IR ν (PF₆⁻) = 838 cm⁻¹; RMN ¹H (acétone-d₆) 7,39 (d, 4H, J=7,9, Ph), 6,09 (s, 6H, Ph), 5,25 (br m, 4H, =CH COD), 4,48 (d, 4H, J=13,4, CH₂), 4,12 (t, 4H, J=8,1, OCH₂), 3,67 (t, 4H, J=6,6, OCH₂), 3,49 (br m, 4H, CH₂ COD), 3,29 (d, 4H, J=13,4, CH₂), 2,79 (sept, 4H, J=9,0, PCH(CH₃)₂), 2,37 (br m, 4H, CH₂ COD), 2,04-1,82 (m, 8H, CH₂CH₃), 1,51 (d, 6H, J=7,1, PCH(CH₃)₂), 1,46 (d, 6H, J=7,1, PCH(CH₃)₂), 1,31 (d, 6H, J=6,9, PCH(CH₃)₂), 1,26 (d, 6H, J=6,9, PCH(CH₃)₂), 1,13 (t, 6H, J=7,4, CH₂CH₃), 0,91 (t, 6H, J=7,4, CH₂CH₃); RMN ³¹P (acétone-d₆) 43,98 (d, Pcalix, J_{P-Rh}=149,2), -137,65 (sept,

PF₆⁻, J_{P-F}=704,4); MS (MALDI-TOF) 927 (100%, (CalixP₂)Rh), 1069 (15%, (CalixP₂)Rh(COD)), 1175 (5%, (CalixP₂)Rh₂PF₆), 1281 (15%, (CalixP₂)Rh₂(COD)PF₆); Analyse élémentaire calculée pour C₁₂₀H₁₇₂O₈F₁₂P₆Rh₂: C, 60,90; H, 7,50. Trouvée : C, 60,49; H, 7,53.

Hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,17-bis(diphénylphosphino))-11,23-dibromo-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)]

(13c). Ce composé a été préparé en suivant la même procédure que 13a en utilisant 7c (50 mg, 44,7 μ mol) comme produit de départ. Un solide orange a été obtenu dans un rendement de 52% (34,2 mg). T_f > 160°C (décompose); IR ν (cm⁻¹) 837 (PF₆⁻); RMN ¹H (acétone-d₆) 7,4-7,9 (m, 22H, Ph), 7,36 (d, 4H, J=12,0, Ph), 6,61 (s, 4H, PhBr), 4,48 (d, 4H, J=13,5, CH₂), 4,0-4,25 (br m, 2H), 4,06 (t, 2H, J=7,5, OCH₂), 3,83 (t, 2H, J=7,0, OCH₂), 3,5-3,7 (br m, 2H), 3,30 (d, 4H, J=13,5, CH₂), 2,4-2,6 (br m, 2H), 1,8-2,2 (m, 8H, CH₂CH₃), 0,8-1,2 (m, 8H, CH₃); RMN ³¹P (acétone-d₆) 30,04 (d, P_{calix}, J_{P-Rh} = 145,0), -137,62 (sept, PF₆⁻, J_{P-F} = 707,7); MS (MALDI-TOF) 1221 (100%, (CalixP₂)Rh), 1324 (40%, (CalixP₂)Rh₂), 1345 (35%, (CalixP₂)ORh(COD)), 2440 (5%, (CalixP₂)₂Rh₂), 2552 (1%, (CalixP₂)₂Rh₂(COD)).

Hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,11-bis(diméthylphosphino))-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (14a). Ce composé a été préparé en suivant la même procédure que 14a en utilisant 12a (40 mg, 56,2 μ mol) comme produit de départ. Un solide orange a été obtenu. Rendement de 50% (29,8 mg). T_f > 123°C (décompose); IR ν (PF₆⁻) = 836 cm⁻¹; RMN ¹H (CD₂Cl₂) 6,20-7,40 (br m, 10H, Ph), 4,7-5,0 (br m, 4H, =CH COD), 4,3-4,6 (br m, 4H, CH₂), 3,6-4,1 (br m, 8H, OCH₂), 3,00-3,40 (br m, 4H, CH₂), 2,20-2,50 (br m, 4H), 1,70-2,10 (br m, 12H), 0,70-1,40 (br m, 24H); RMN ³¹P (CD₂Cl₂) -1,33 (d, P_{calix}, J_{P-Rh}=143,7), -141,02 (sept, PF₆⁻, J_{P-F} = 710,7); MS (MALDI-TOF) 815 (100%, (CalixP₂)Rh), 831 (70%, (CalixP(O)P)Rh) 939 (15%, (CalixP(O)P)Rh(COD)) 1560 (50%, (CalixP(O)P)₂Rh); Analyse élémentaire calculée pour C₁₀₄H₁₄₀O₈F₁₂P₆Rh₂: C, 58,43; H, 6,60. Trouvée : C, 58,27; H, 6,70.

Hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,11-bis(diisopropylphosphino))-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (14b) Ce composé a été préparé en suivant la même procédure que 14a en utilisant 12b (40 mg, 48,5 μ mol) comme produit de départ. Un solide orange a été obtenu. Rendement de 59% (28,0 mg). $T_f > 150^\circ\text{C}$ (décompose); IR $\nu(\text{PF}_6^-) = 838 \text{ cm}^{-1}$; RMN ^1H (CD_2Cl_2) 6,93 (d, 4H, $J=8,5$, Ph), 6,72 (m, 4H, Ph), 6,56 (br t, 2H, Ph), 5,21 (br m, 4H, =CH COD), 4,47 (dd, 4H, $J=12,9$, $J=12,7$, CH_2), 3,91 (m, 8H, OCH_2), 3,22 (m, 4H, CH_2), 2,33 (m, 8H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{COD}$), 1,96 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{COD}$), 0,80-1,4 (br m, 36H, $\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{PCH}(\text{CH}_3)_2$); RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) 40,04 (d, P_{calix} , $J_{\text{P-Rh}}=148,7$), -137,35 (sept, PF_6^- , $J_{\text{P-F}}=709,2$); MS (MALDI-TOF) 927 (90%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}$), 1069 (100%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}(\text{COD})$), 1175 (70%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}_2\text{PF}_6$), 1281 (70%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}_2(\text{COD})\text{PF}_6$); Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{120}\text{H}_{172}\text{O}_8\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Rh}_2$: C, 60,90; H, 7,50. Trouvée: C, 60,89; H, 7,51.

Hexafluorophosphate de *cis,cis*-bis[μ -bis(5,11-bis(diphénylphosphino))-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)(1,5-cyclooctadiène)rhodium(I)] (14c). Ce composé a été préparé en suivant la même procédure que 14a en utilisant 12c (30 mg, 31,3 μ mol) comme produit de départ. Un solide orange a été obtenu. Rendement de 54% (22,2 mg). $T_f > 170^\circ\text{C}$ (décompose); IR $\nu(\text{cm}^{-1})$ 837 (PF_6^-); RMN ^1H (acétone- d_6) 6,0-8,0 (br m, 30H, Ph), 4,2-4,7 (br m, 4H, CH_2), 4,2-4,0 (br m, 4H, OCH_2), 3,8-4,0 (br m, 4H, OCH_2), 2,9-3,5 (br m, 4H, CH_2), 2,3-2,5 (br m, 4H), 1,8-2,2 (br m, 8H, CH_2CH_3), 0,8-1,2 (br m, 8H, CH_3); RMN ^{31}P (acétone- d_6) 33,25 (d, P_{calix} , $J_{\text{P-Rh}} = 126,0$), -137,62 (sept, PF_6^- , $J_{\text{P-F}} = 707,7$); MS (MALDI-TOF) 1063 (100%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}$), 1171 (15%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}(\text{COD})$), 1311 (40%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}_2\text{PF}_6$), 1419 (90%, $(\text{CalixP}_2)\text{Rh}_2(\text{COD})\text{PF}_6$).

trans,trans-bis[μ -bis(5,17-bis(diisopropylphosphino))-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène)hydridocarbonylrhodium(I)] (17) Une solution de 13b (20 mg, 8,5 μ mol) dans l'acétone a été placée dans une enceinte à haute pression préchauffée à 50°C . L'enceinte a été purgée trois fois avec du CO puis 35 atm de CO ont été introduits suivi de 35 atm de H_2 . La solution a été agitée pendant 24 h puis refroidie à la température de la

pièce. Le précipité blanc a été filtré et lavé avec de l'acétone. Un solide blanc a été obtenu avec 90% de rendement (15 mg). $T_f > 155^\circ\text{C}$ (décompose); IR $\nu(\text{cm}^{-1})$ 1970 (CO); RMN ^1H (CD_2Cl_2) 7,41 (m, 4H, Ph), 6,02 (m, 4H, Ph), 5,80 (t, 2H, $J=7,6$, Ph), 4,43 (d, 4H, $J=13,1$, Ar- CH_2 -Ar), 4,09 (t, 4H, $J=8,1$, OCH_2), 3,62 (t, 4H, $J=6,7$, OCH_2), 3,16 (d, 4H, $J=13,3$, Ar- CH_2 -Ar), 2,94 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2,05 (sext, 4H, $J=7,7$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,87 (sext, 4H, $J=7,2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,34 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,20 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,10 (t, 6H, $J=7,4$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,93 (t, 6H, $J=7,4$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) 45,55 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 122,2$).

3.4 Procédures pour les réactions catalytiques d'hydroformylation d'alcènes terminales

Une solution de 100mL contenant les complexes de types 13a,b,c ou 14a,b,c (5 μmol de complexe dimérique), le méthylcyclohexane (296 mg, 3,0 mmol) ainsi que l'alcène (0,01 mol) dans le THF a été placée dans une enceinte à hautes pressions préalablement chauffée à 50°C . L'enceinte a été purgée 3 fois avec du CO gazeux puis le CO (35 atm = 500 psi) est admis dans l'enceinte suivis de H_2 gazeux (35 atm = 500 psi). Des échantillons ont été prélevés par une valve d'échantillonnage placée sur l'enceinte. Ces échantillons ont ensuite été analysés par GC-MS.

3.5 Données cristallographiques pour les composés 6a et 7b.

Les monocristaux ont été recouverts d'une couche d'huile Paratone-N montés sur un support de fibre de verre et gelés dans le courant d'azote froid du goniomètre. Une radiation $\text{CuK}\alpha$ monochromatée au graphite a été utilisée. Un hémisphère de données a été recueillie sur un diffractomètre Bruker AXS P4/SMART 1000 utilisant des scans ω et θ avec une largeur de scan $0,3^\circ$ et un temps d'exposition de 30 sec. Les régions de collection de données étaient $\pm h, +k, +l$ pour 6a : $-36 \leq h \leq 36, -12 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 19$, alors que pour 7b : $-13 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 21$. La distance du détecteur a été de 6 cm. Les données ont été réduites (SAINT) (92) et corrigées pour l'absorption (SADABS) (93). Les structures ont été résolues par méthodes directes et l'affinement a été effectué par la méthode des moindres carrés matricielles sur F^2 (SHELXTL) (94).

Des monocristaux du composé 6a (Oxyde de 5,17-bis(diméthylphosphine)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène) ont été obtenus par diffusion de vapeur avec un système CHCl_3 / Hexane à 298 K. Ces monocristaux appartiennent au groupe d'espace monoclinique C2/c. À 198 K, les paramètres de maille sont : $a = 31,182(2) \text{ \AA}, b = 10,1344(7) \text{ \AA}, c = 18,7505(12) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ, \beta = 99,105(2)^\circ, \gamma = 90^\circ, V = 5850,6(7) \text{ \AA}^3, Z = 4, R(F) = 0,1193$ et $wR(F^2) = 0,3778$. Un des groupements propoxy était désordonné et le facteur d'occupation a été déterminé en utilisant un modèle isotopique utilisant 0,6 (C(15) et C(16)) et 0,4 (C(15A) et C(16A)) et fixé dans les cycles d'affinement subséquents. Une molécule de solvant CHCl_3 était désordonnée et n'a pas pu être correctement raffinée.

Des monocristaux du composé 7b (5,17-bis(diisopropylphosphino)-25,26,27,28-tétra-*n*-propoxycalix[4]arène) ont été obtenus par évaporation lente d'hexanes à 298 K dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Ces monocristaux appartiennent au groupe d'espace triclinique P-1. À 198 K, les paramètres de maille sont : $a = 11,461(2) \text{ \AA}, b = 14,166(3) \text{ \AA}, c = 18,205(4) \text{ \AA}, \alpha = 99,463(3)^\circ, \beta = 102,639(3)^\circ, \gamma = 112,973(3)^\circ, V = 2550,6(9) \text{ \AA}^3, Z$

=2, $R(F) = 0,0676$, $wR(F^2) = 0,1922$. Trois des groupements propoxy étaient désordonnés et le facteur d'occupation a été déterminé selon un modèle isotopique utilisant 0,75 (C(31)), 0,25 (C(31A)), 0,65 (C(32)-C(33), C(38)-C(39)) et 0,35 (C(32A)-C(33A), C(38A)-C(39A)) et fixé dans les cycles d'affinement subséquents.

3.6 Modelage moléculaire.

Le programme de modélisation moléculaire PC-Model version 7.00 de la compagnie Serena Software a été utilisé pour effectuer des calculs de modelage moléculaire. Les calculs de modelage moléculaire permettent d'obtenir la géométrie globale des composés organométalliques. Aucune contrainte sur les distances et les angles de liaisons n'ont été appliquées pour éviter toute déviation de géométrie.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. ZINKE et E. ZIEGER, Ber. 77, 264 (1944).
2. C. D. GUTSCHE, B. DHAWAN, K. H. NO et R. MUTHUKRISHNAN, J. Am. Chem. Soc. 103, 3782 (1981).
3. a) C. D. GUTSCHE, Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K. (1989). b) J. VICENS et A. BÖRNER, Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991). c) J. VICENS, Z. ASFARI et J. M. HARROWFIELD, Calixarenes 50th anniversary: commemorative issue. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994). d) C. D. GUTSCHE, Calixarenes Revisited. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K. (1989).
4. Z. ASFARI, A. BÖRNER, J. HARROWFIELD et J. VICENS. Calixarenes 2001. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London (2001).
5. a) A. ARDUINI, R. CACIUFFO, S. GEREMIA, C. FERRERO, F. UGOZZOLI et F. ZONTONE, Supramolec. Chem. 10, 125 (1998). b) A. ARDUINI, F. F. NACHTIGALL, A. POCHINI, A. SECCHI et F. UGOZZOLI, Supramolec. Chem. 12, 273 (2000). c) E. B. BROUWER, G. D. ENRIGHT et J. A. PIPMEESTER, J. Am. Chem. Soc. 119, 5404 (1997). d) E. B. BROUWER, K. A. UDACHIN, G. D. ENRIGHT, C. I. RATCLIFFE et J. A. PIPMEESTER, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 587 (1998). e) M. G. GARDINER, G. A. KOUTSANTONIS, S. M. LAWRENCE, P. J. NICHOLS et L. RASTON, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 2035 (1996). f) L. GIANNINI, A. CASELI, E. SOLARI, C. FLORIANI, A. CHIESI-VILLA, C. RIZZOLI, N. RE et A. SGAMELLOTTI, J. Am. Chem. Soc. 119, 9198 (1997). g) F. HAJEK, E. GRAF, M. W. HOSSEINI, X. DELAIGUE, A. De CIAN et J. FISHER, Ted. Lett. 37 (9), 1401 (1996).

6. C. WIESER, C. B. DIELEMAN et D. MATT, *Coord. Chem. Rev.* 93, 165 (1997).
7. P. D. HARVEY, *Coord. Chem. Rev.* 233-234, 289 (2002).
8. I. A. BAGATIN, D. MATT, H. THONNESSEN et P. G. JONES, *Inorg. Chem.* 38, 1585 (1999).
9. M. LEJEUNE, C. JEUNESSE, D. MATT, N. KYRITSAKAS, R. WELTER et J. P. KINTZINGER, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1642 (2002).
10. C. D. GUTSCHE, M. IQBAL et D. STEWART, *J. Org. Chem.* 51, 742 (1986).
11. C. D. GUTSCHE et M. IQBAL, *Org. Synth.* 68, 137 (1989).
12. C. D. GUTSCHE, B. DHAWAN, M. LEONIS et D. STEWART, *Org. Synth.* 68, 238 (1990).
13. J. H. MUNCH et C. D. GUTSCHE, *Org. Synth.* 68, 243 (1990).
14. a) Y. NAKAMOTO et S. ISHIDA, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 3, 705 (1982). b) D. R. STEWART et C. D. GUTSCHE, *Org. Prep. Proced. Int.* 25, 137 (1993). c) VOACANSON, R. LAMARTINE, R. LANTERI, R. LONGERAY et J. Y. GAUVRIT, *New J. Chem.* 19, 825 (1995).
15. B. T. HAYES et R. F. HUNTER, *J. Applied Chem.* 8, 743 (1958).
16. K. HULTZSCH, *Ber.* 75b, 106 (1942).

17. J. W. CORNFORTH, E. D. MORGAN, K. T. POTTS et R. J. W. REES, *Tetrahedron*. 29, 3782 (1973).
18. V. BOCCHI, D. FOINA, A. POCHINI, R. UNGARO et G. D. ANDRETTI, *Tetrahedron*. 38, 373 (1982).
19. C. D. GUTSCHE, B. DHAWAN, J. A. LEVINE, K. H. NO et L. J. BAUER, *Tetrahedron*. 39, 409 (1983).
20. M. TASHIRO, G. FUKATA, S. MATAKA et K. OE, *Org. Prep. Proced. Int.* 7, 231 (1975).
21. K. H. NO et C. D. GUTSCHE, *J. Org. Chem.* 47, 2713 (1982).
22. a) L. GIANNINI, E. SOLARI, A. ZANOTTI-GEROSA, C. FLORIANI, A. CHIESI-VILLA et C. RIZZOLI, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 753 (1997). b) L. GIANNINI, E. SOLARI, A. ZANOTTI-GEROSA, C. FLORIANI, A. CHIESI-VILLA et C. RIZZOLI, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35, 85 (1997). c) A. ZANOTTI-GEROSA, E. SOLARI, L. GIANNINI, C. FLORIANI, A. CHIESI-VILLA et C. RIZZOLI, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 183 (1997).
23. S. K. CHANG et I. CHIO, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 211 (1986).
24. a) D. MATT, C. LOEBER, J. VICENS et Z. ASFARI, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 604 (1993). b) C. WIESER, D. MATT, J. FISHER et A. HARRIMAN, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2391 (1997). c) C. B. DIELAMAN, D. MATT, I. NEDA, R. SCHMUTZLER, A. HARRIMAN et R. YAFTIAN, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1911 (1999).

25. M. STOLMAR, C. FLORIANI, A. CHIESI-VILLA et C. RIZZOLI, *Inorg. Chem.* 36, 1694 (1997).
26. S. PELLET-ROSTAING, J. B. REGNOUF-de-VAINS, R. LAMARTINE et B. FENET, *Inorg. Chem. Commun.* 2, 44 (1999).
27. G. MISLIN, E. GRAF, M. W. HOSSEINI, A. De CIAN, N. KYRITSAKAS et J. FISHER, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 2545 (1998).
28. C. W. JEUNESSE, D. MATT, A. De CIAN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37, 2861 (1998).
29. J. GAGNON, M. DROUIN et P. D. HARVEY, *Inorg. Chem.* 40, 652 (2001).
30. K. TAKENAKA, Y. OBORA, L. H. JIANG et Y. TSUJI, *Organometallics.* 21, 1158 (2002).
31. M. VÉZINA, J. GAGNON, K. VILLENEUVE, M. DROUIN et P. D. HARVEY, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1073 (2000).
32. M. VÉZINA, J. GAGNON, K. VILLENEUVE, M. DROUIN et P. D. HARVEY, *Organometallics.* 20, 273 (2001).
33. X. FANG, B. L. SCOTT, J. G. WATKIN, C. A. G. CARTER et G. J. KUBAS, *Inorg. Chimica Acta.* 317, 276 (2001).
34. O. ROELEN, Germany, *Chem Zentr. Patent.* 849 548 (1953).

35. F. P. PRUCHNIK, *Organometallic Chemistry of Transitions Elements*. Plenum Press, New York, U. S. A. (1990).
36. D. EVANS, J. A. OSBORN et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. A* 3133 (1968).
37. B. CORNILS et W. A. HERRMANN, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. VCH, Weinheim (1996).
38. L. H. PIGNOLET, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*. Plenum Press, New York, U. S. A. (1983).
39. J. F. YOUNG, J. A. OSBORN, F. A. JARDINE et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 131 (1965).
40. F. A. JARDINE, J. A. OSBORN, G. WILKINSON et J. F. YOUNG, *Chem. And Ind. (London)*. 560 (1965).
41. L. H. SLAUGHT et R. D. MULLINEAUX, U. S. Patent. 3,239,569 et 3,239,570 (1966).
42. J. T. CARLOCK, *Tetrahedron*. 40, 185 (1984).
43. K. ISSLEIB et D. W. MULLER, *Chem. Ber.* 92, 3175 (1959).
44. P. W. N. M. van LEEUWEN et C. CLAVER, *Rhodium Catalysed Hydroformylation*. Kluwer Academic Press, Dordrecht (2000).
45. C. A. TOLMAN, *Chem. Rev.* 77, 313 (1977).

46. T. BARTIK, T. HIMLER, H. G. SCHULTE et K. SEEVOGEL, *J. Organomet. Chem.* 272, 29 (1984).
47. a) D. WHITE, B. C. TAVERNER, P. G. LEACH et N. J. COVILLE, *J. Organomet. Chem.* 478, 205 (1994). b) T. L. BROWN et K. J. LEE, *Coord. Chem. Rev.* 128, 89 (1993). c) Y. KOIDE, S. G. BOTT et A. R. BARRON, *Organometallics*. 15, 2213 (1996). d) K. ANGERMUND, W. BAUMANN, E. DINJUS, R. FORNIKA, H. GORLS, M. KESSLER, C. KRUGER, W. LEITNER et F. LUTZ, *Chem. Eur. J.* 3, 755 (1997).
48. C. P. CASEY et G. T. WHITEKER, *Isr. J. Chem.* 30, 299 (1990).
49. P. W. N. M. van LEEUWEN, P. C. J. KAMER, J. N. H. REEK et P. DIERKES, *Chem. Rev.* 100, 2741 (2000).
50. R. F. HECK et D. S. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4023 (1961).
51. R. F. HECK et D. S. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2499 (1962).
52. J. M. BROWN et A. G. KENT, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* 1597 (1987).
53. M. P. DOYLE, M. S. SHANKLIN et M. V. ZLOKAZOV, *Synlett*, 615 (1994).
54. a) M. E. BROUSSARD, B. JUMA, S. G. TRAIN, W. PENG, S. A. LANEMAN et G. G. STANLEY, *Science*, 260, 784 (1993). b) G. SUSS-FINK, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 67 (1994).
55. a) A. R. SANGER, *J. Mol. Catal.* 3, 101 (1977). b) A. R. SANGER, *J. Mol. Catal.* 3, 121 (1978).

56. C. U. PITTMAN et A. HIRAO, *J. Org. Chem.* 43, 640 (1994).
57. Z. FREIXA, M. M. PEREIRA, A. A. C. C. PAIS et J. C. BAYON, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3245 (1999).
58. a) T. J. DEVON, G. W. PHILLIPS, T. A. PUCKETTE, J. L. STAVINOHA et J. J. VANDERBILT, U. S. Patent. 4,694,109 (Texas Eastman) (1987). b) T. J. DEVON, G. W. PHILLIPS, T. A. PUCKETTE, J. L. STAVINOHA et J. J. VANDERBILT, U. S. Patent. 5,332,846 (Texas Eastman) (1994).
59. C. P. CASEY, G. T. WHITEKER, M. G. MELVILLE, L. M. PETROVICH, J. A. GAVNEY et D. R. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5535 (1992).
60. C. P. CASEY et L. M. PETROVICH, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 6007 (1995).
61. C. P. CASEY, E. L. PAULSEN, E. W. BEUTTENMULLER, B. R. PROFT, L. M. PETROVICH, B. A. MATTER et D. R. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 11817 (1997).
62. C. P. CASEY, E. L. PAULSEN, E. W. BEUTTENMULLER, B. R. PROFT, L. M. PETROVICH, B. A. MATTER et D. R. POWELL, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 63 (1999).
63. M. KRANENBURG, Y. E. M. van der BURGT, P. C. J. KAMER, P. W. N. M. van LEEUWEN, K. GOUBITZ, et J. FRAANJE, *Organometallics*. 14, 3081 (1995).
64. R. LAZZARONI, A. RAFFAELLI, R. SETTAMBOLO, S. BERTOZZI et G. VITULLI, *J. Mol. Catal.* 50, 1 (1989).

65. L. A. van der VEEN, P. C. J. KAMER et P. W. N. M. van LEEUWEN, *Organometallics*. 18, 4765 (1999).
66. a) N. KOGA, S. Q. JIN et K. MOROKUMA, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3417 (1988). b) N. KOGA, Y. DING, D. G. MUSAEV et K. MOROKUMA, 16, 1065 (1997). c) D. GLEICH, R. SCHMID et W. A. HERRMANN, *Organometallics*. 17, 4828 (1998).
67. C. DIELAMAN, S. STEYER, C. JEUNESSE et D. MATT, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2508 (2001).
68. a) Z. CSOK, G. SZALONTAI, G. CZIRA et L. KOLLAR, *J. Organomet. Chem.* 570, 23 (1998). b) C. J. COBLEY, D. D. ELLIS, A. G. ORPEN et P. G. PRINGLE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1109 (2000). c) F. J. PARLEVLIET, C. KIENER, J. FRAANJE, K. GOUBITZ, M. LUTZ, A. L. SPEK, P. C. J. KAMER et P. W. N. M. van LEEUWEN, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1113 (2000). d) C. KUNZE, D. SELENT, I. NEDA, R. SCHMUTZLER, A. SPANNENBERG et A. BÖRMER, *Heteroatom. Chem.* 12, 577 (2001).
69. M. TURCOTTE, Mémoire de Maîtrise, Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada (2000).
70. M. TURCOTTE et P. D. HARVEY, *Inorg. Chem.* 41, 2971 (2002).
71. a) I. ANDO et G. A. WEBB, *Theory of NMR parameters*. Kluwer Academic Press, London, U. K. (1983). b) V. D. FEDOTOV et H. SCHNEIDER, *Structure and dynamics of bulk polymers by NMR-methods*. Springer-Verlag, New York, U. S. A. (1989). c) J. K. M. SANDERS et B. K. HUNTER, *Modern NMR Spectroscopy: A*

Guide for Chemist. Second edition, Oxford University Press, New York, U. S. A. (1993).

72. H. J. VOGEL, W. A. BRIDGER et B. D. SYKES, *Biochemistry*, 21, 1126 (1982).
73. a) S. OZEGOWSKI, B. COSTIZELLA et J. GLOEDE, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1, 209 (1996). b) J. GLOEDE, S. OZEGOWSKI, A. KOCKRITZ et I. KEITEL, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 131, 141 (1997).
74. J. GAGNON, M. VÉZINA, M. DROUIN et P. D. HARVEY, *Can. J. Chem.* 79, 1439 (2001).
75. K. L. MARSI, *J. Org. Chem.* 39, 265 (1974).
76. K. A. SEE, F. R. FRONCZEK, W. H. WATSON, R. P. KASHYAP et C. D. GUTSCHE, *J. Org. Chem.* 56, 7256 (1991).
77. L. N. MARKOWSKI, M. A. VISOTSKY, V. V. PIROZHENKO, V. I. KALCHENKO, J. LIPKOWSKI et Y. A. SIMONOV, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 69 (1996).
78. L. C. GROENEN, B. H. M. RUEL, A. CASNATI, P. TIMMERMAN, W. VERBOOM, S. HARKEMA, A. POCHINI, R. UNGARO et D. N. REINHOUDT, *Ted. Lett.* 32, 2675 (1991).
79. M. A. NICHOLS et P. G. WILLARD, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1568 (1993).

80. a) T. KOTTKE et D. STALKE, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 580 (1993). b) T. KOTTKE, R. J. LAGOW, D. HOFFMANN et R. D. THOMAS, *Organometallics*, 16, 789 (1997).
81. J. GAGNON, Thèse de Doctorat, Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada (2001).
82. P. S. PREGOSIN et R. W. KUNZ, *NMR Basic Principles and Progress: ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*. Springer-Verlag, Berlin (1979).
83. N. NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1986).
84. P. B. DIAS, M. E. MINAS de PIEDADE et J. A. M. SIMOES, *Coord. Chem. Rev.* 135/136, 737 (1994).
85. O. R. HUGHES et J. D. UNRUH, *J. Mol. Catal.* 12, 71 (1981).
86. C. BASOLI, C. BOTTEGHI, M. A. CABRAS, G. CHELUCCI et M. MARCHETTI, *J. Organomet. Chem.* C20-22, 488 (1995).
87. F. AGBOSSOU, J. F. CARPENTIER et A. MORTREUX, *Chem. Rev.* 95, 2485 (1995).
88. T. HORIUCHI, E. SHIRAKAWA, K. NOZAKI et H. TAKAYA, *Organometallics*, 16, 2981 (1997).
89. D. D. PERRIN et W. L. F. AMAREGO, *Purifications of Laboratory Chemicals*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, U. S. A. (1988).

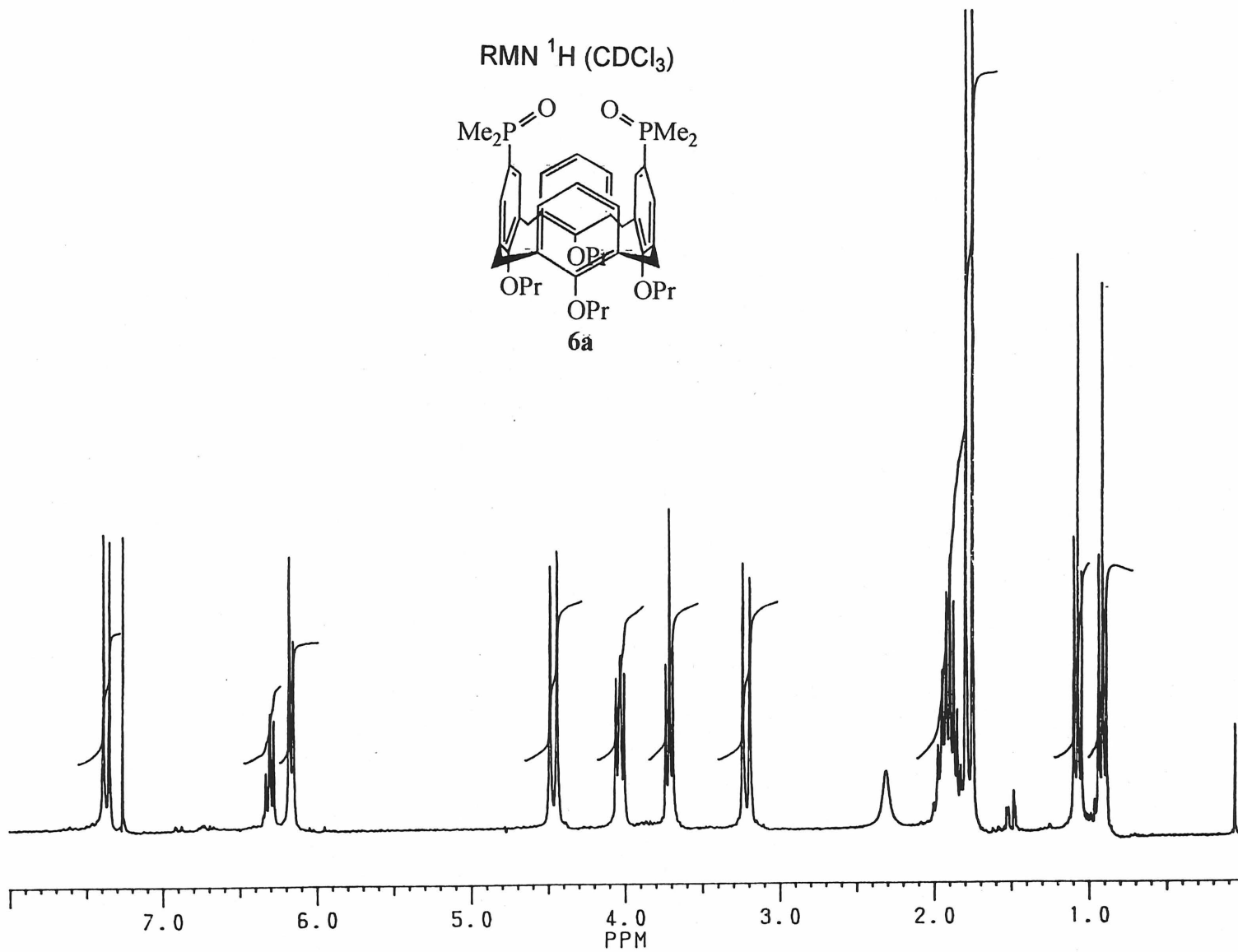
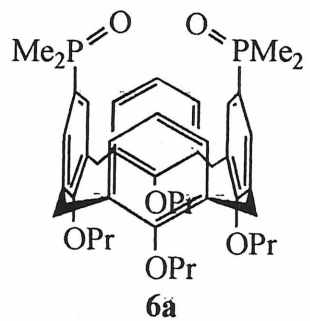
90. C. D. GUTSCHE et L. G. LIN, *Tetrahedron*. 42(6), 1640 (1986).
91. G. GIORDANO et R. H. CRABTREE, *Inorg. Synth.* 28, 88 (1989).
92. *SAINT* 6.02, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA. (1997-1999).
93. G. SHELDRICK, *SADABS*, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA. (1999).
94. G. SHELDRICK, *SHELXTL* 5.1, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA. (1997).

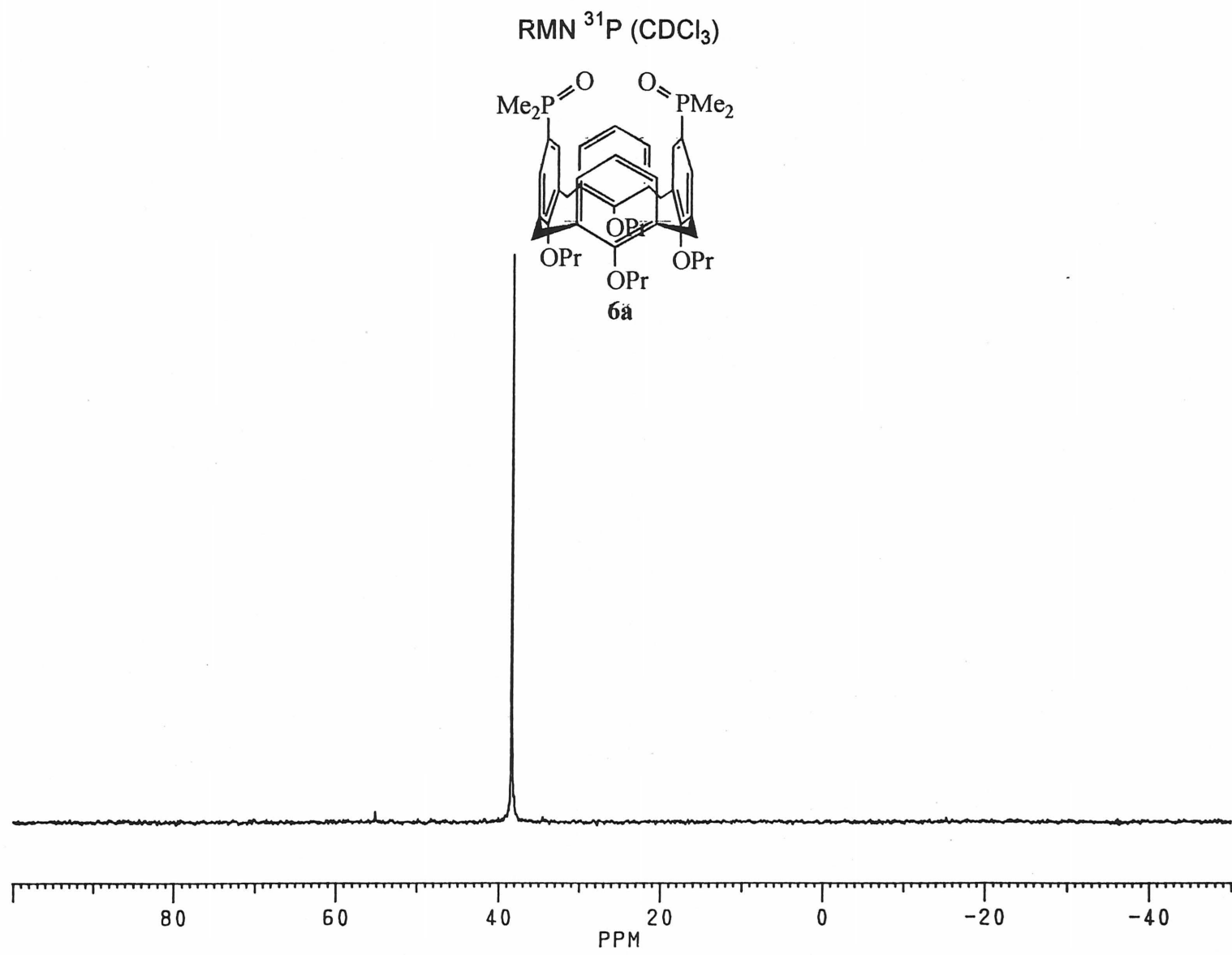
ANNEXE

1. Caractérisation des composés synthétisés.....	107
2. Spectres UV-vis de l'évolution des complexes 13b et 14b en fonction du temps pour la réaction d'hydroformylation du 1-hexène.....	158
3. Courbes d'évolution des réactions d'hydroformylation.....	161
4. Données cristallographiques des composés 6a et 7b	194

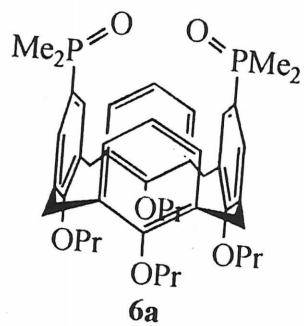
1. Caractérisation des composés synthétisés

RMN ^1H (CDCl_3)

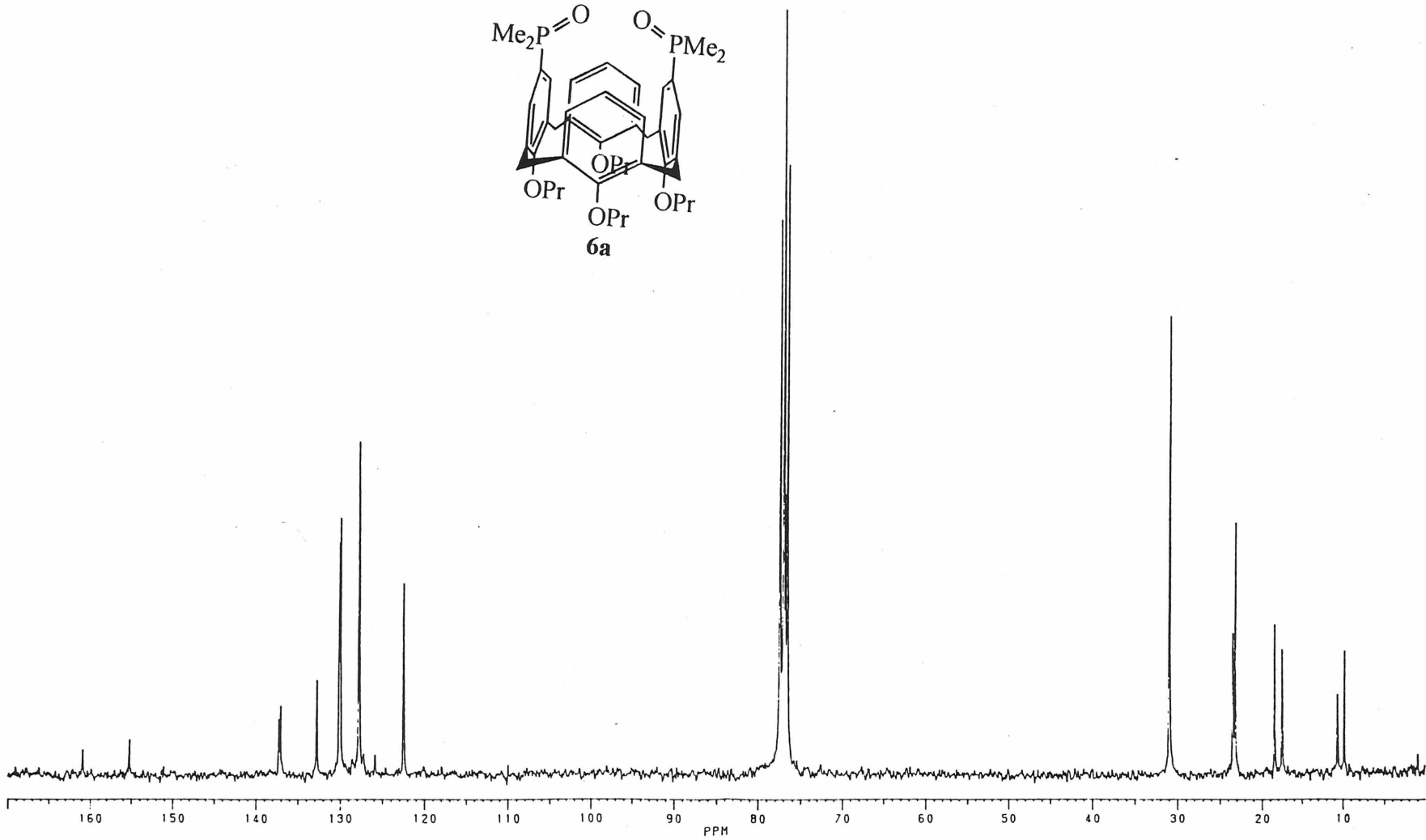


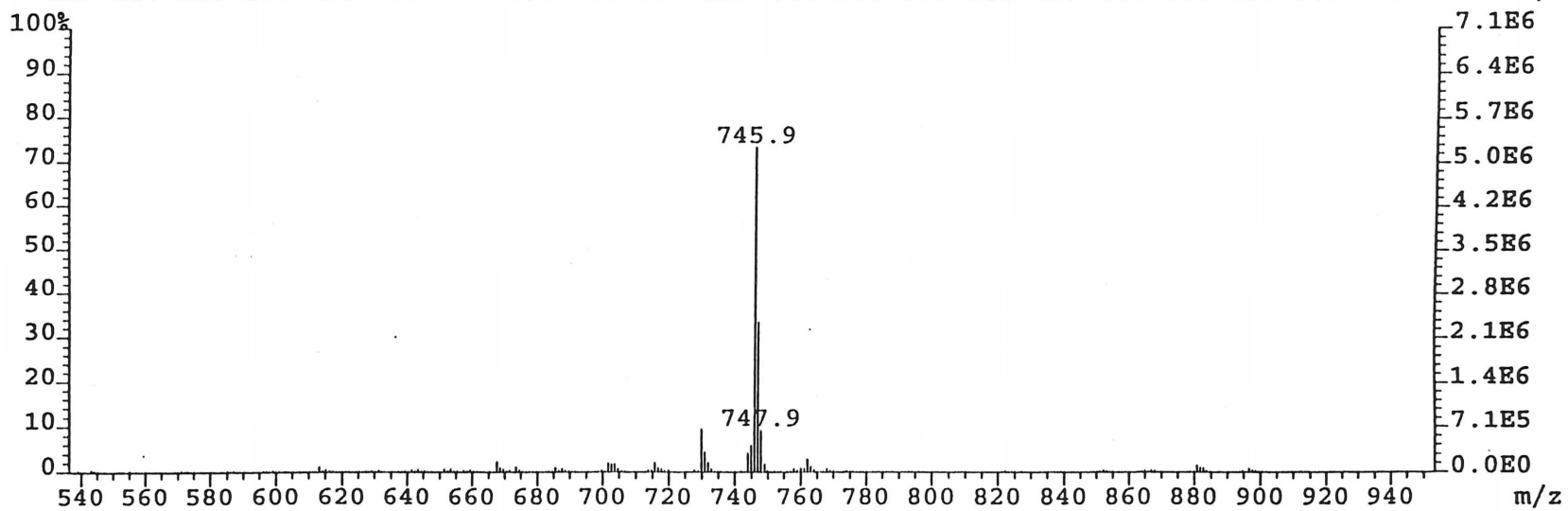
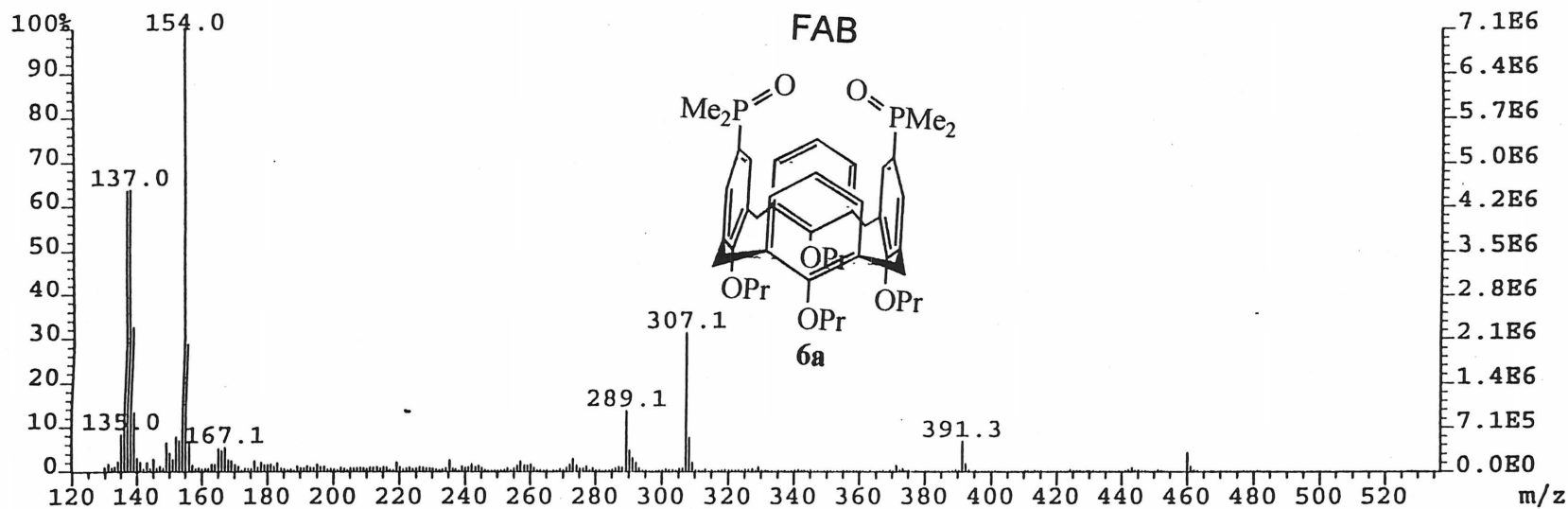


RMN ^{13}C (CDCl_3)

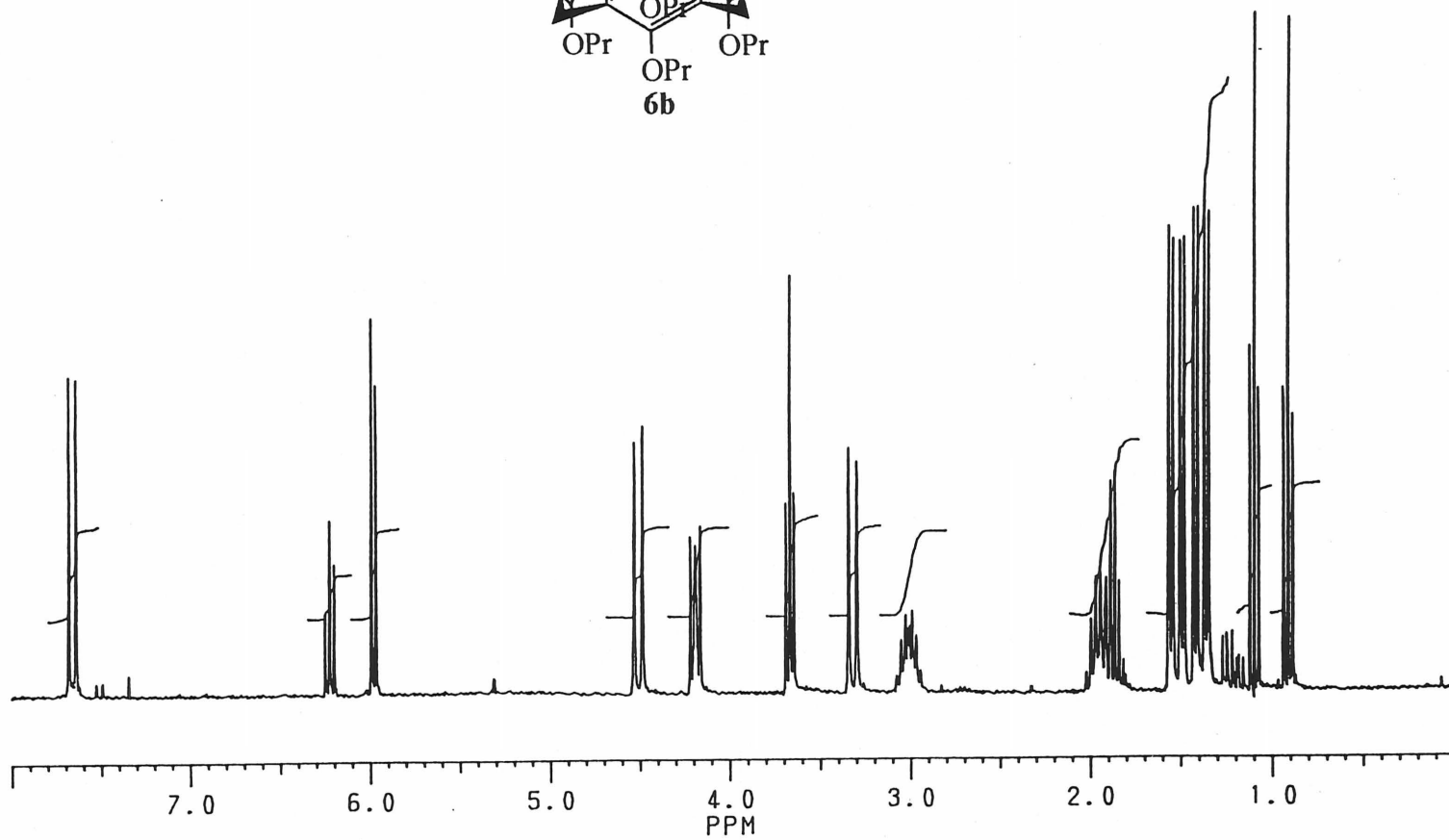
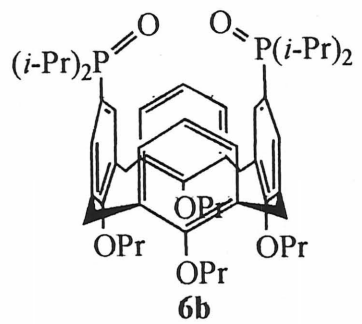


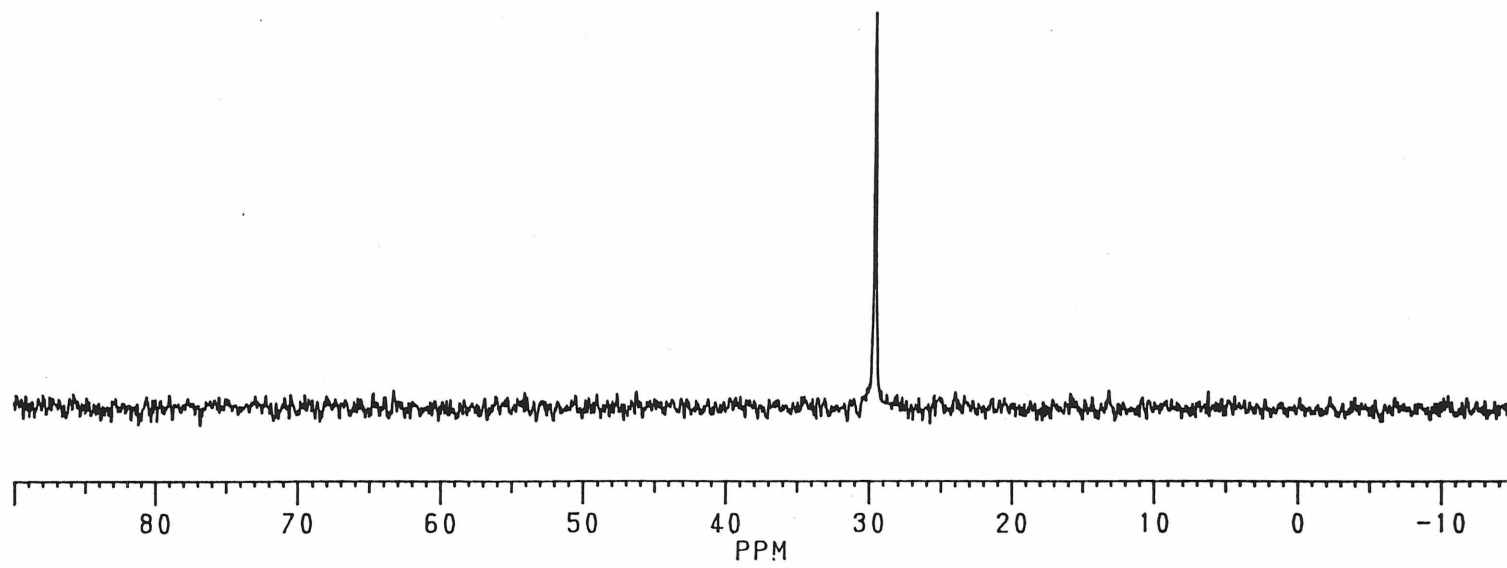
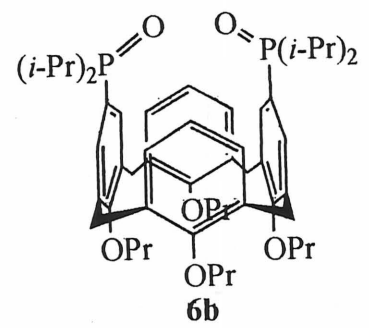
6a



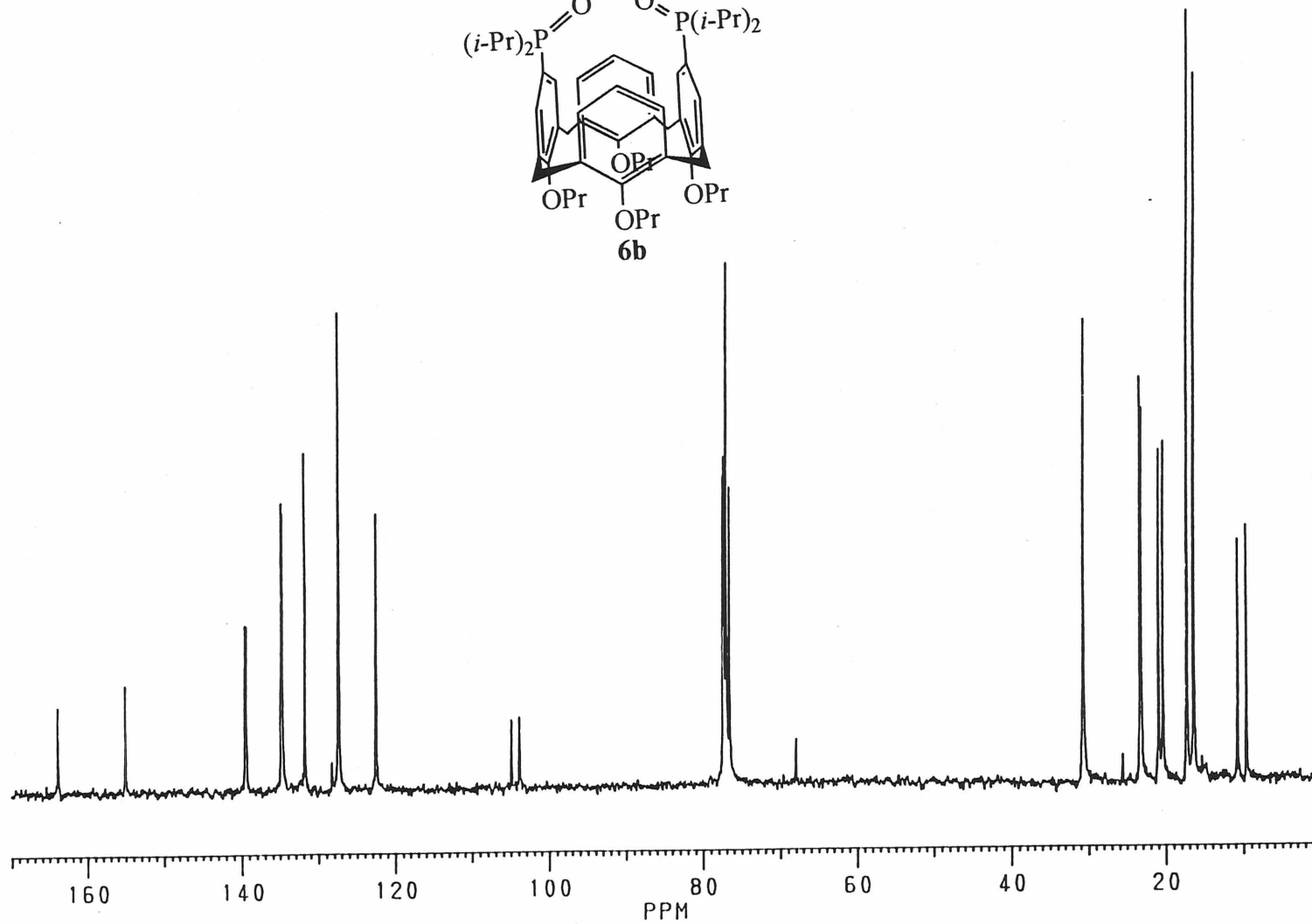
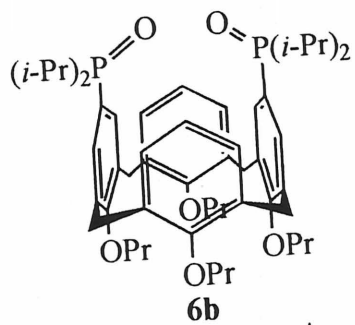


RMN ^1H (CDCl_3)

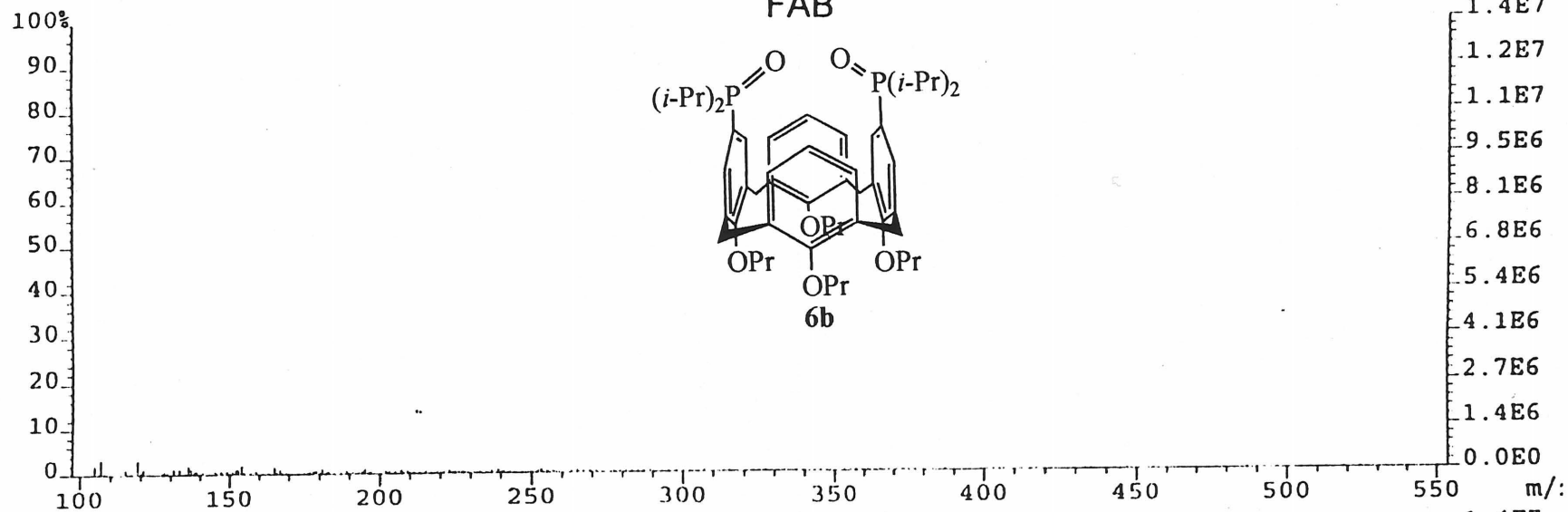
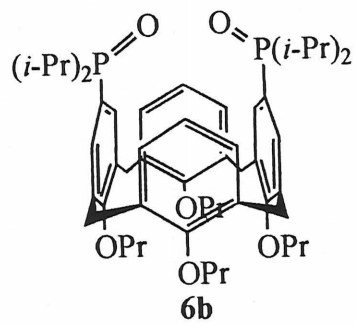


RMN ^{31}P (CDCl_3)

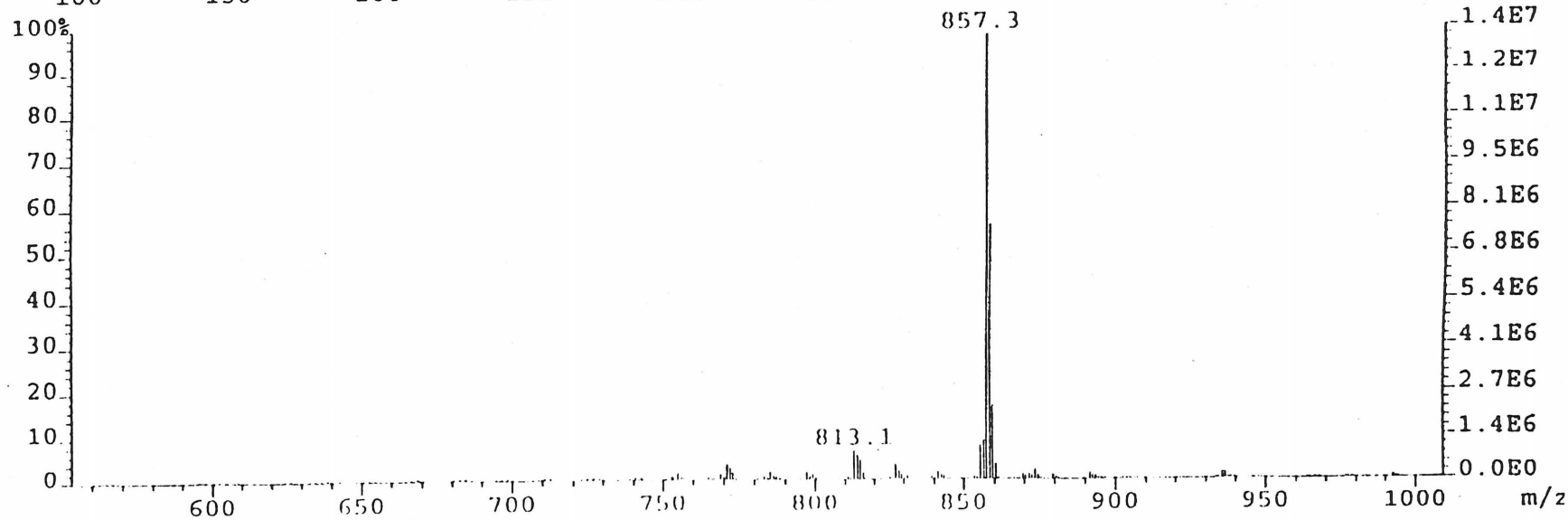
RMN ^{13}C (CDCl_3)

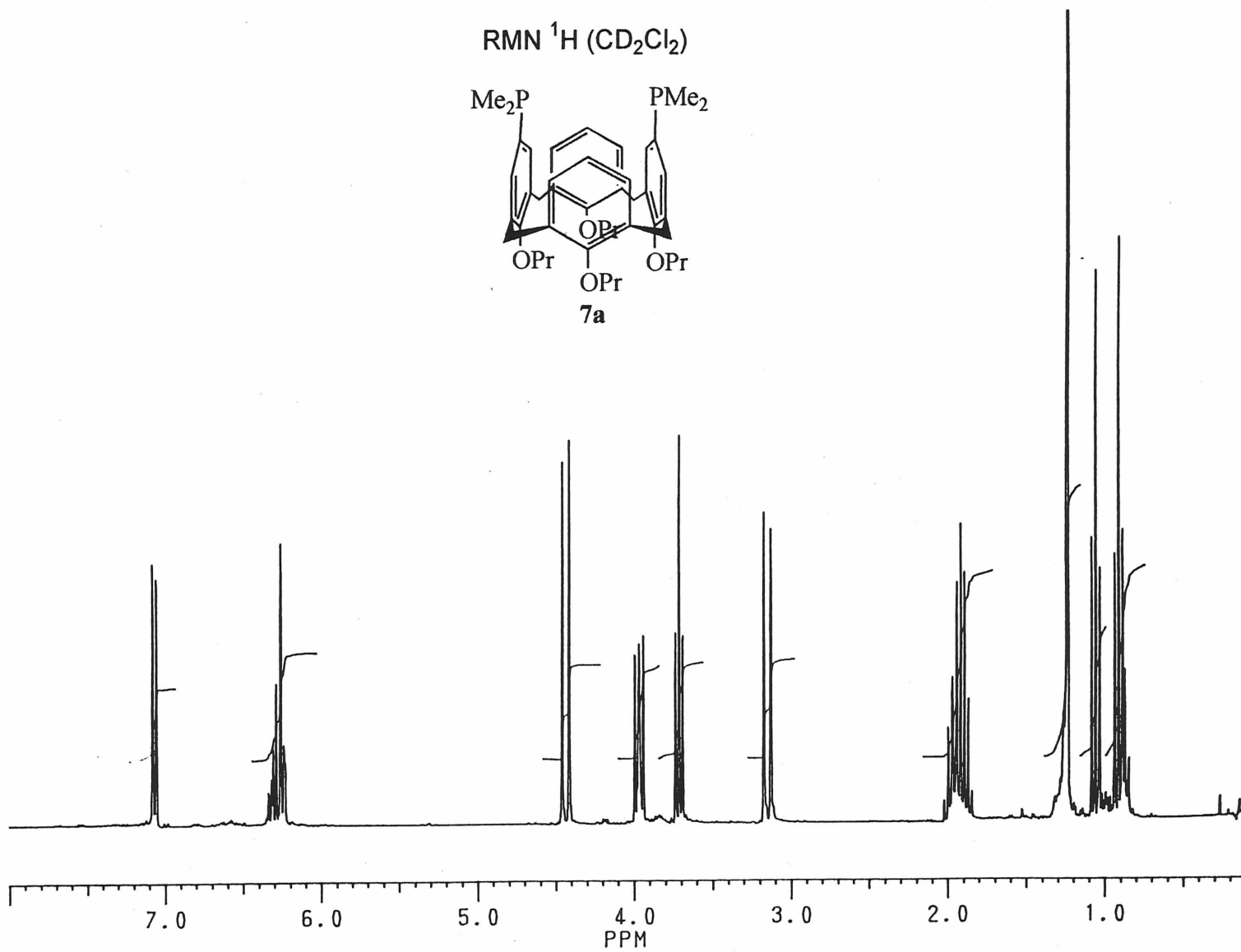


FAB

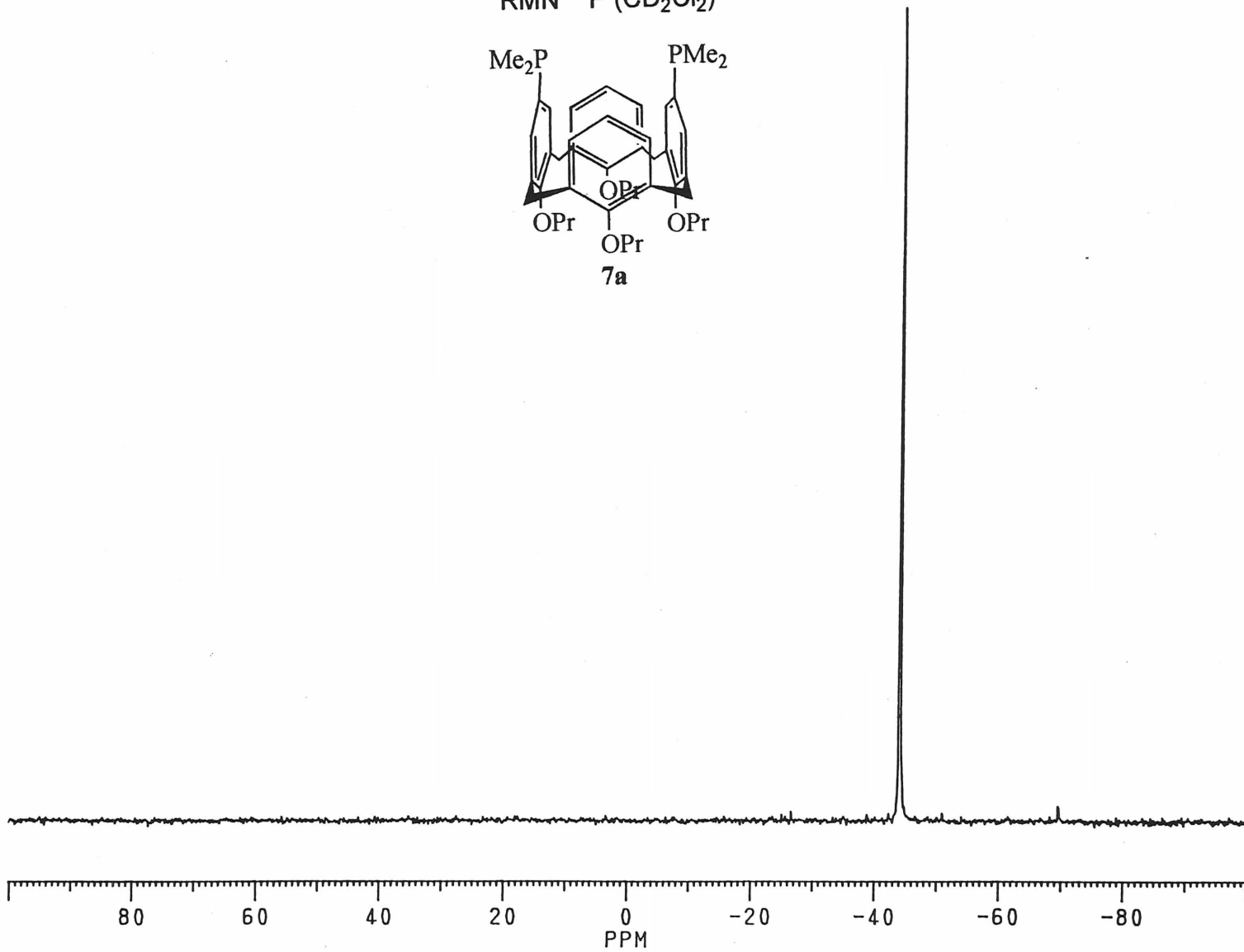
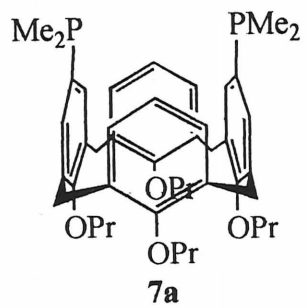


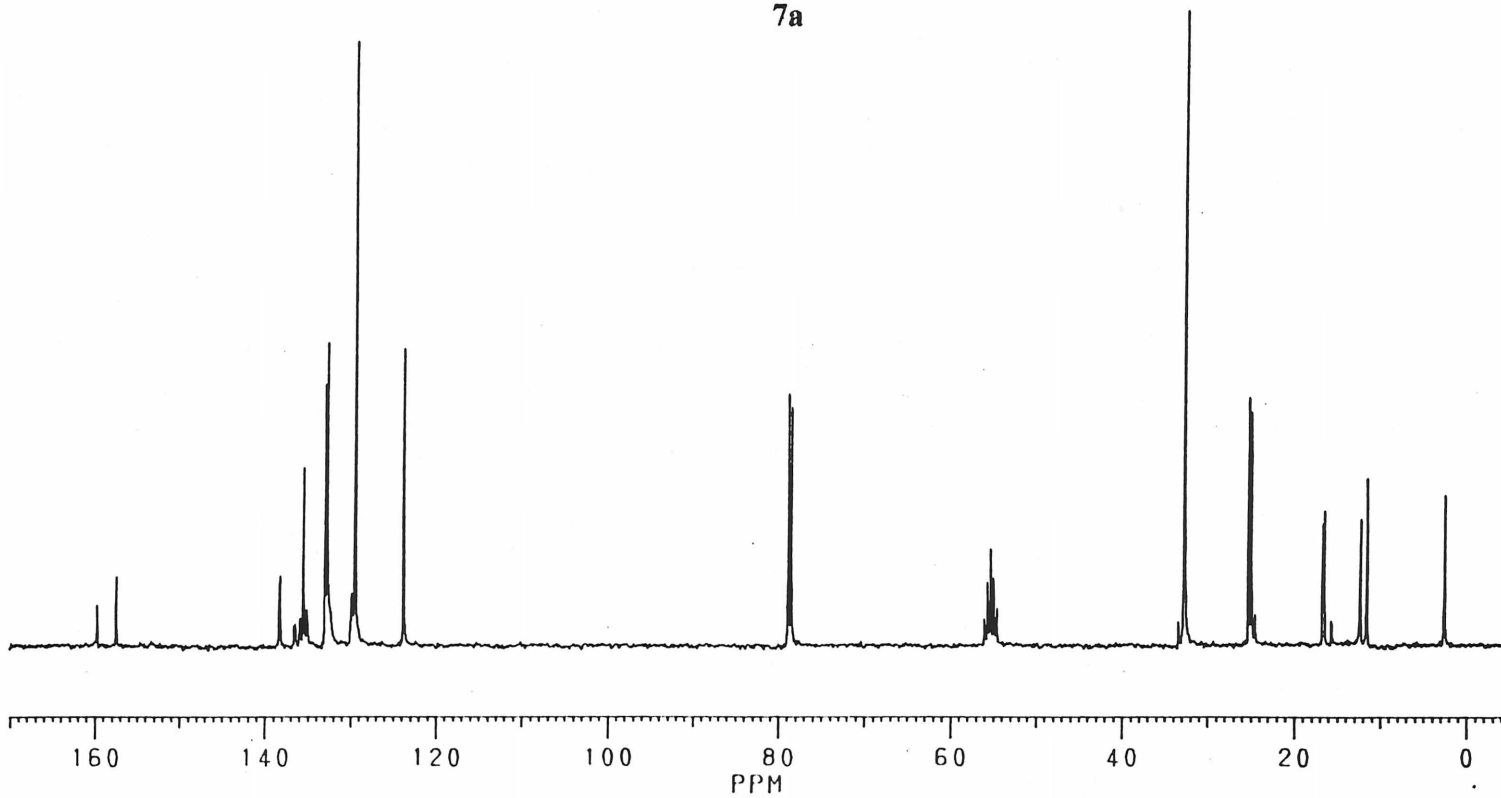
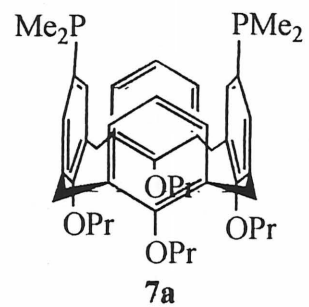
115



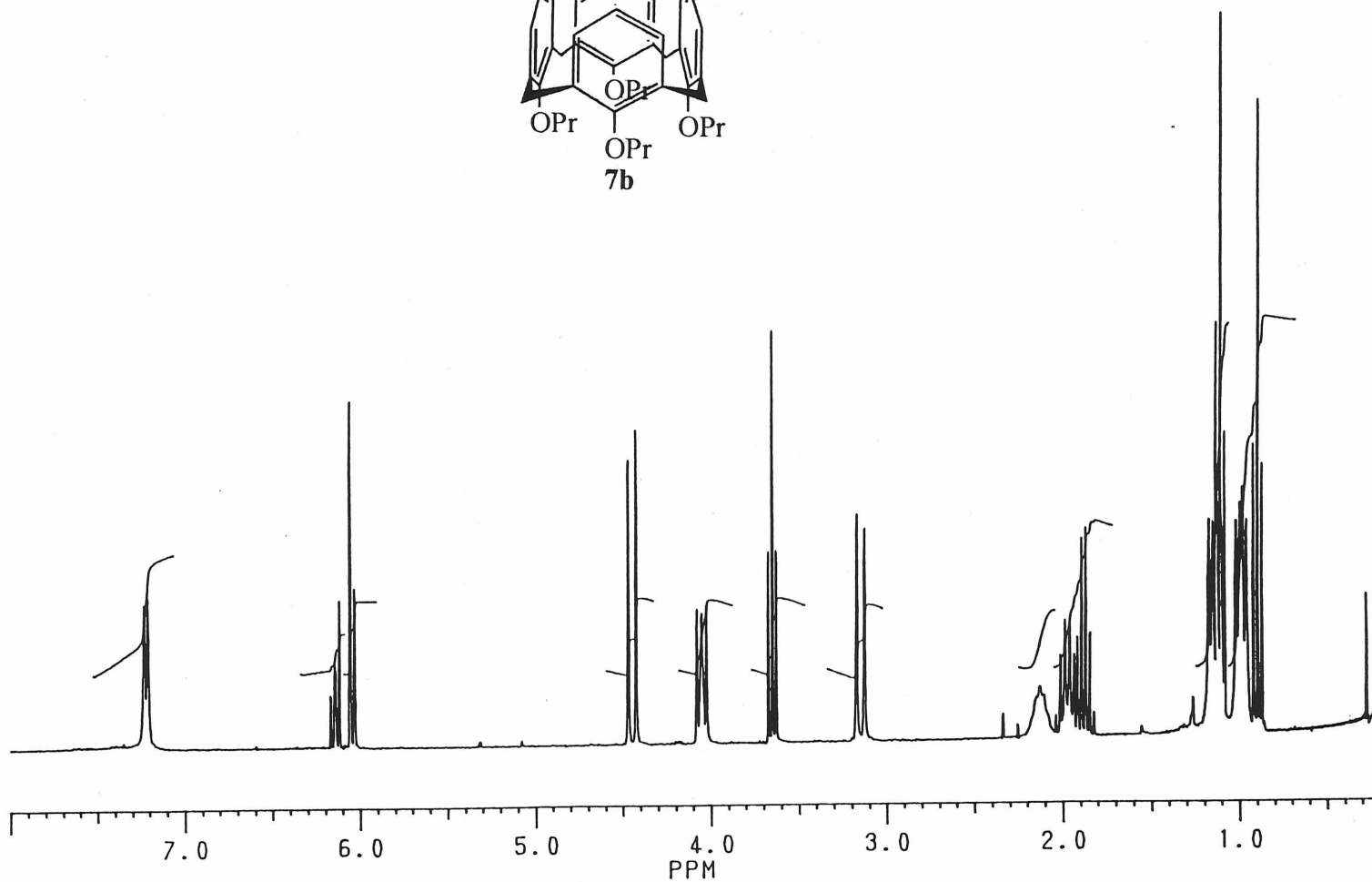
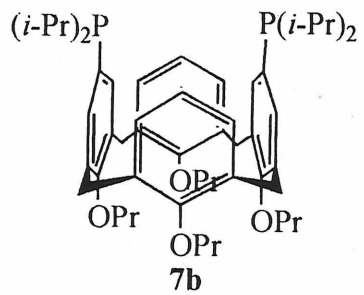


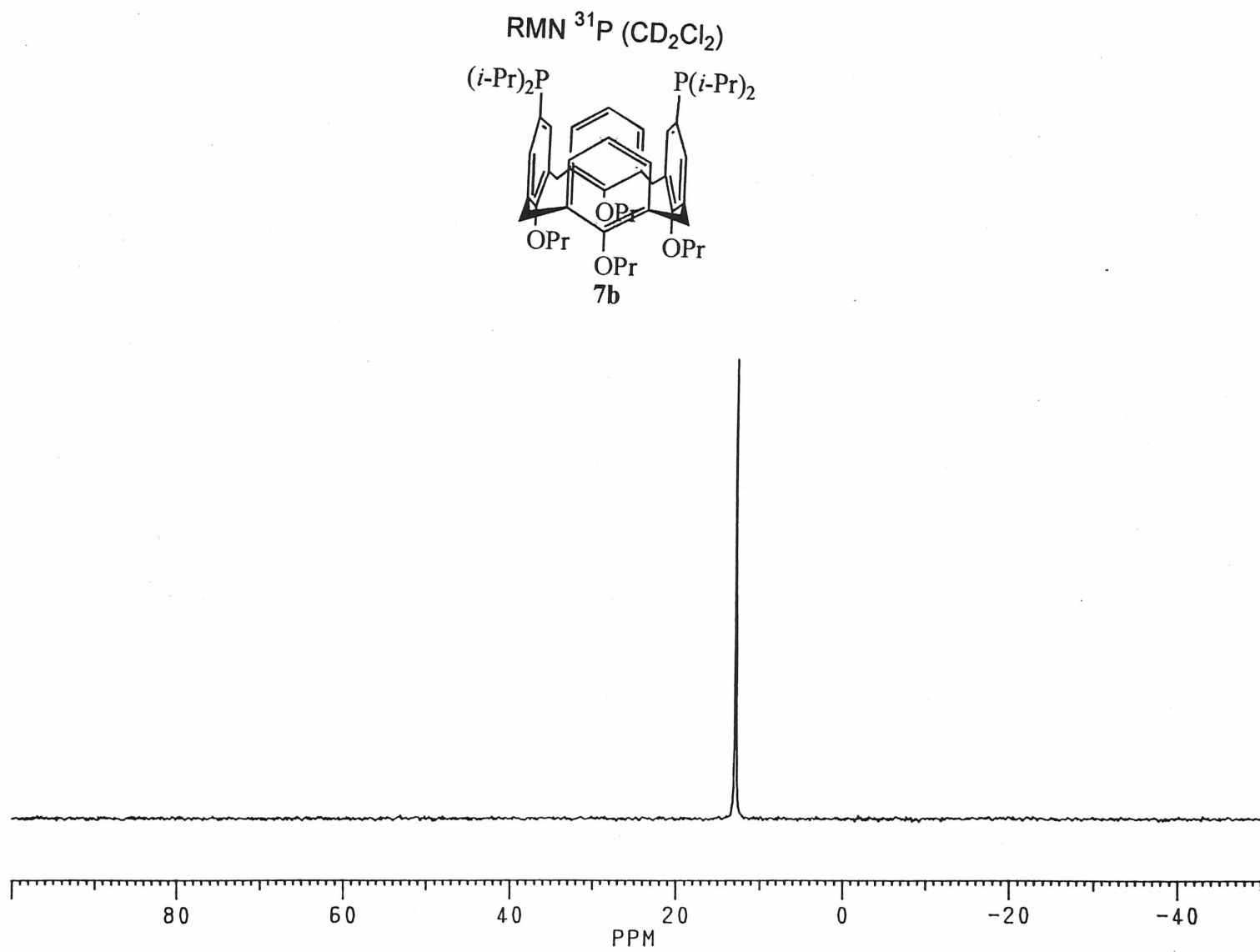
RMN ^{31}P (CD_2Cl_2)

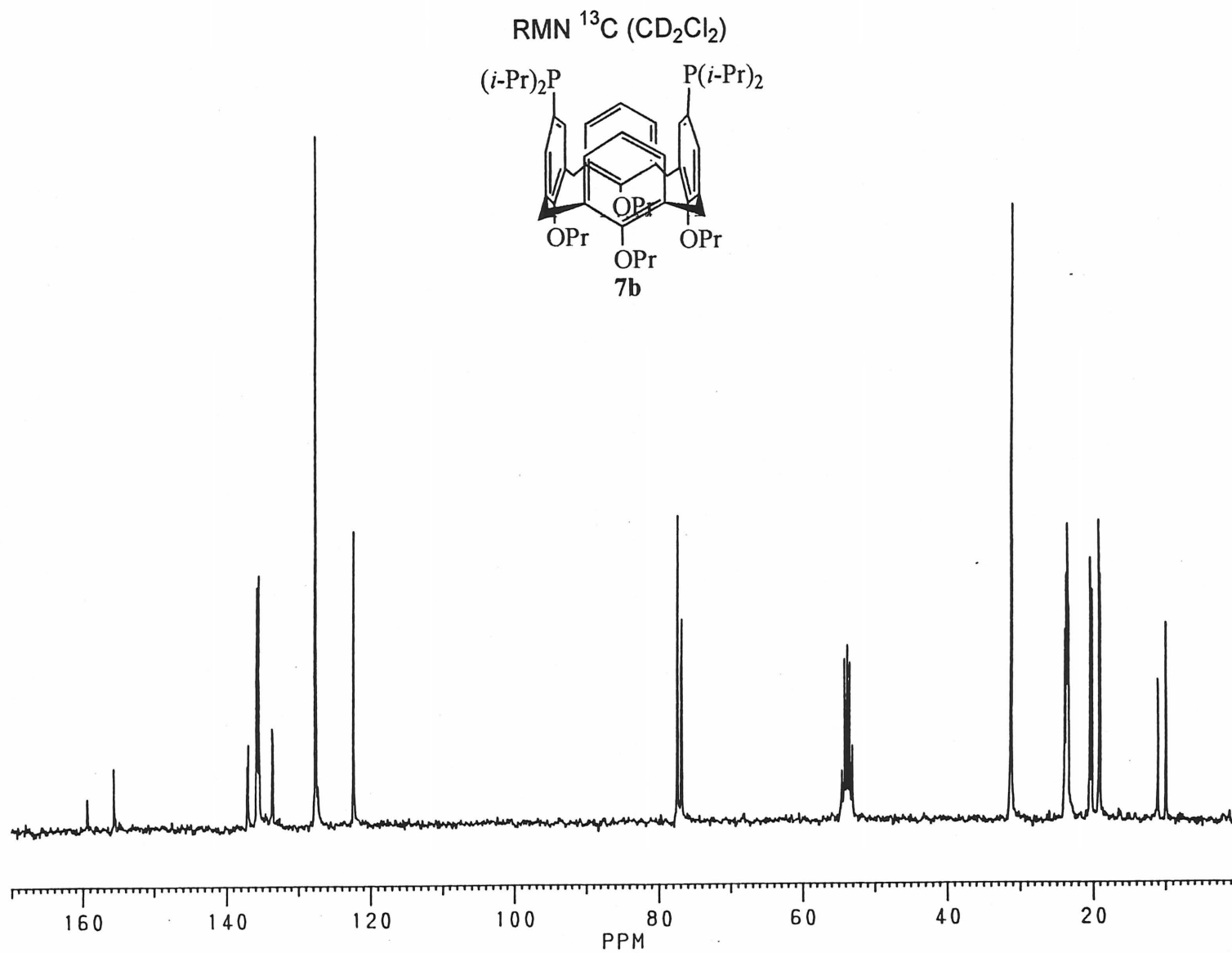


RMN ^{13}C (CD_2Cl_2)

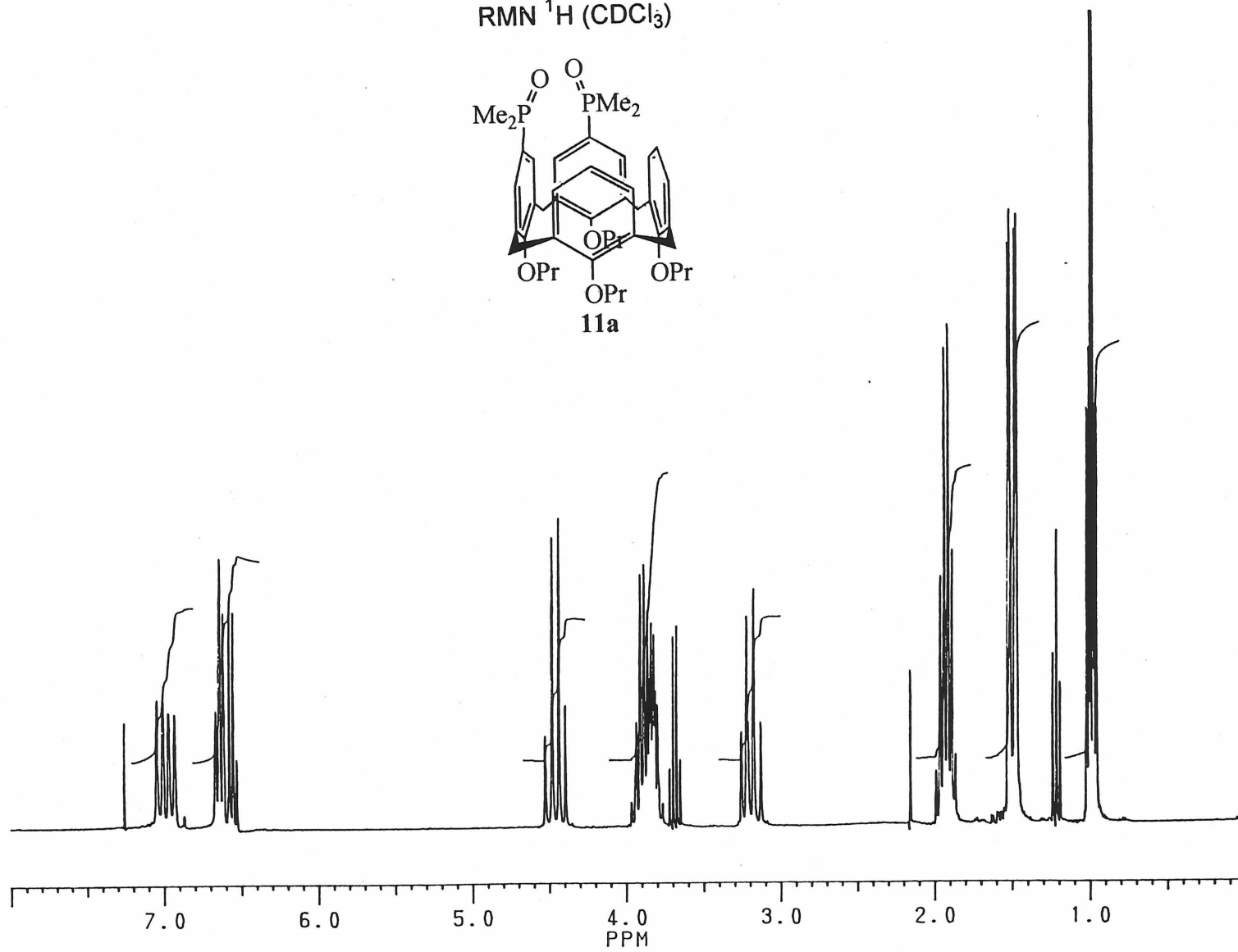
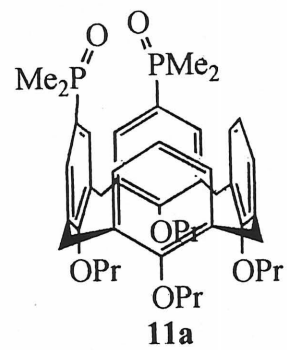
RMN ^1H (CD_2Cl_2)



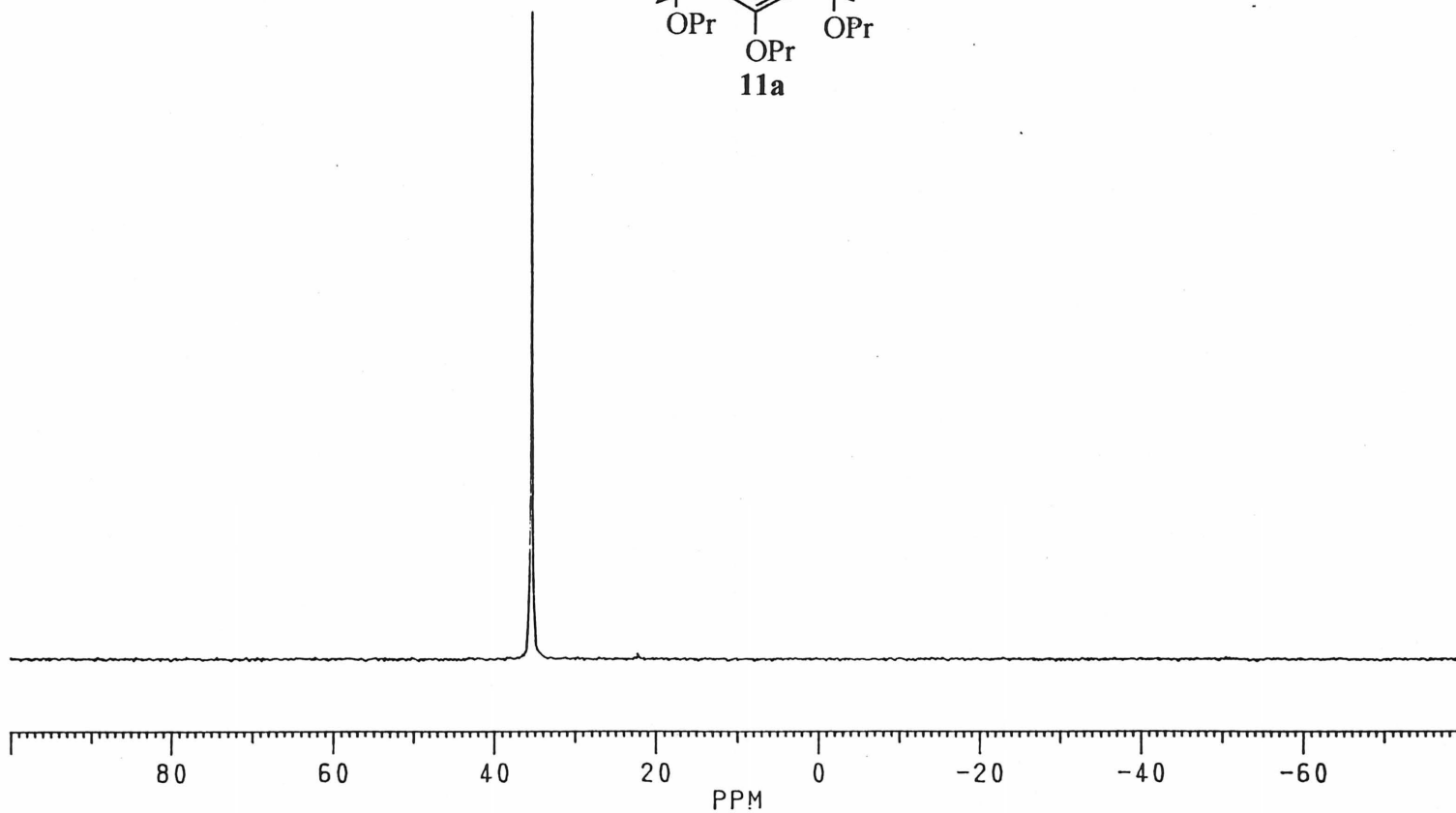
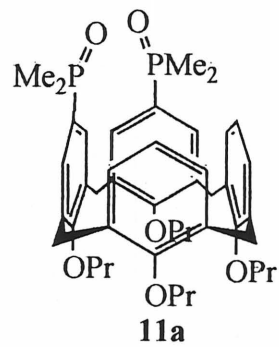




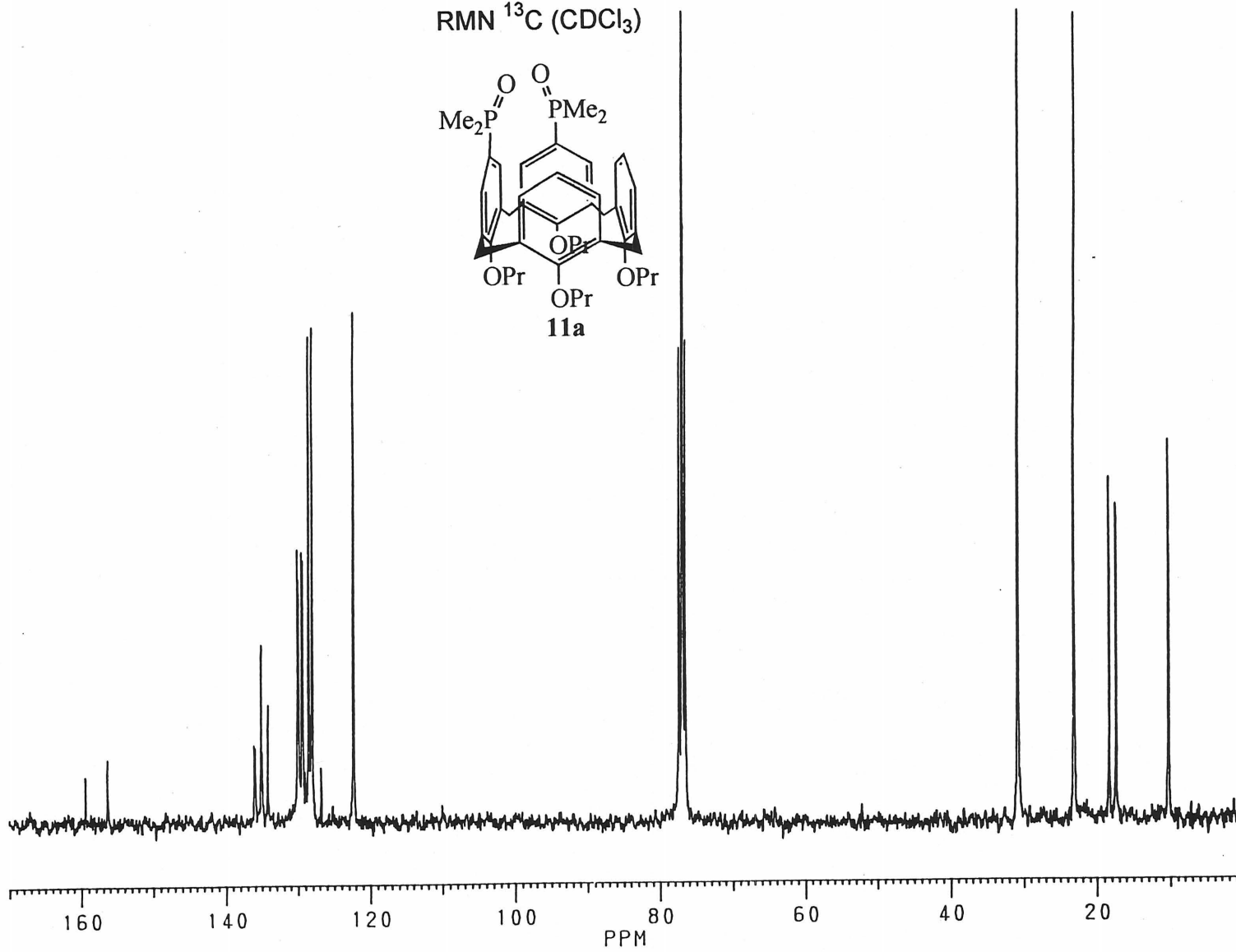
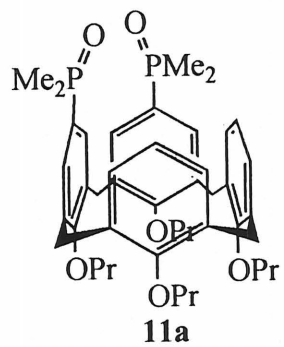
RMN ^1H (CDCl_3)

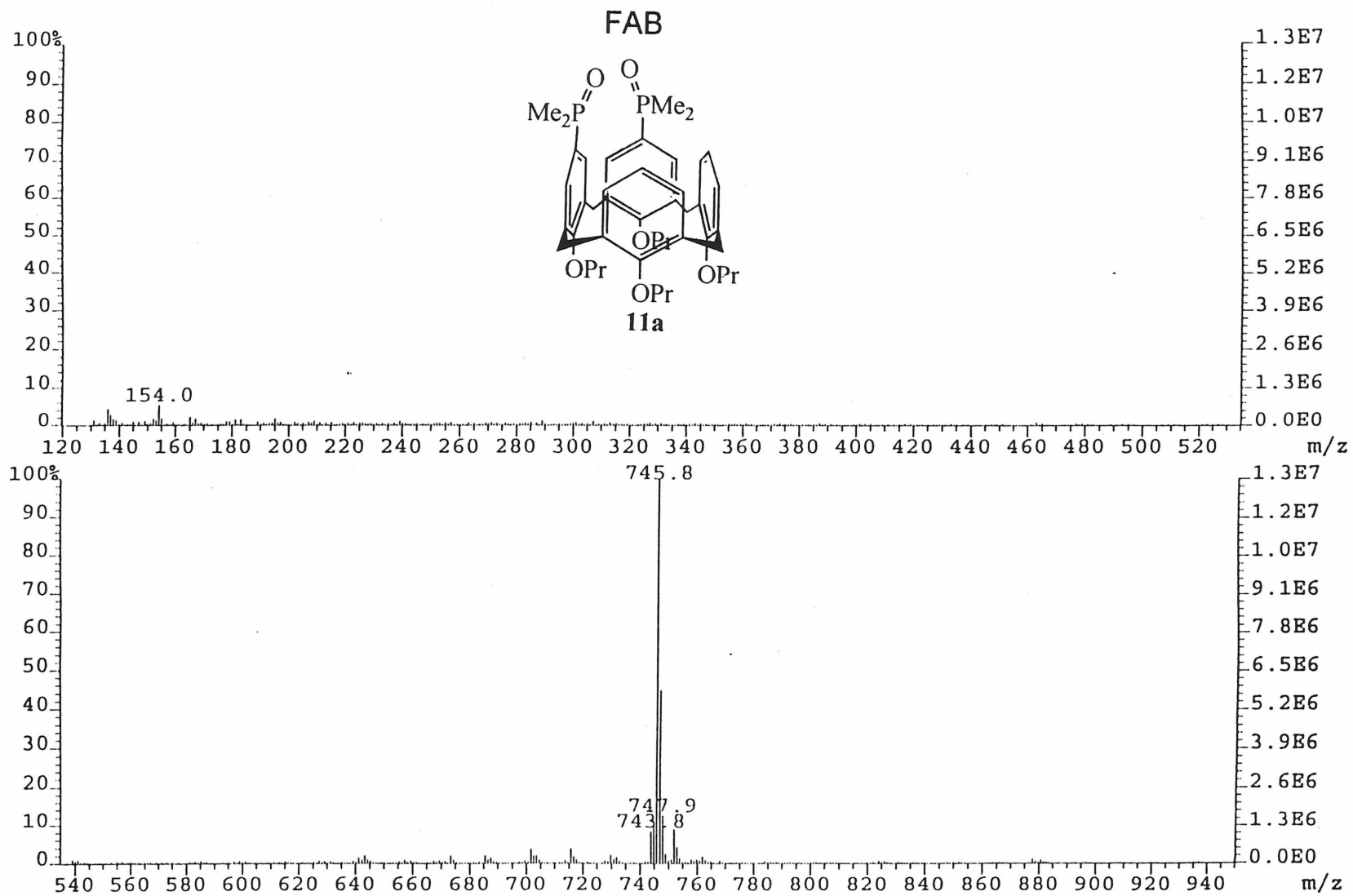


RMN ^{31}P (CDCl_3)

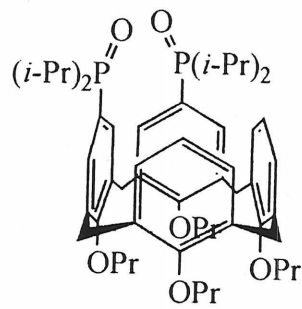


RMN ^{13}C (CDCl_3)

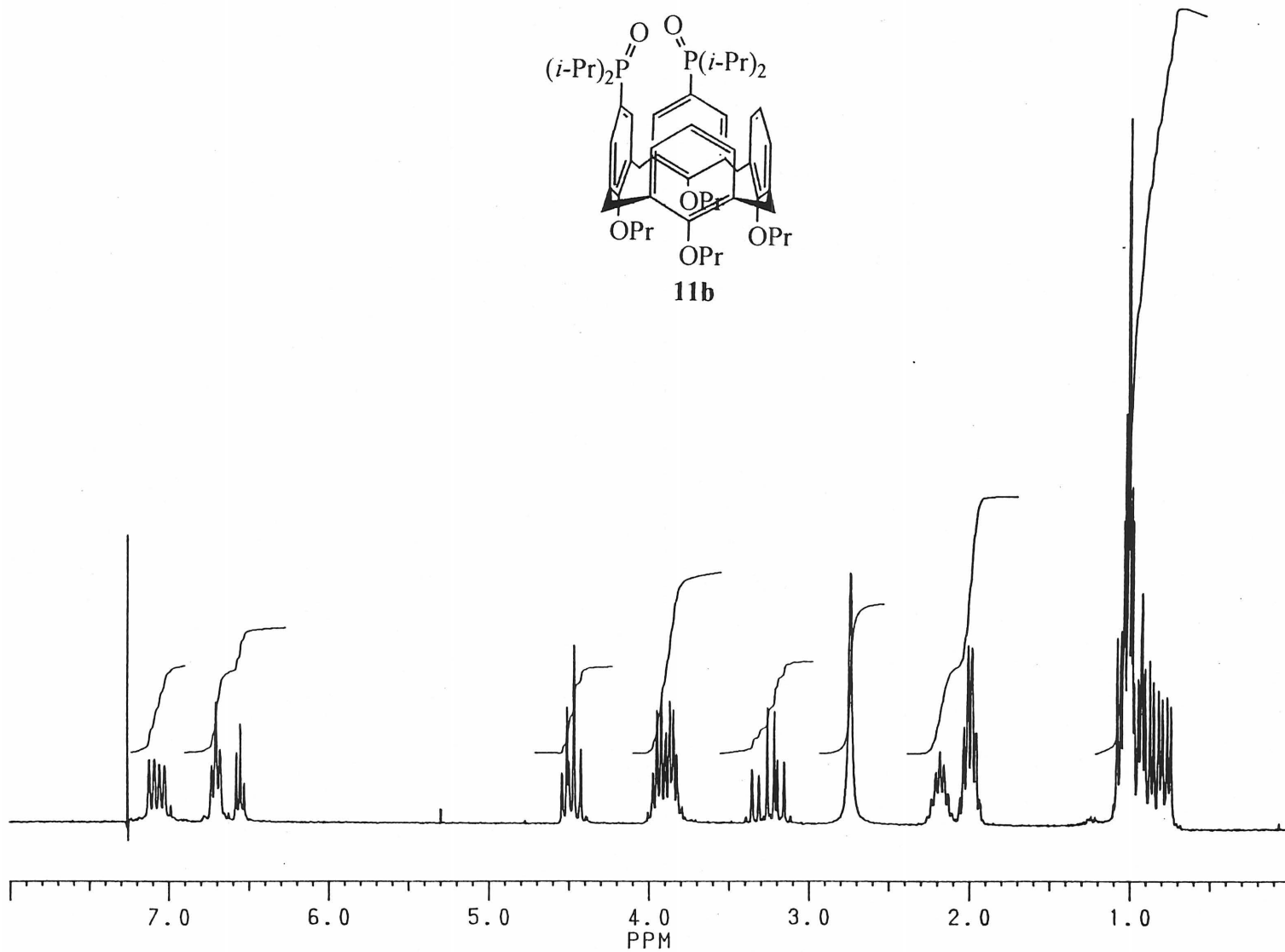


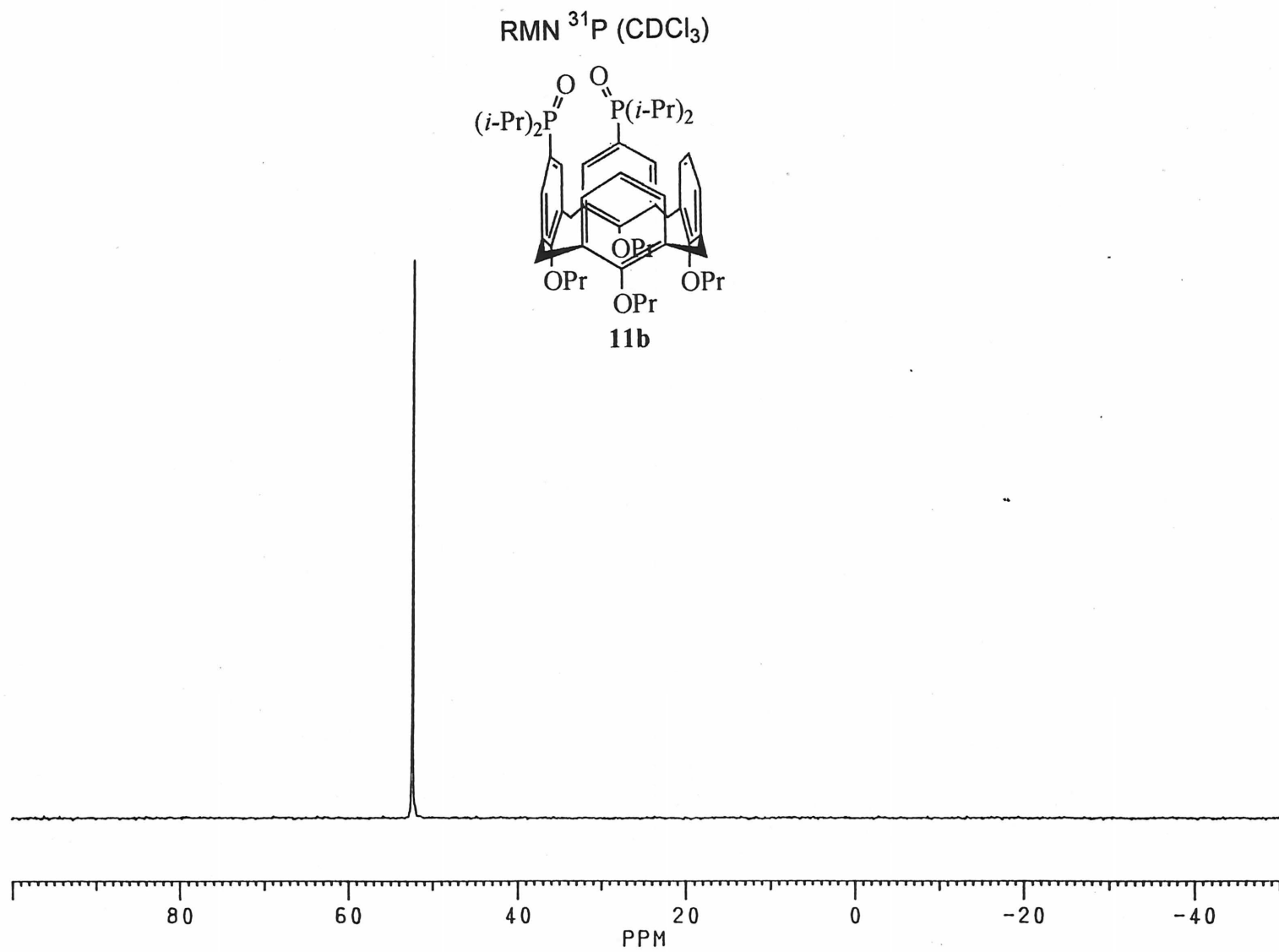


RMN ¹H (CDCl₃)

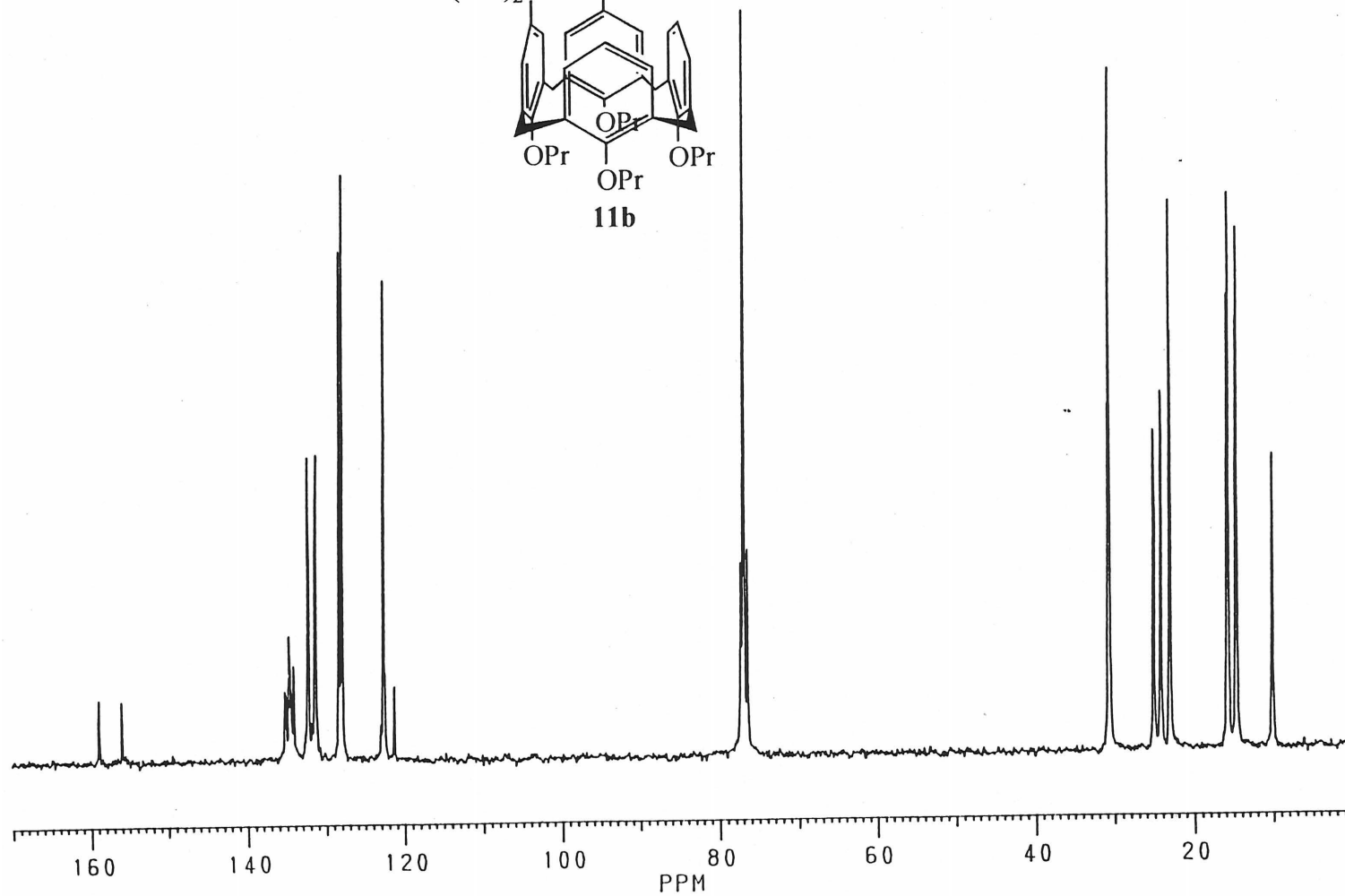
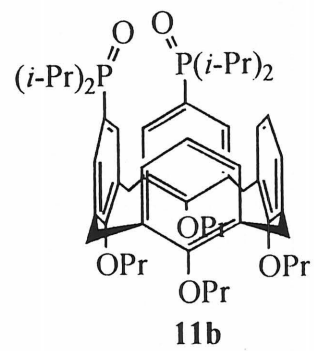


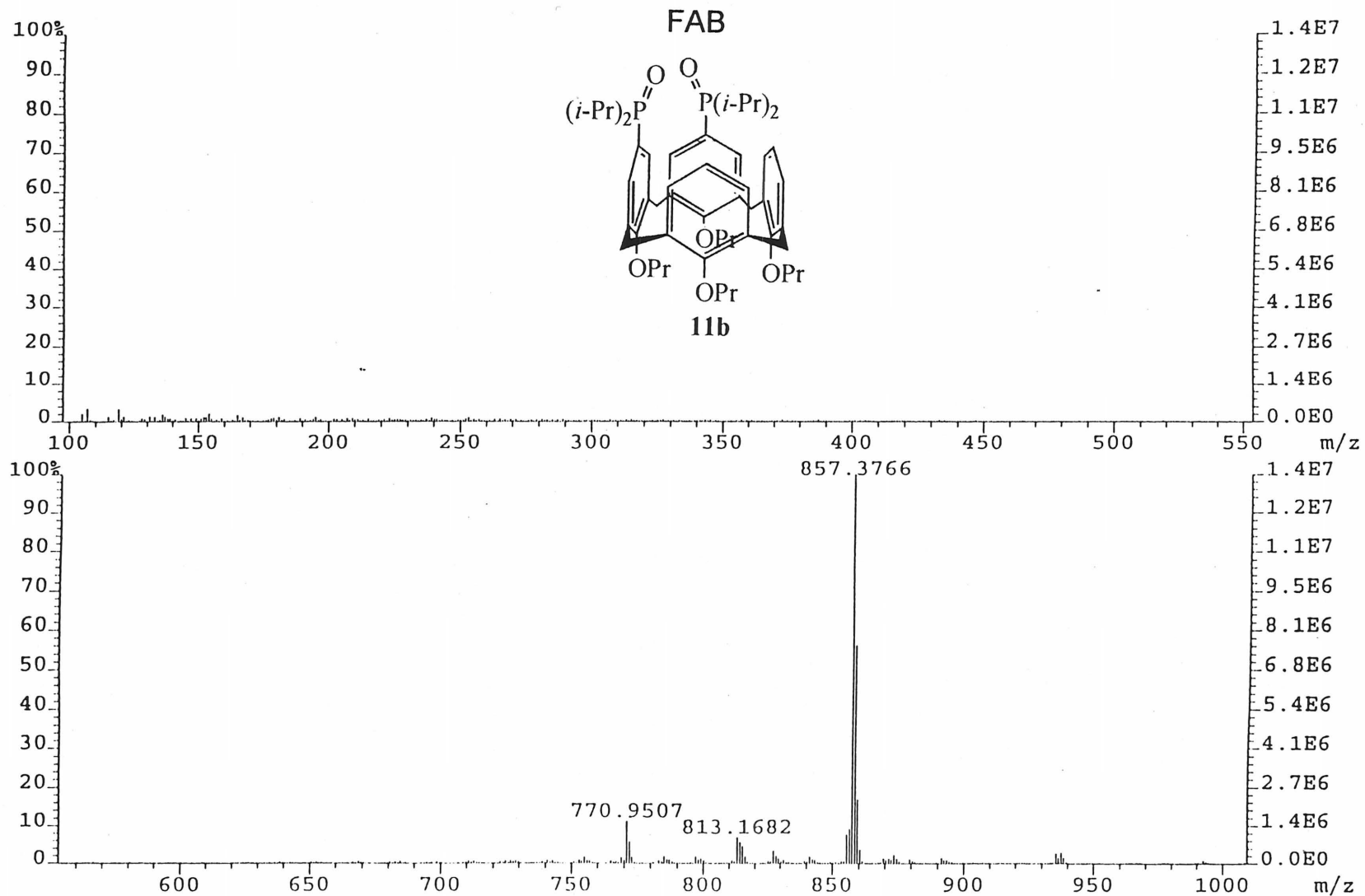
11b

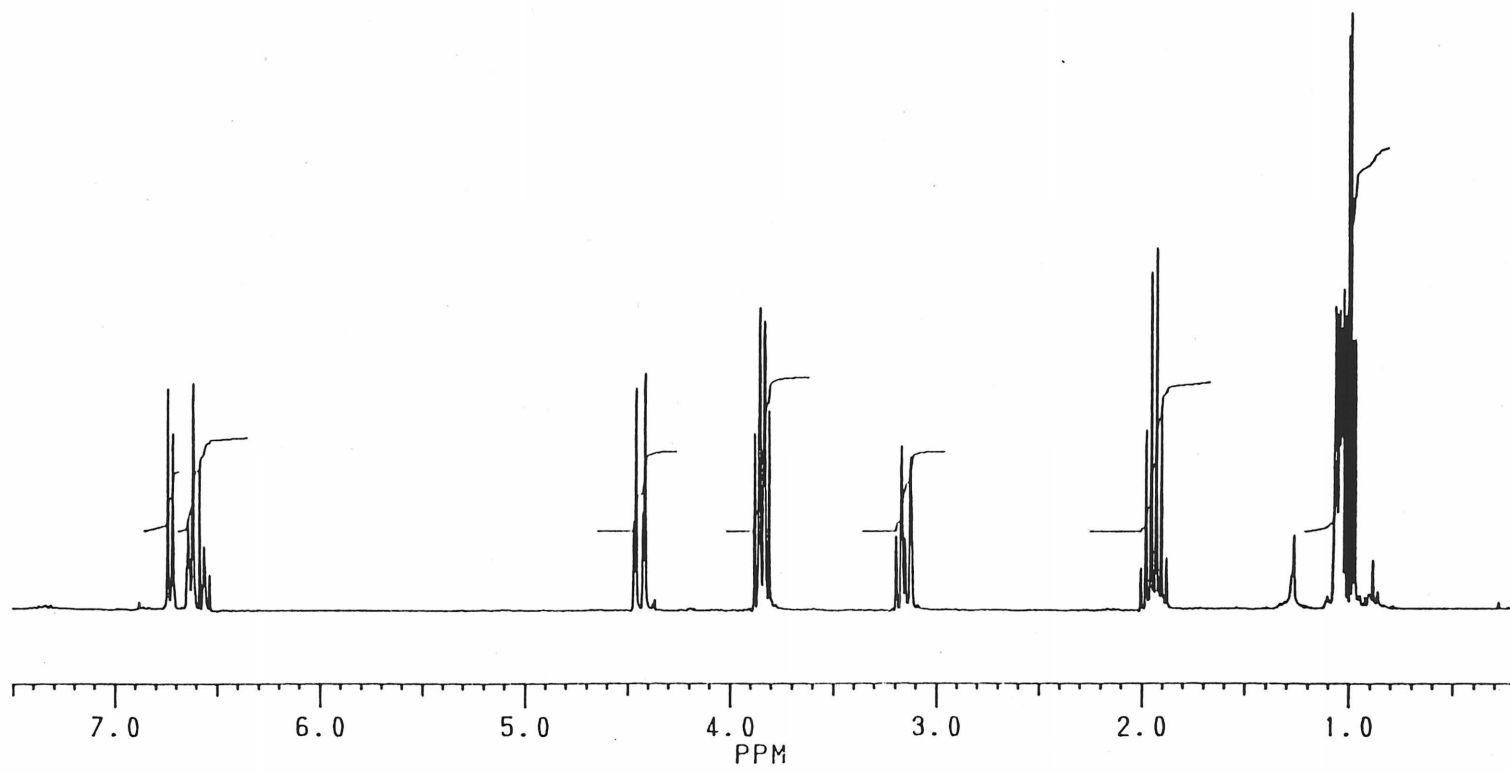
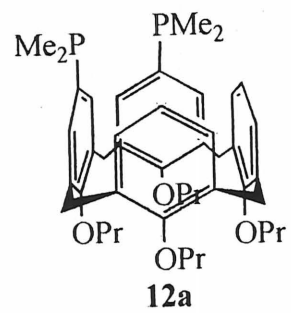




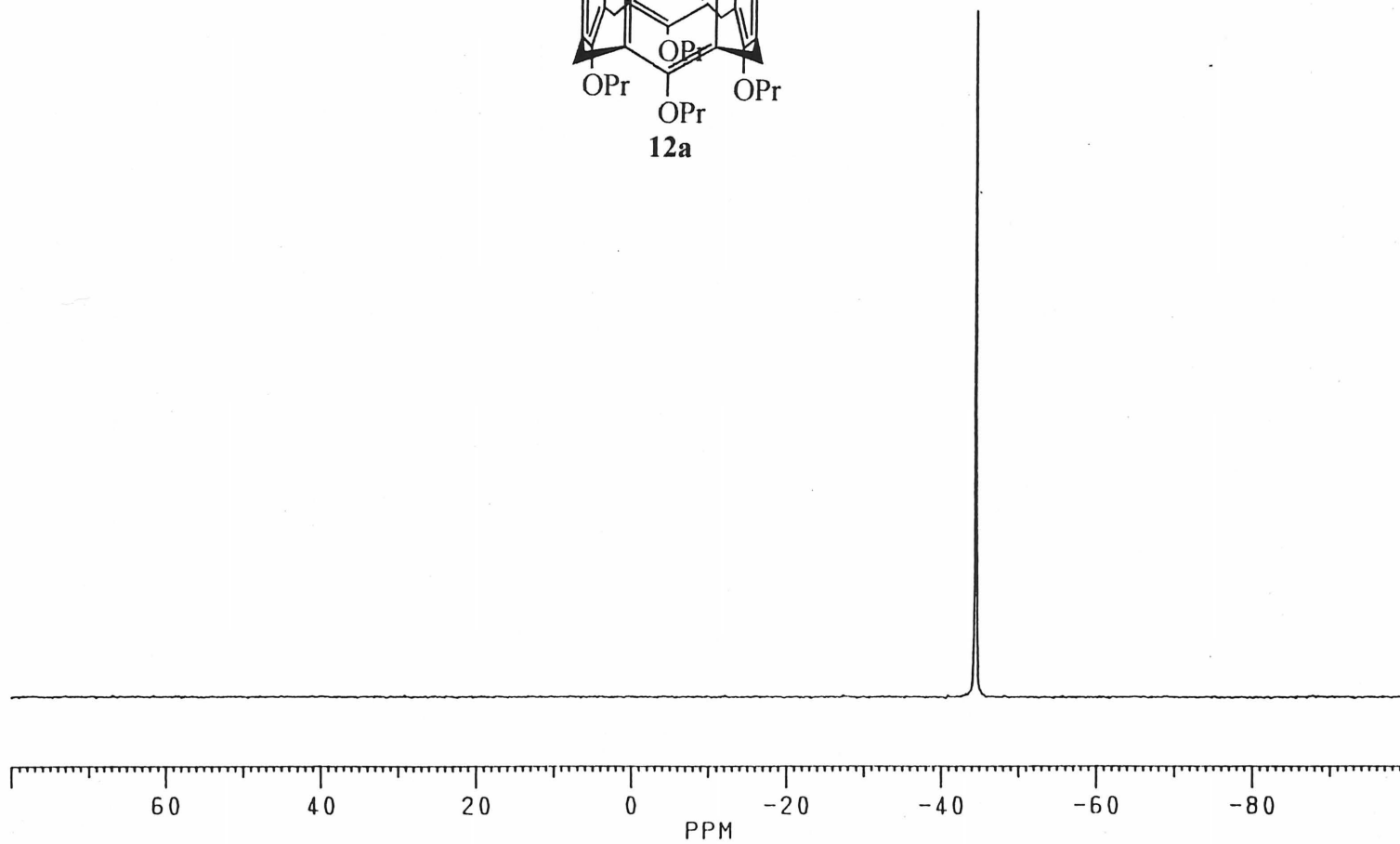
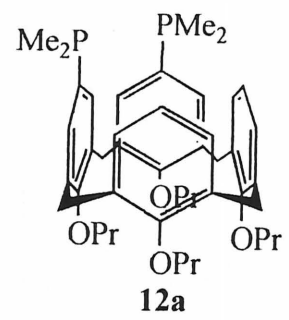
RMN ^{13}C (CDCl_3)



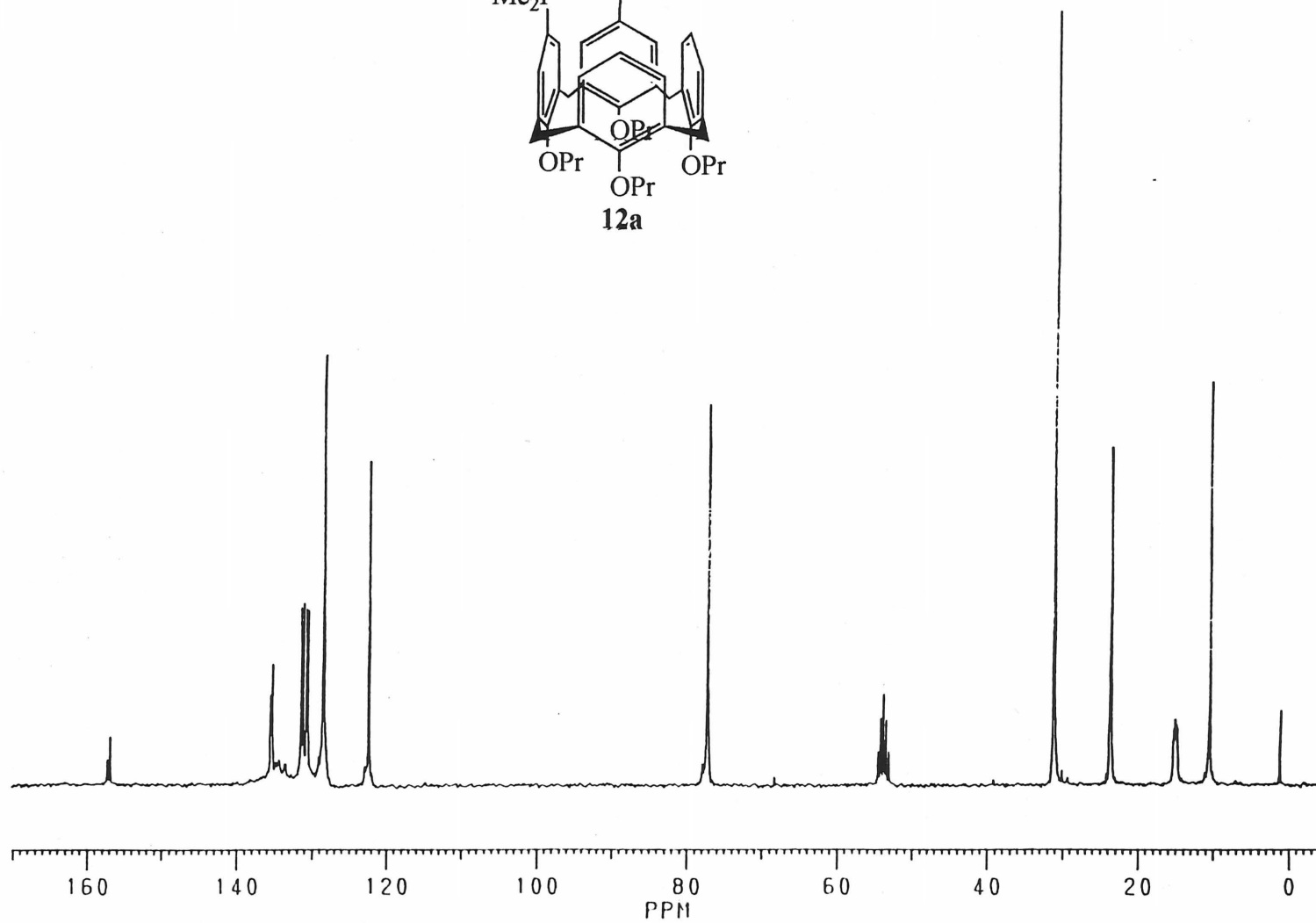
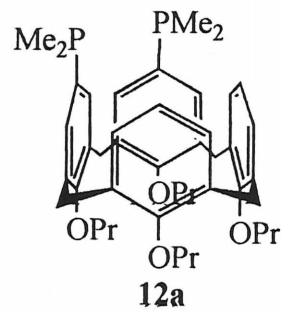


RMN ^1H (CD_2Cl_2)

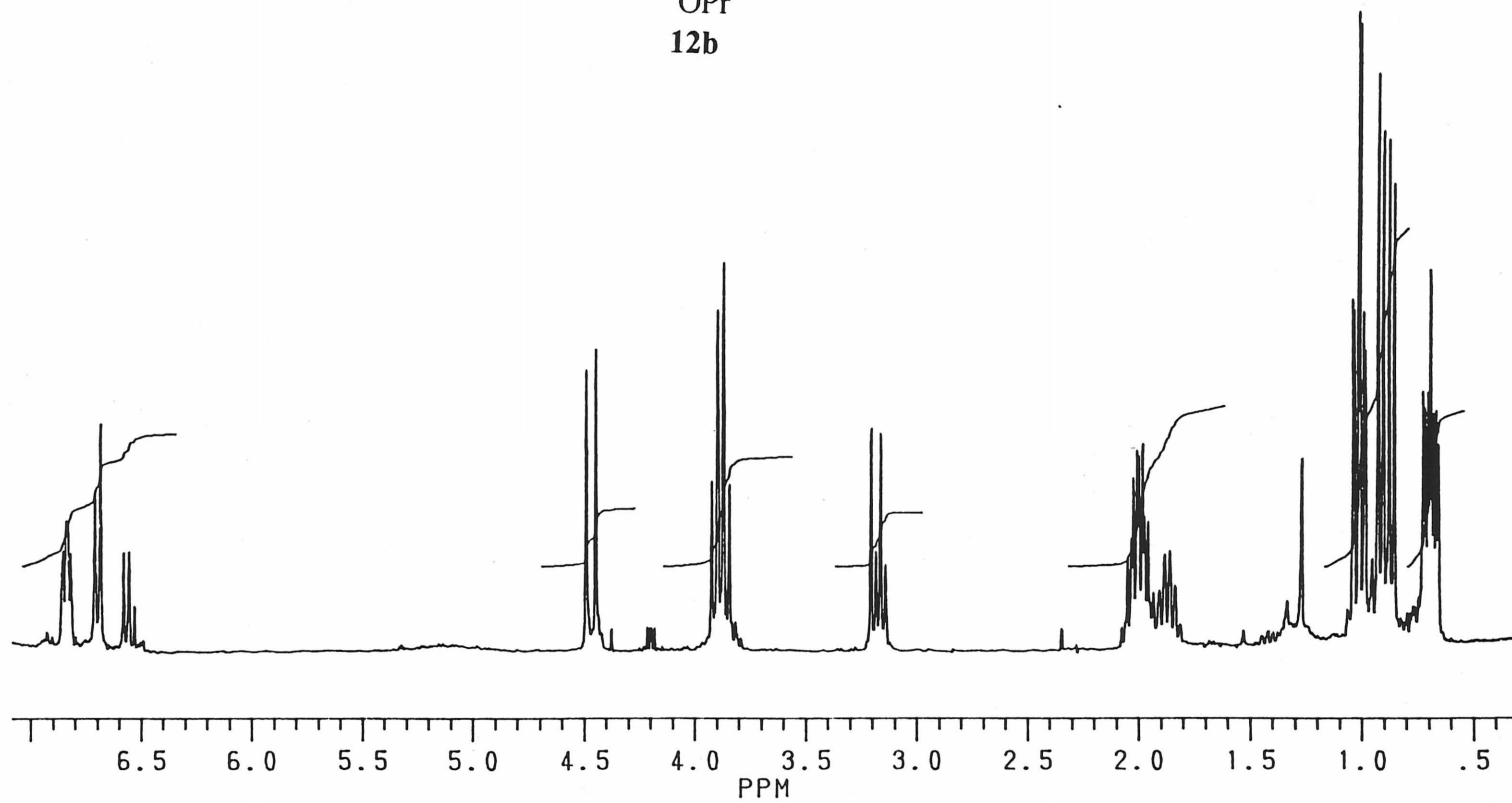
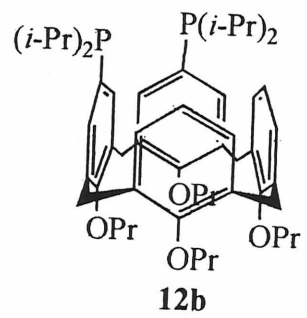
RMN ^{31}P (CD_2Cl_2)

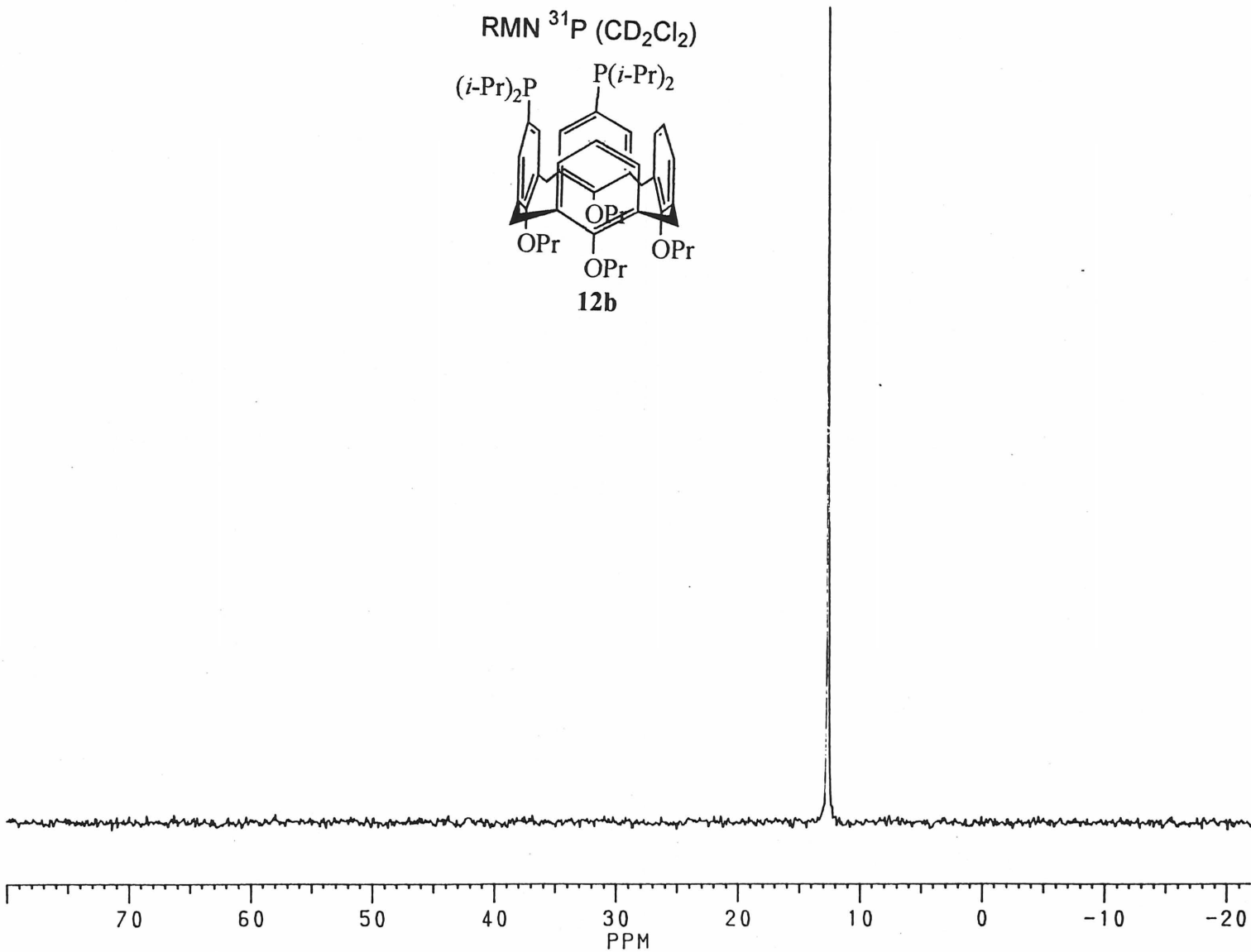
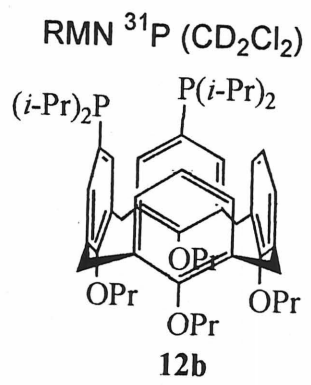


RMN ^{13}C (CD_2Cl_2)

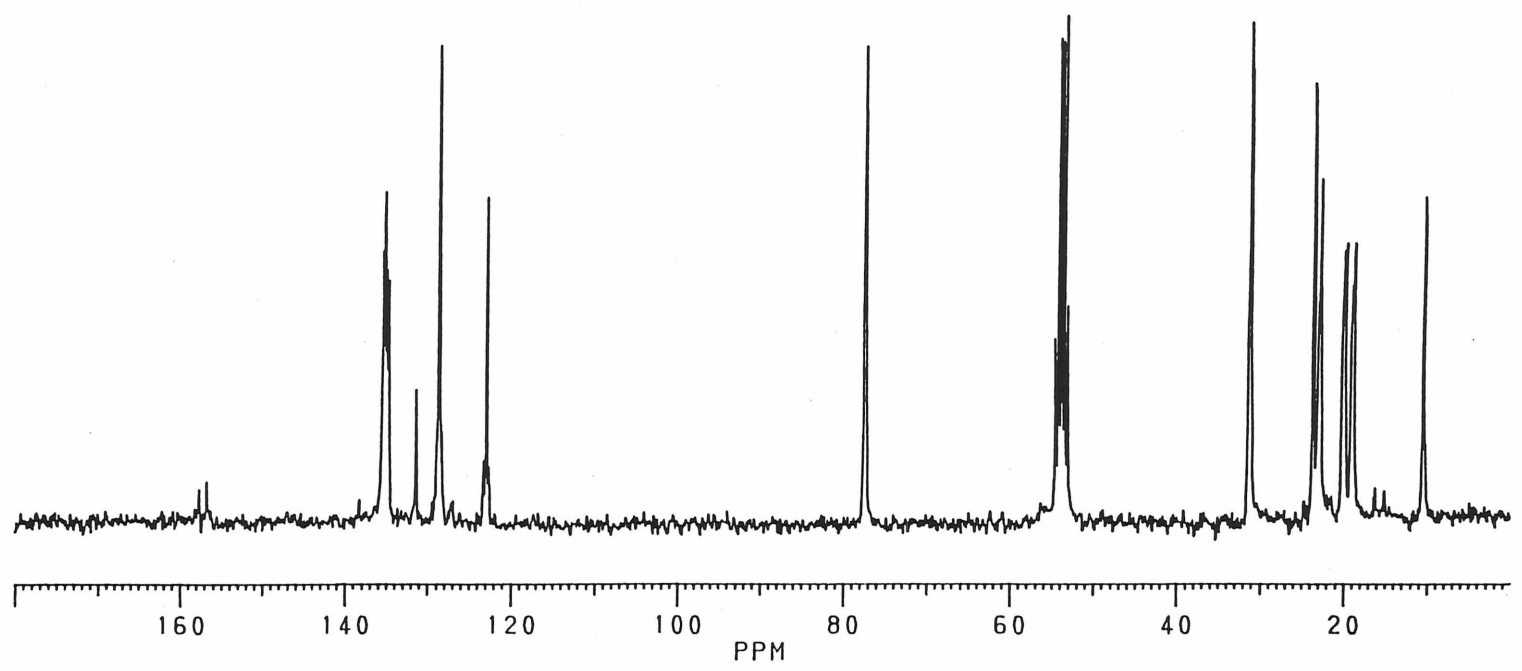
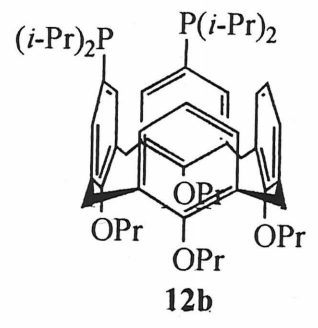


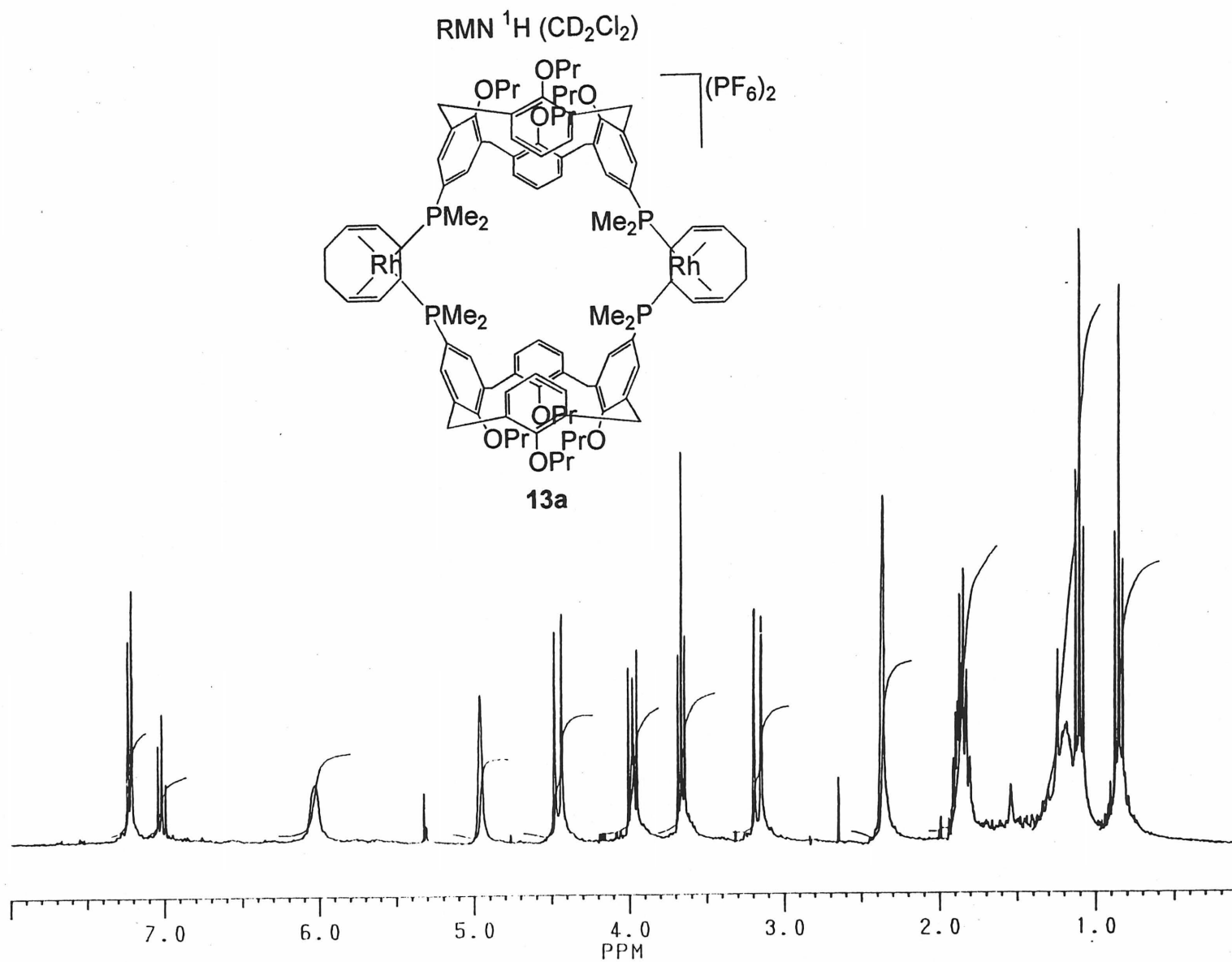
RMN ^1H (CD_2Cl_2)

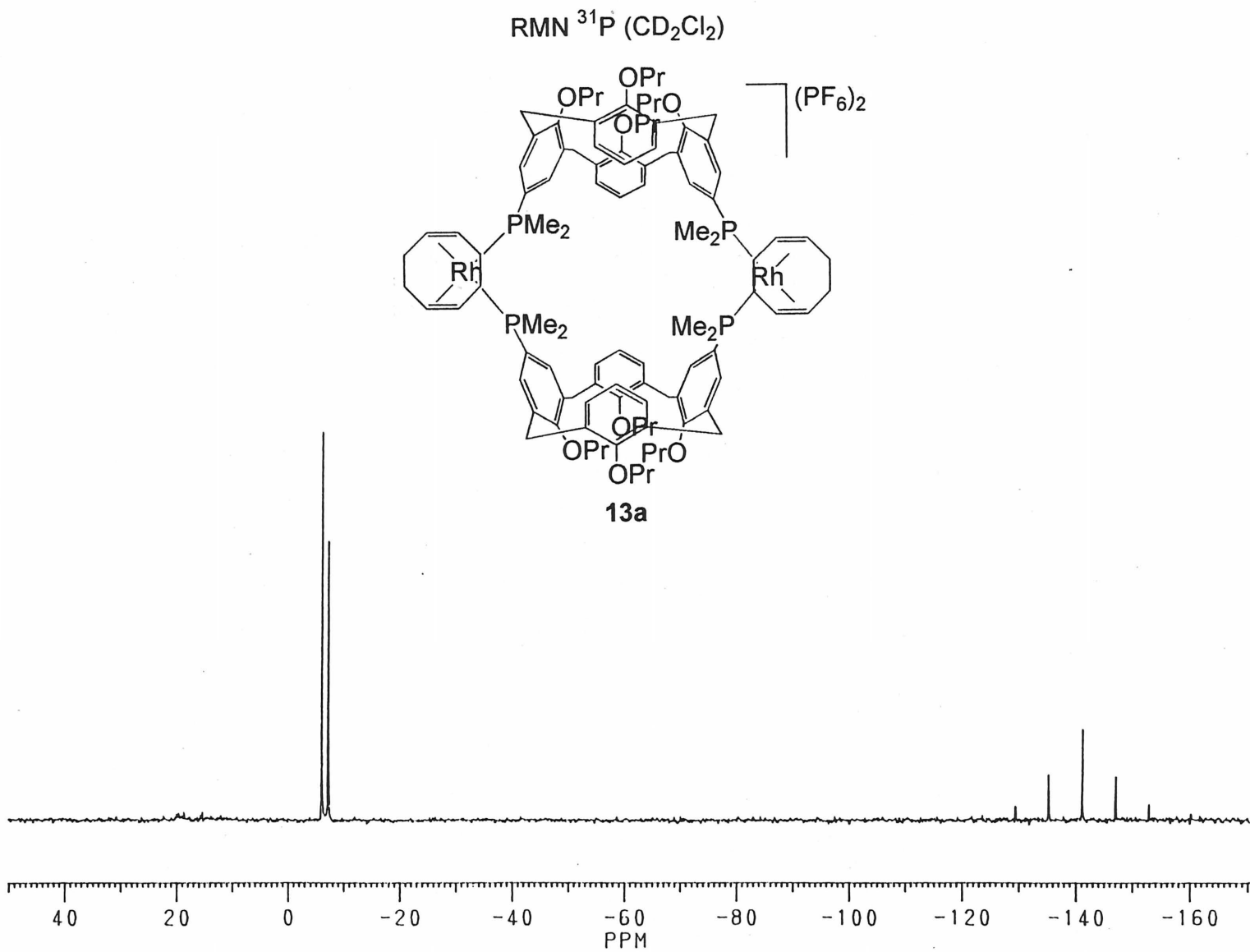


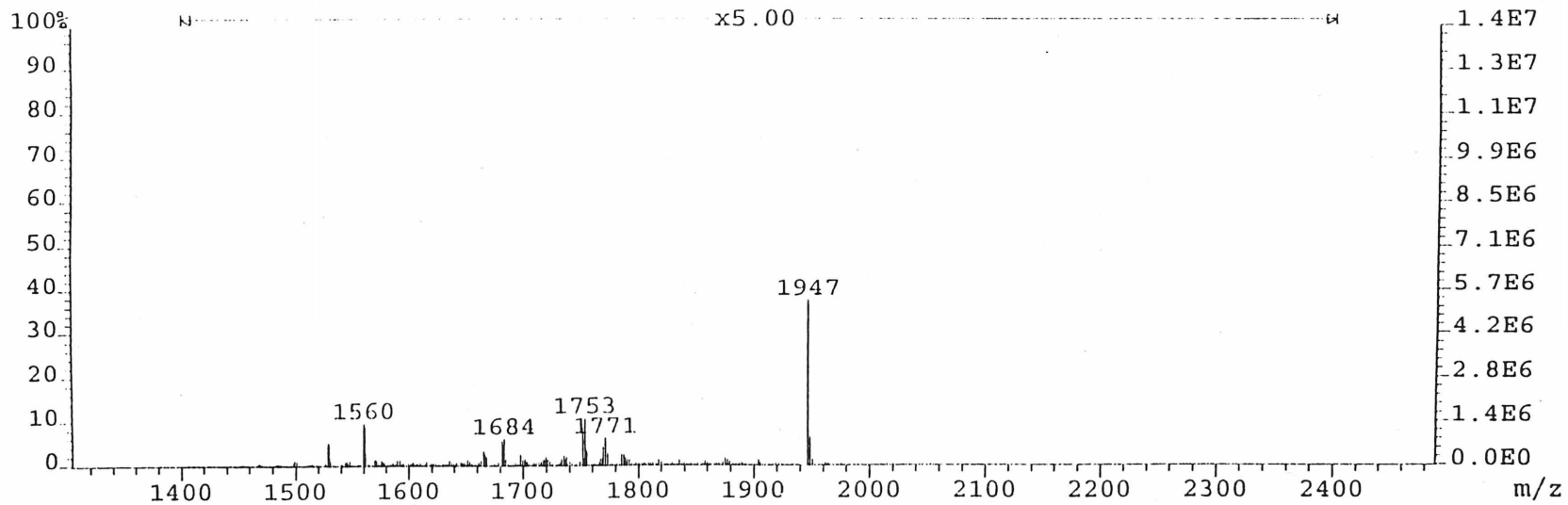
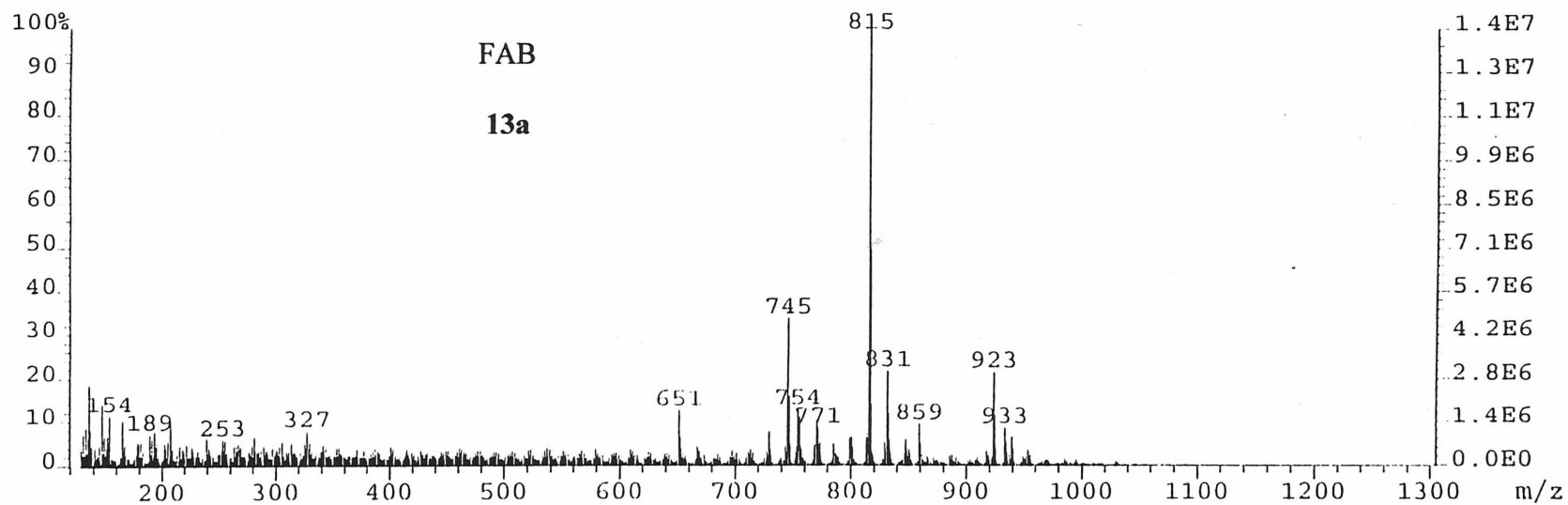


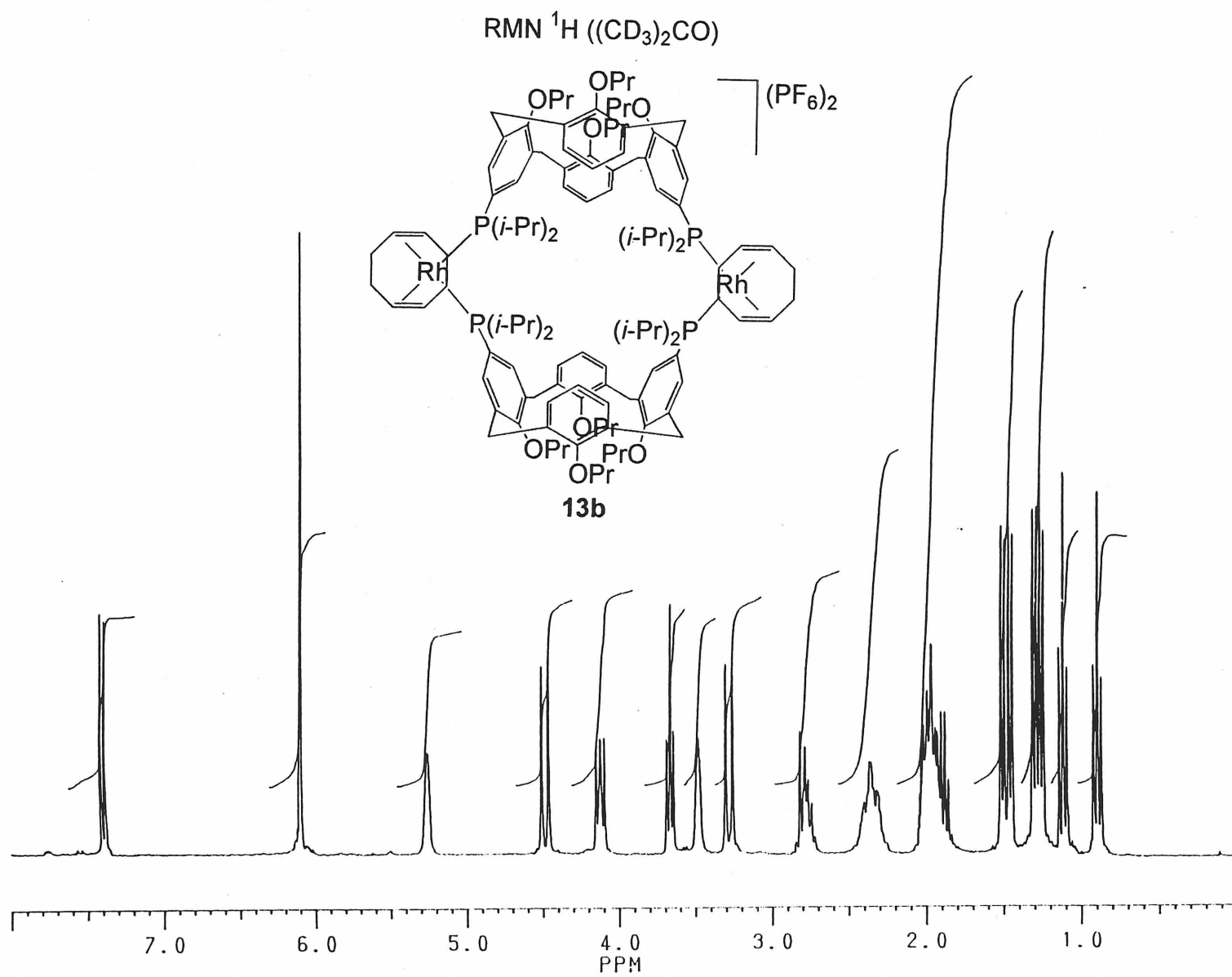
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2)

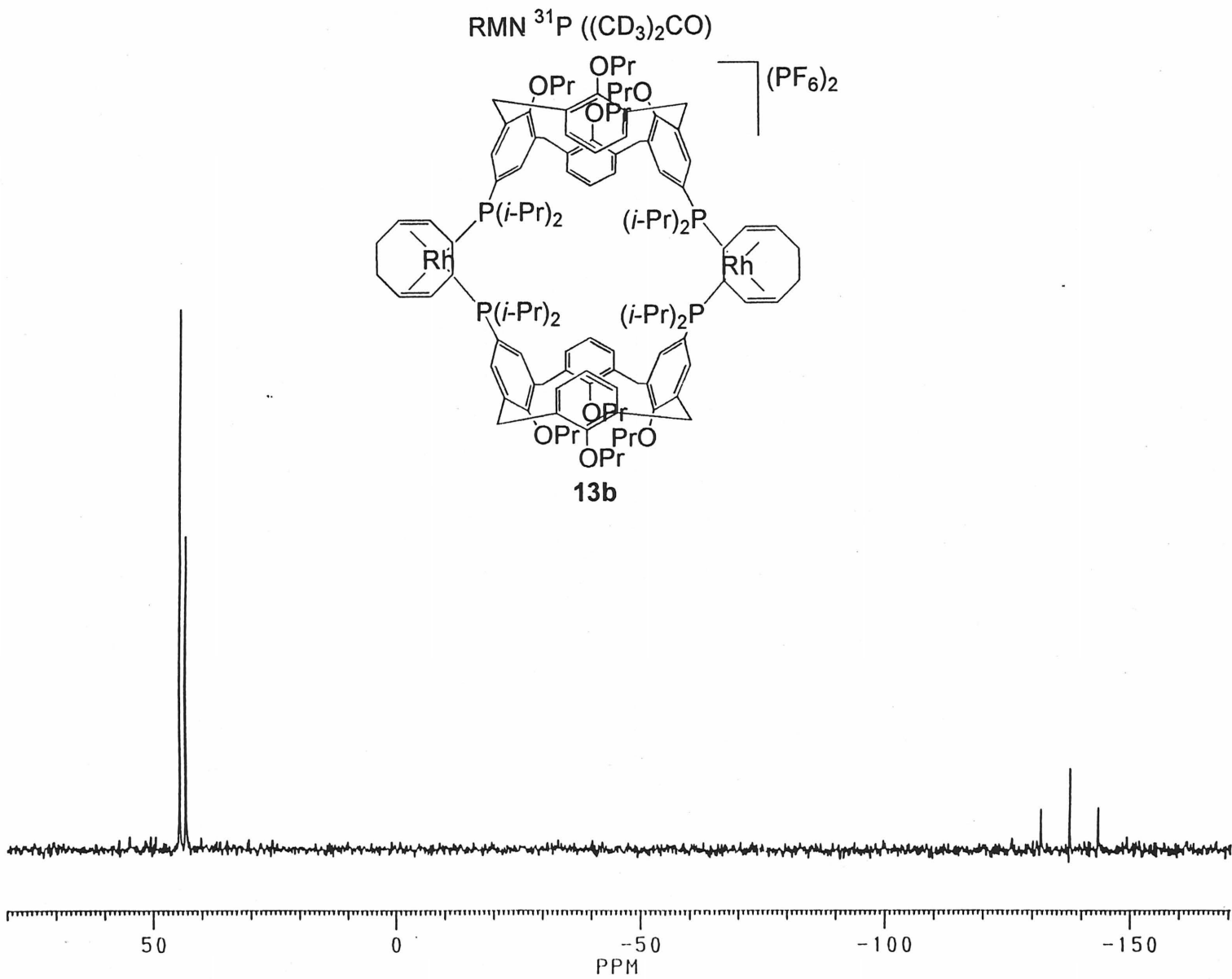




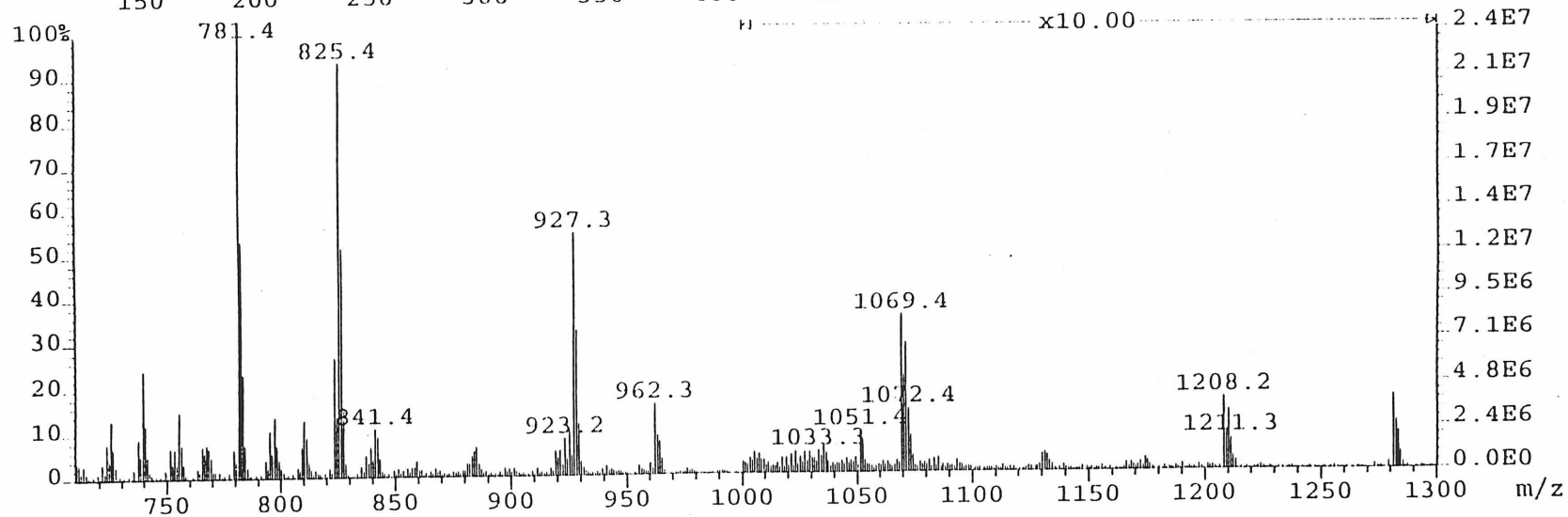
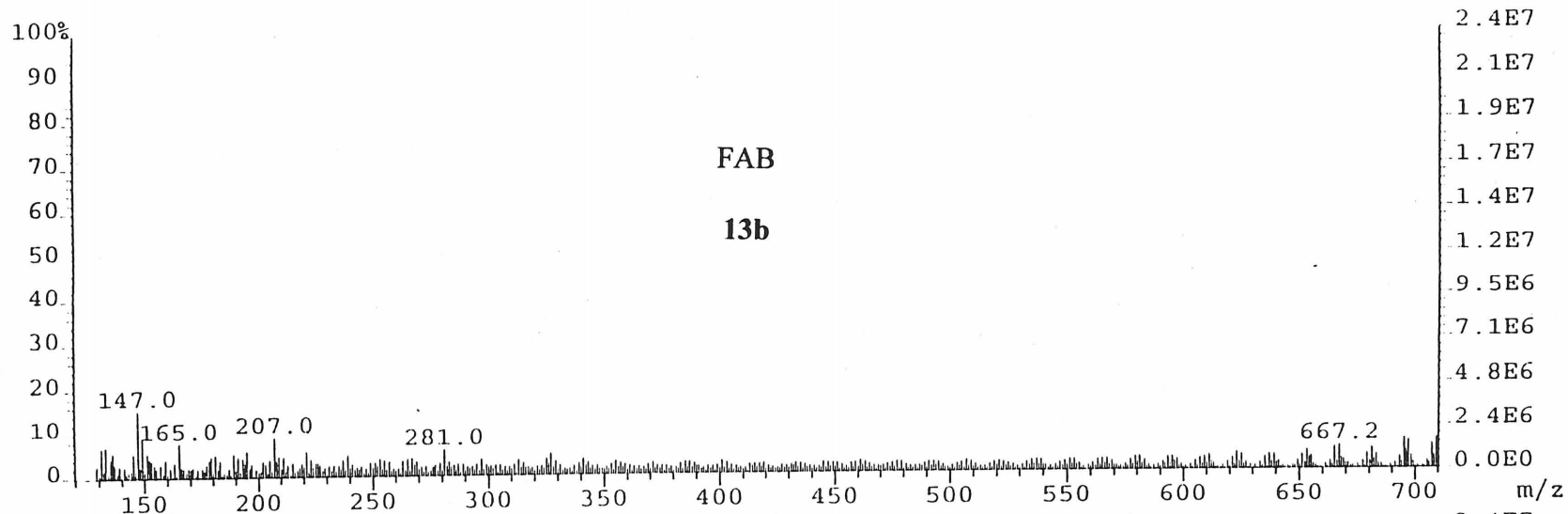


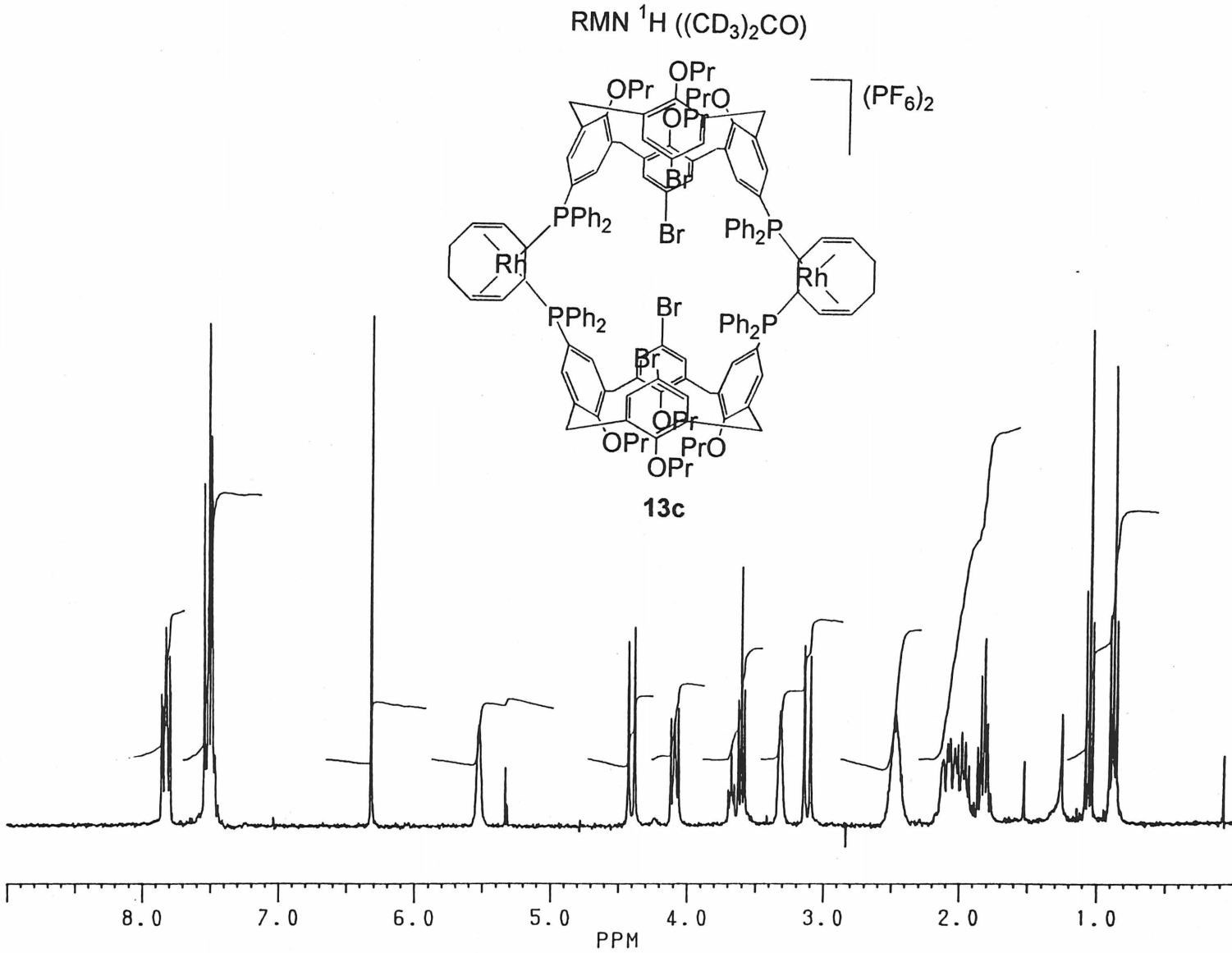




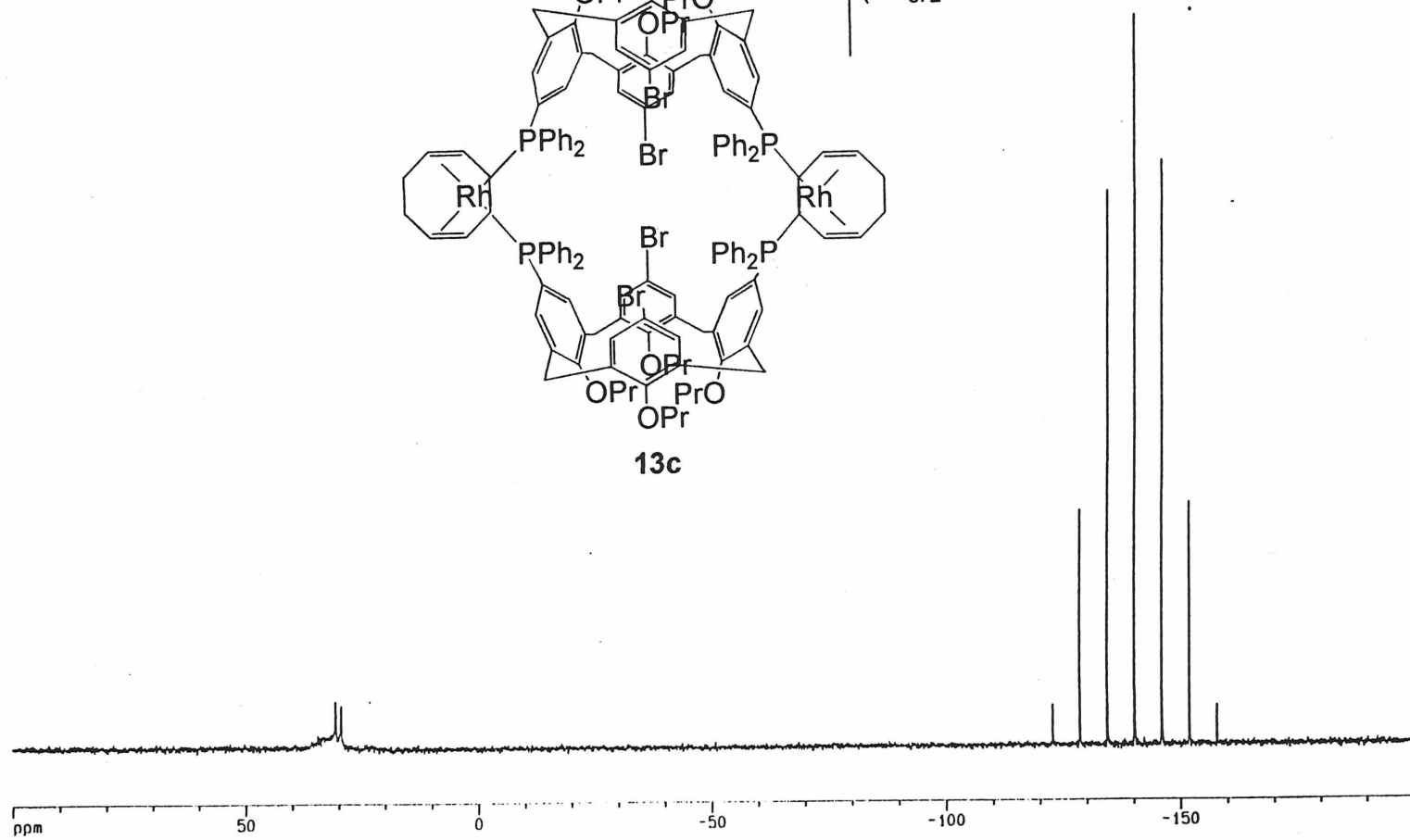
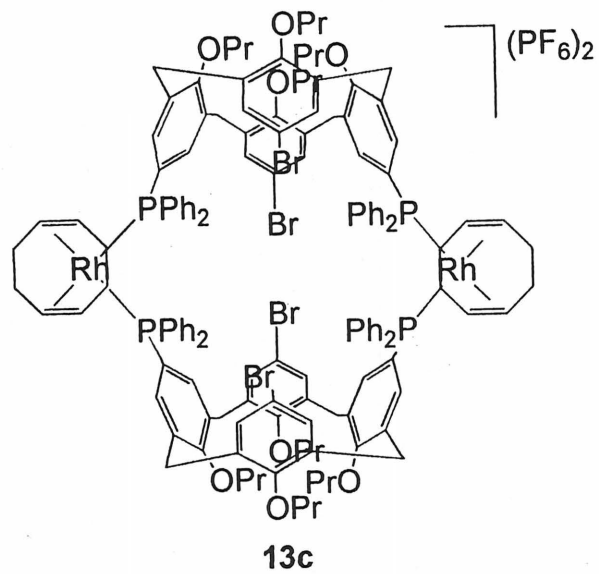


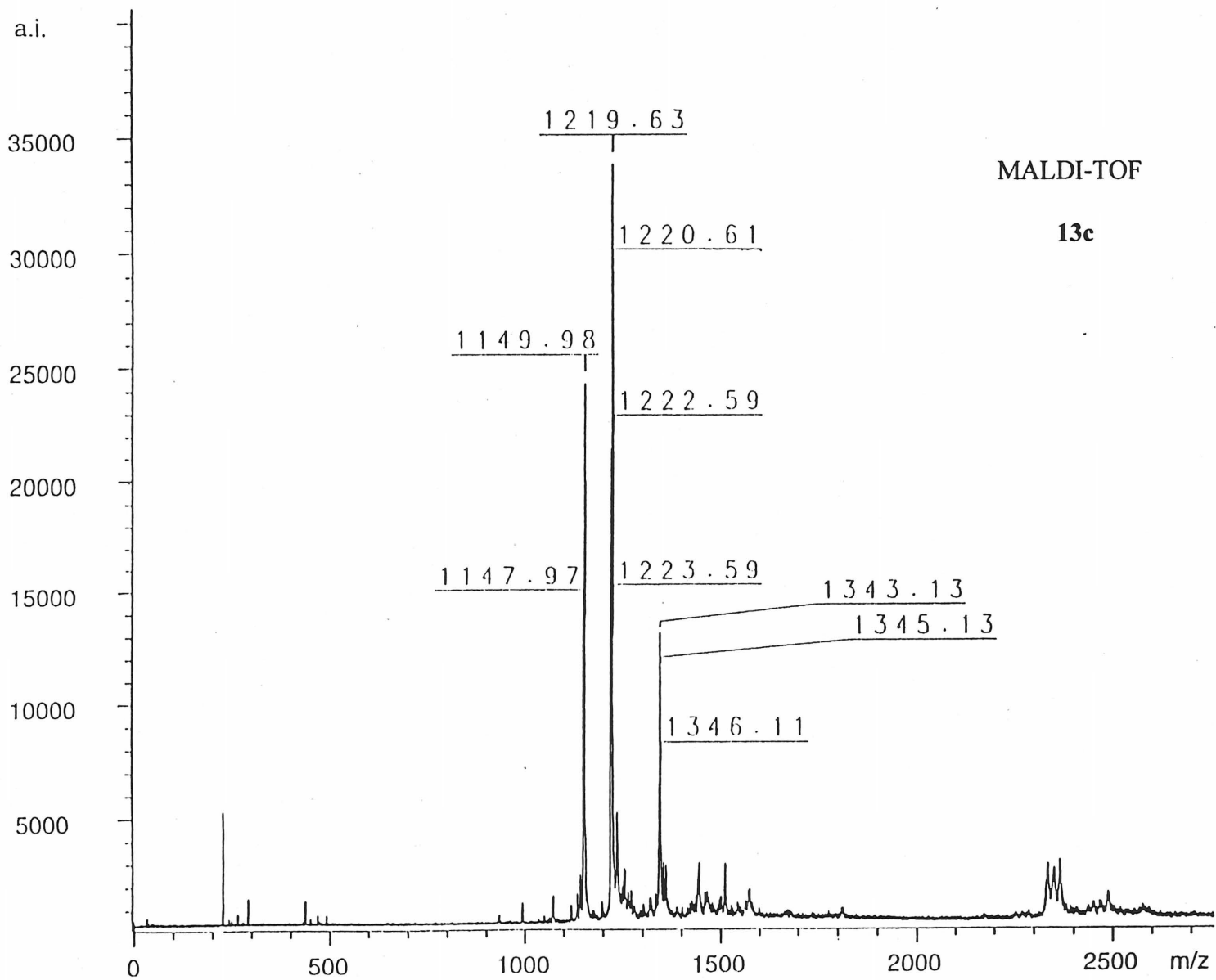
141

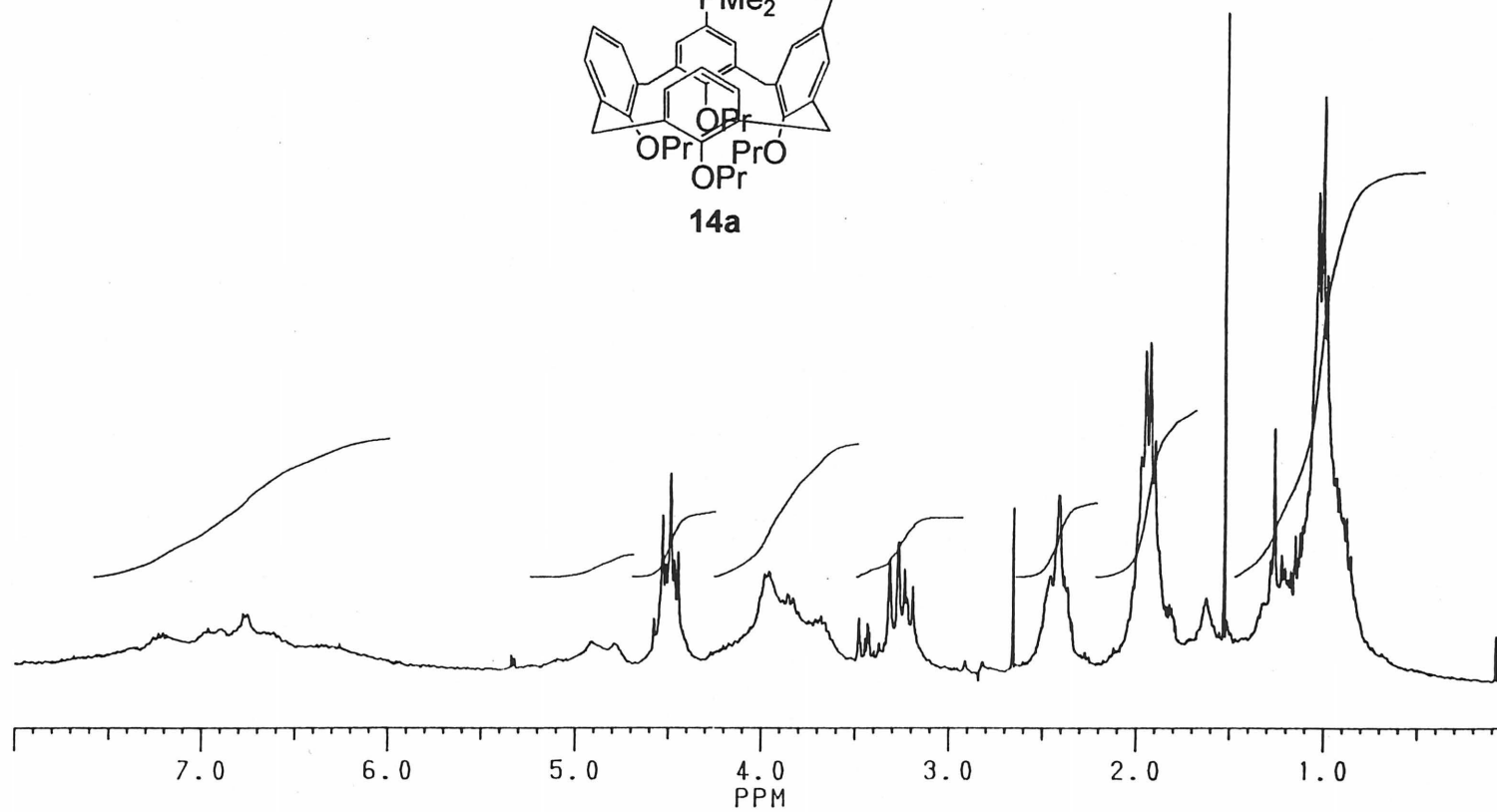
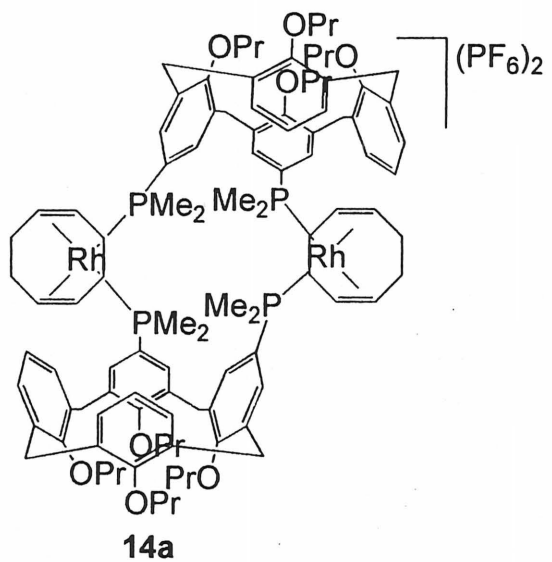




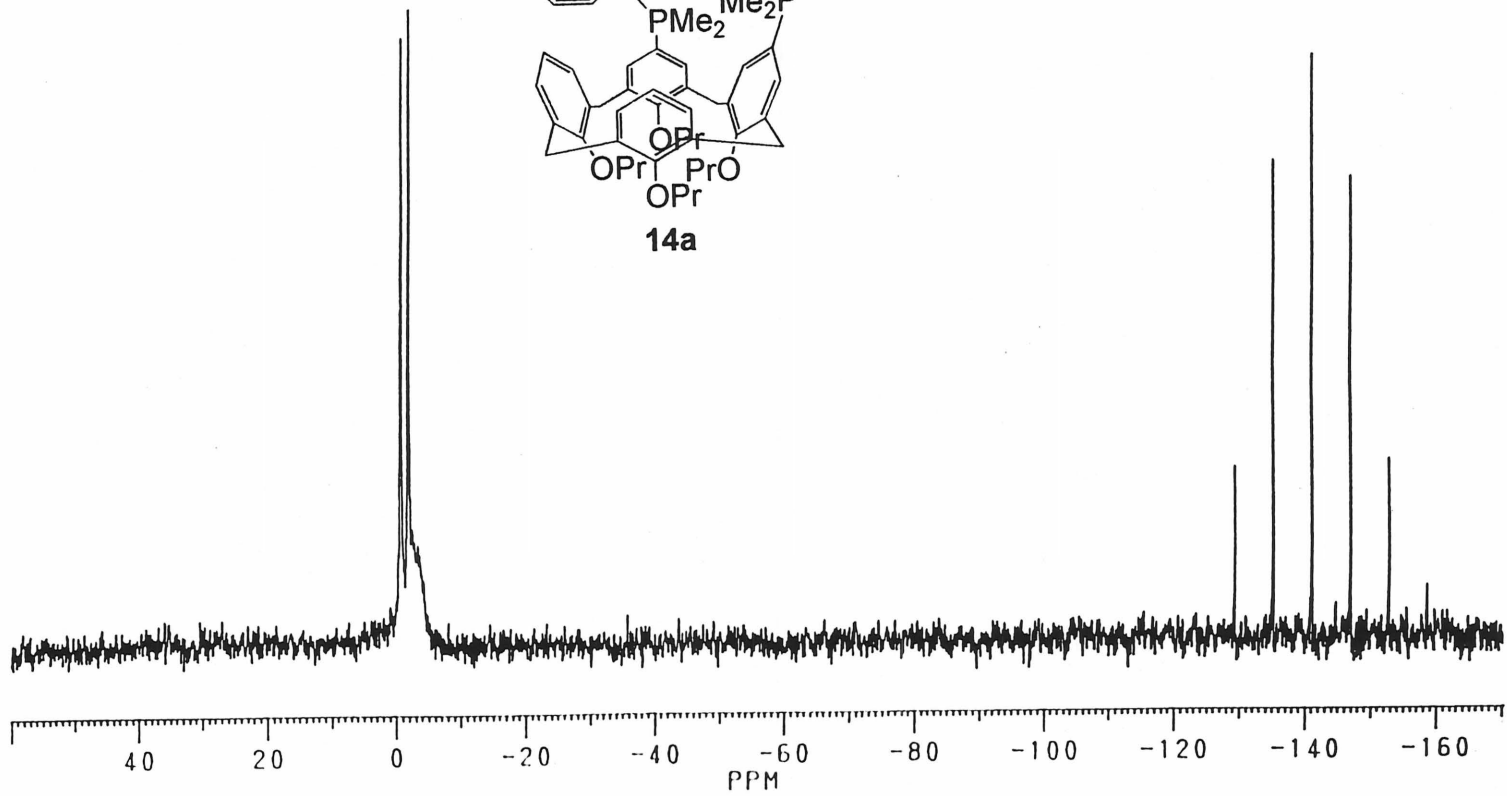
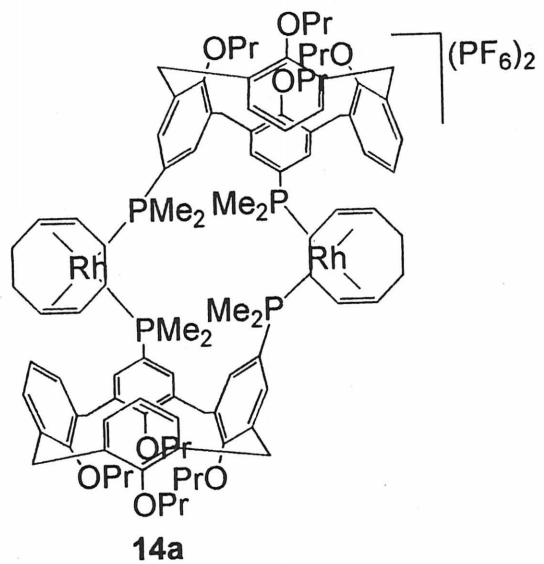
RMN ^{31}P ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)



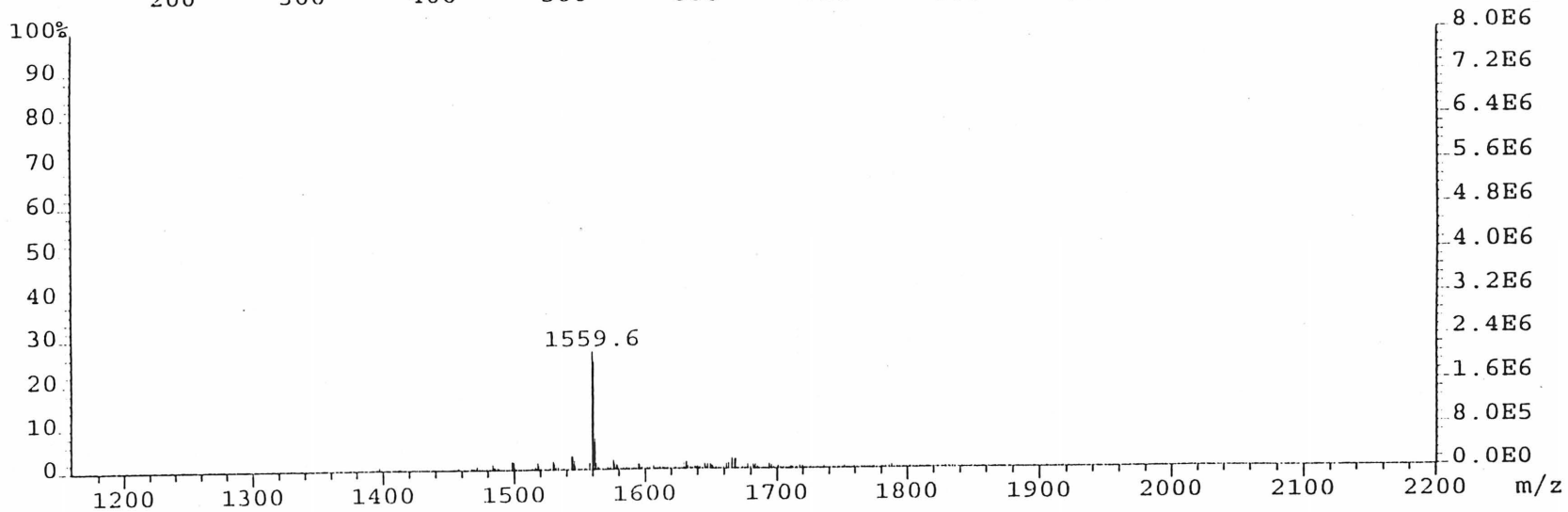
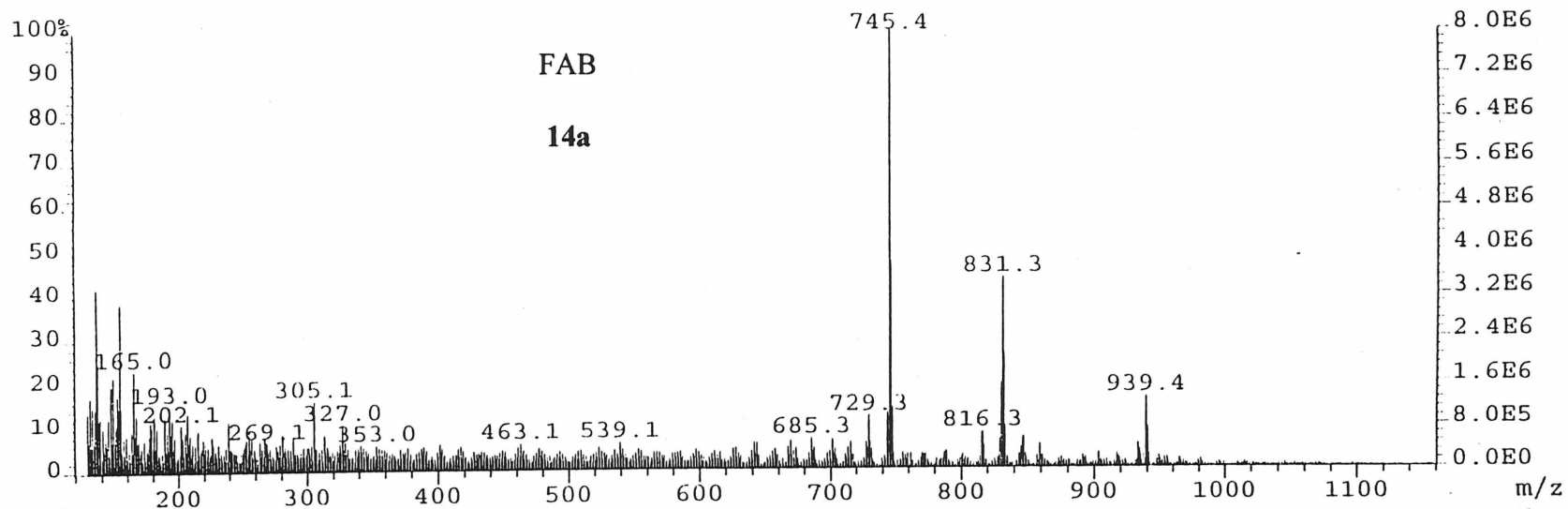


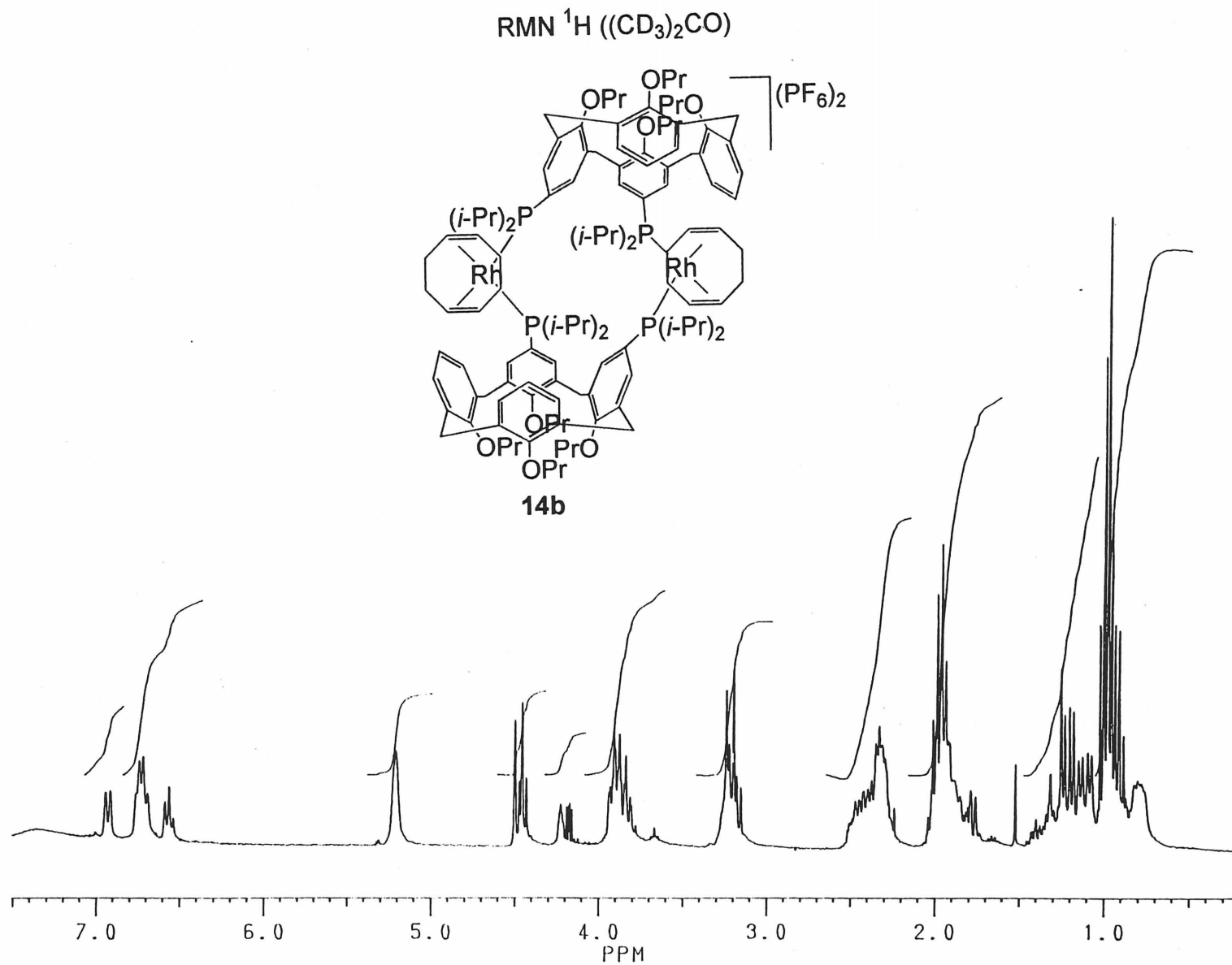
RMN ^1H (CD_2Cl_2)

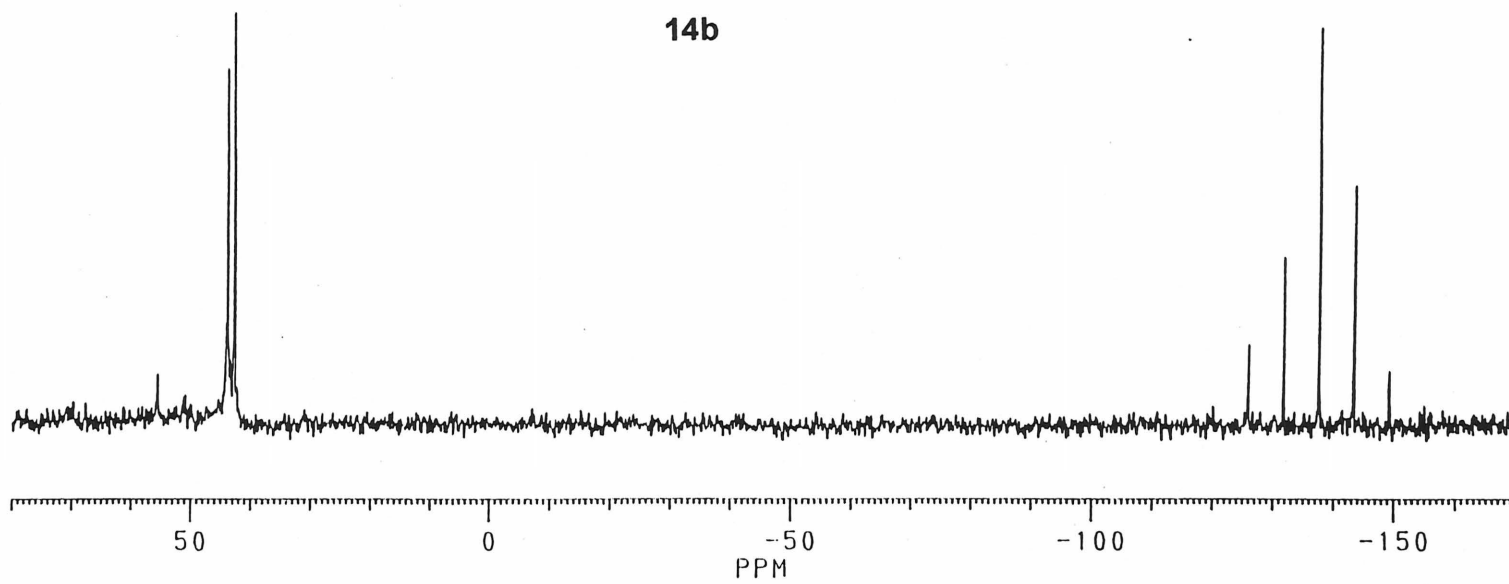
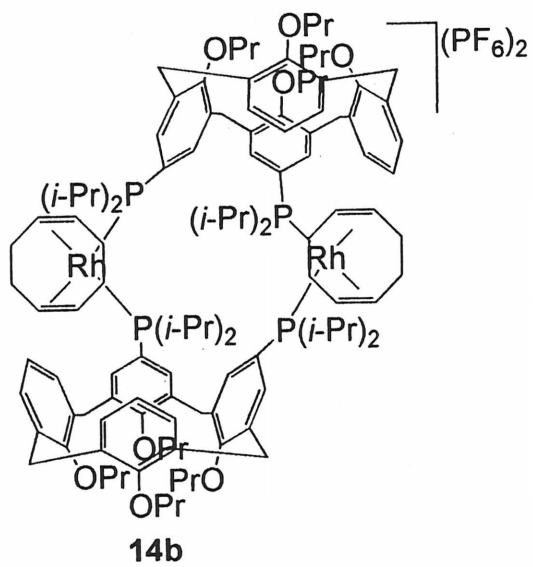
RMN ^{31}P (CD_2Cl_2)



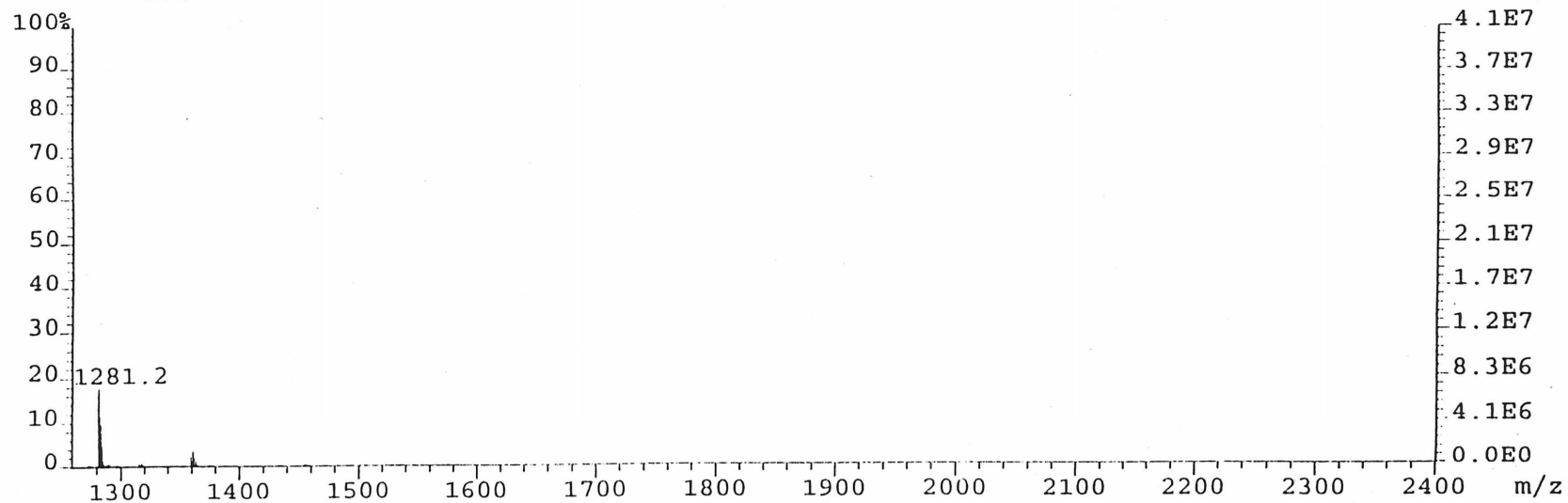
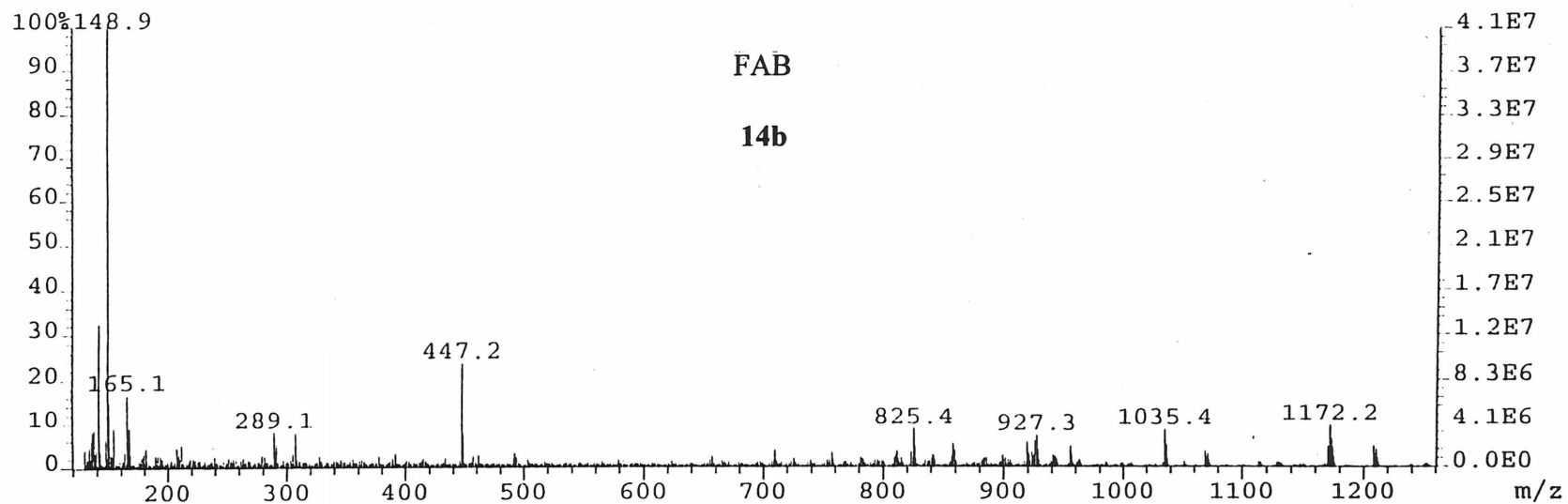
147

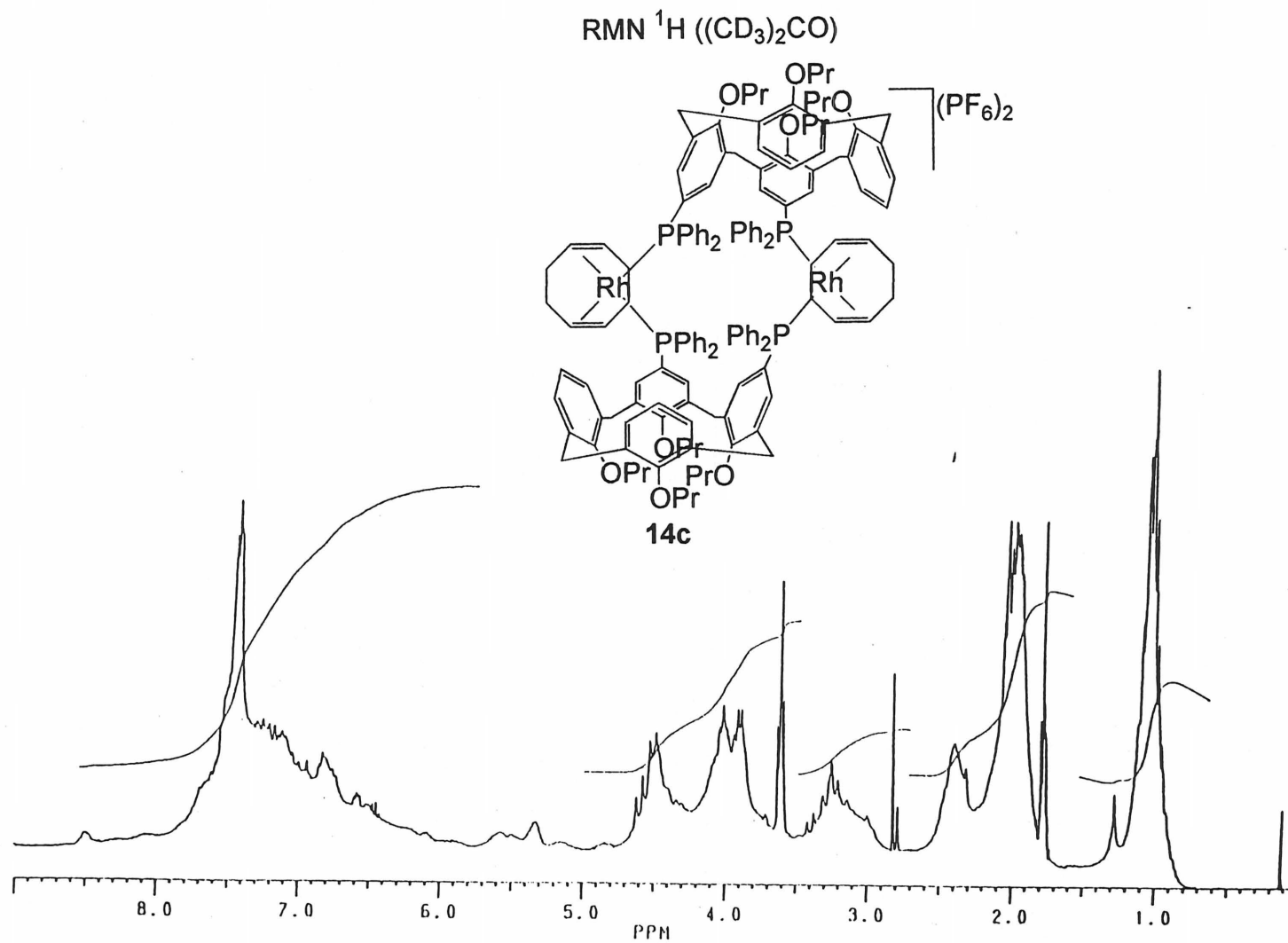




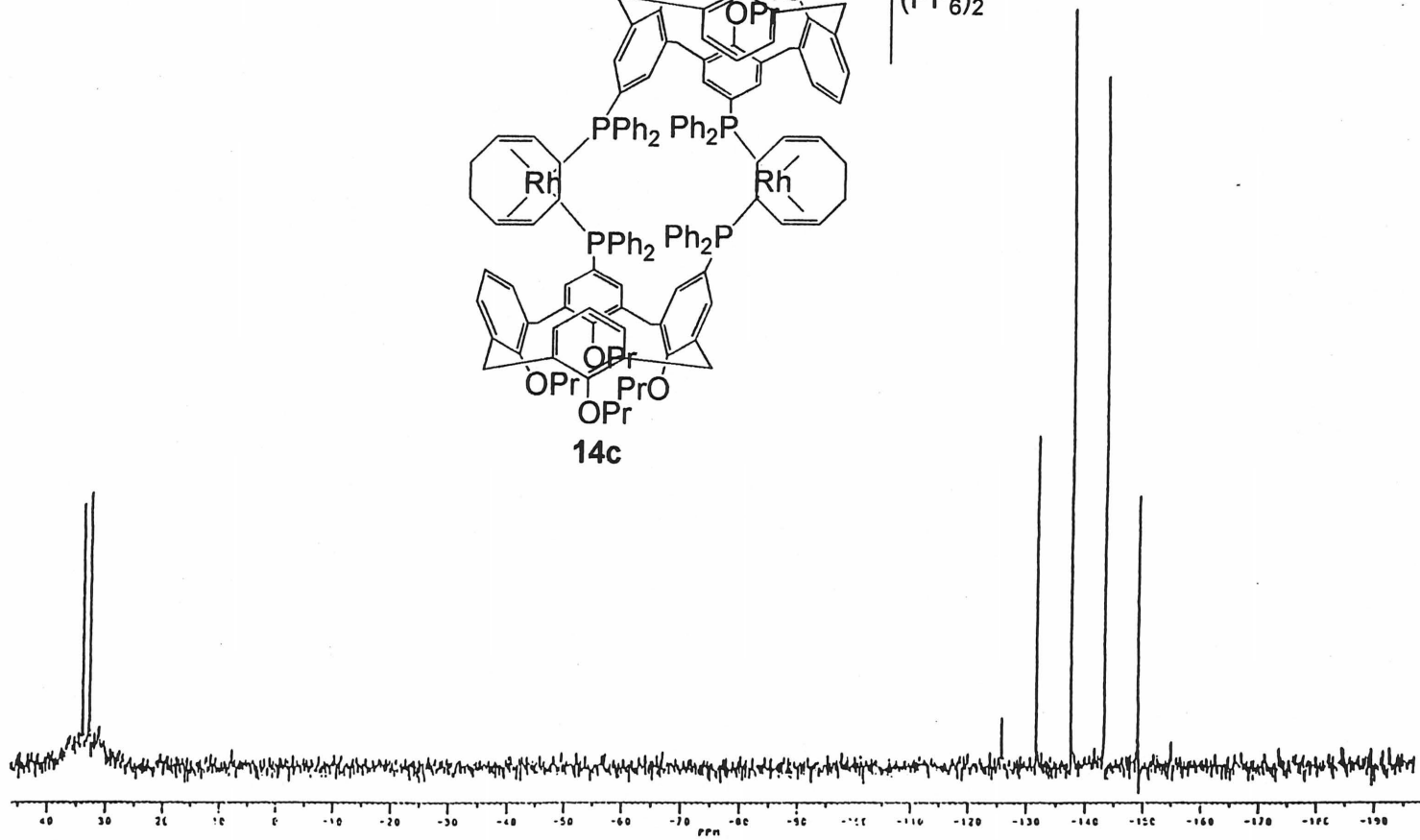
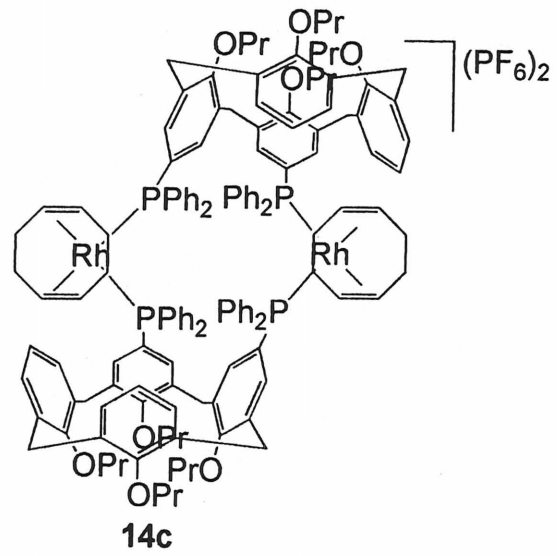
RMN ^{31}P ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)

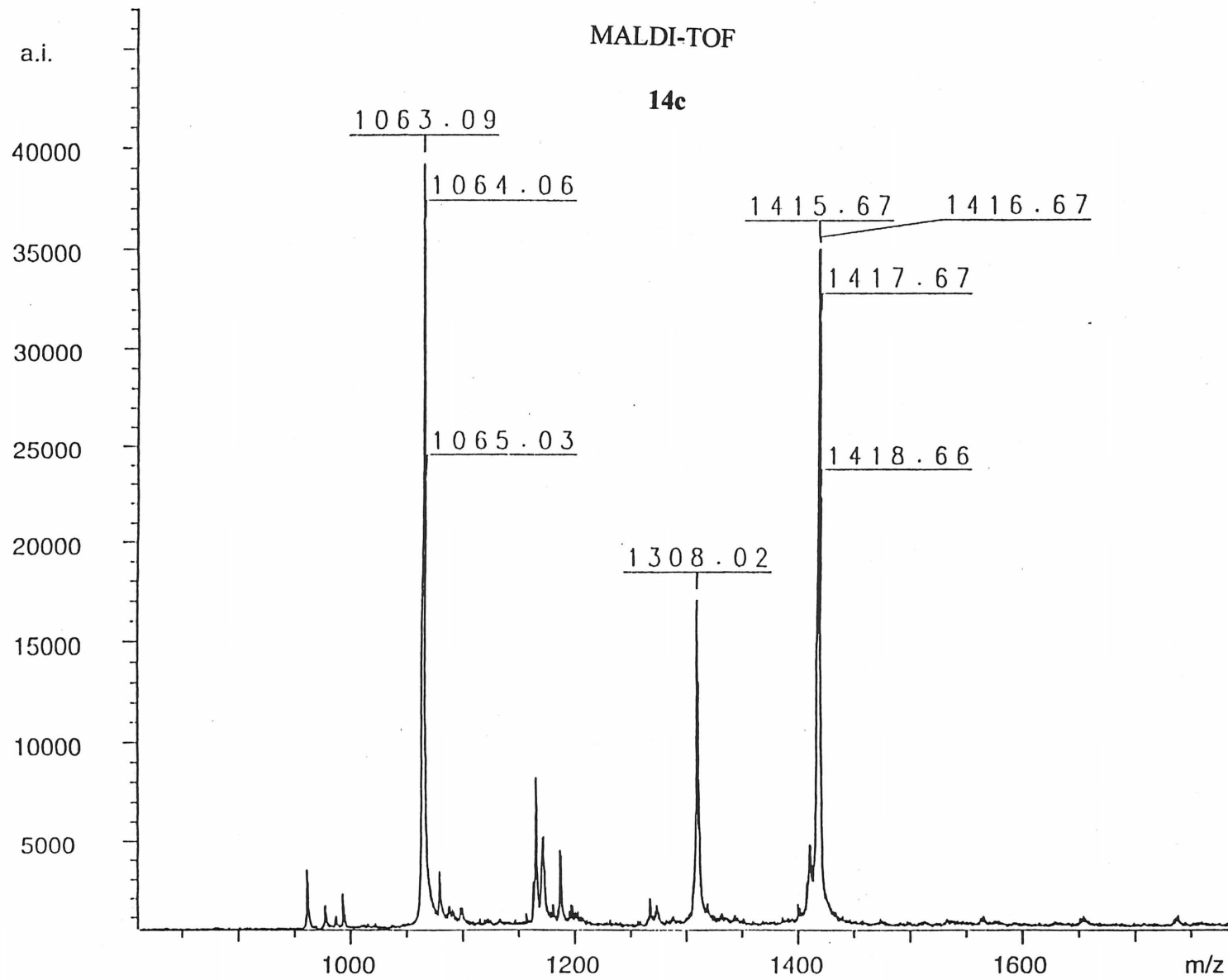
150



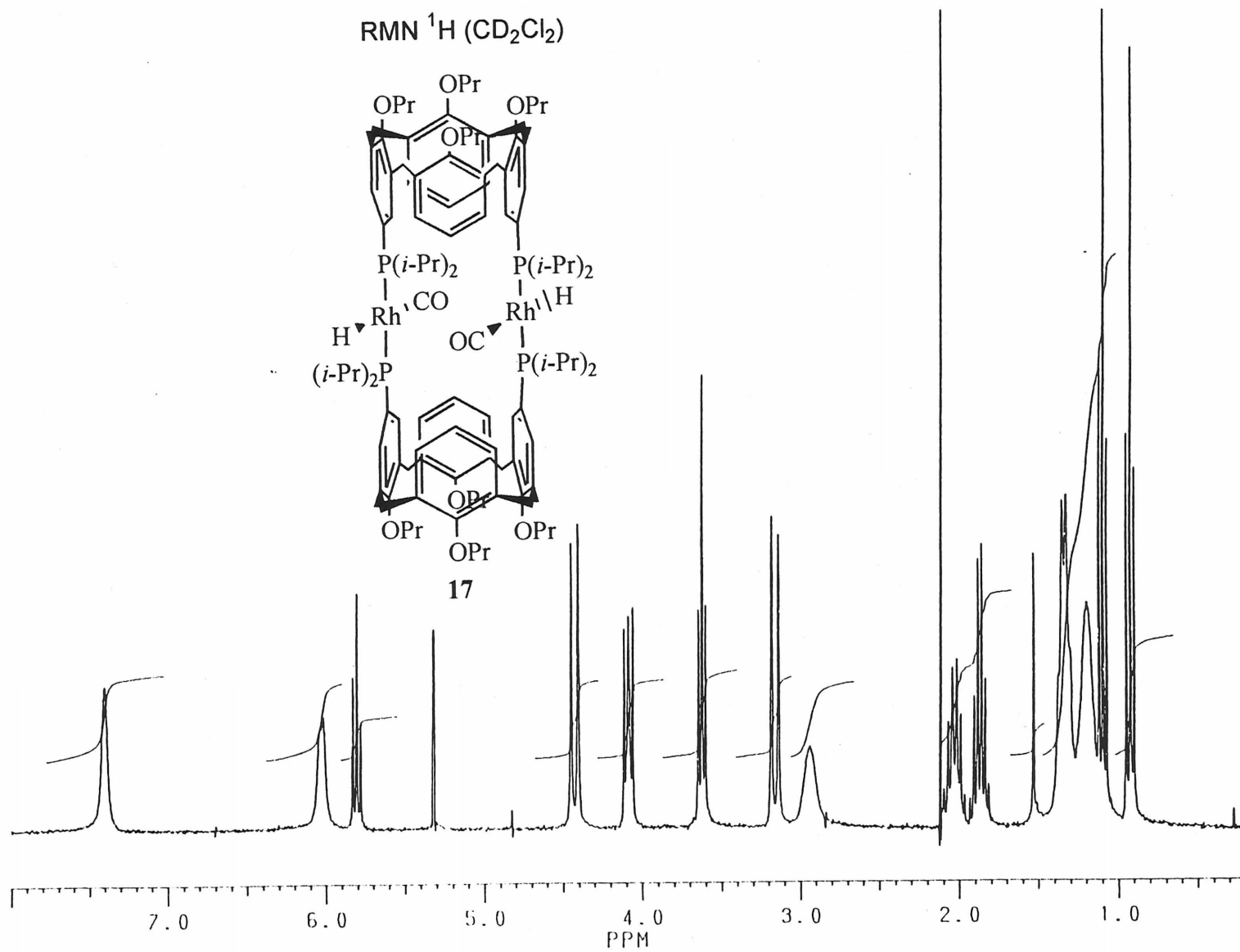
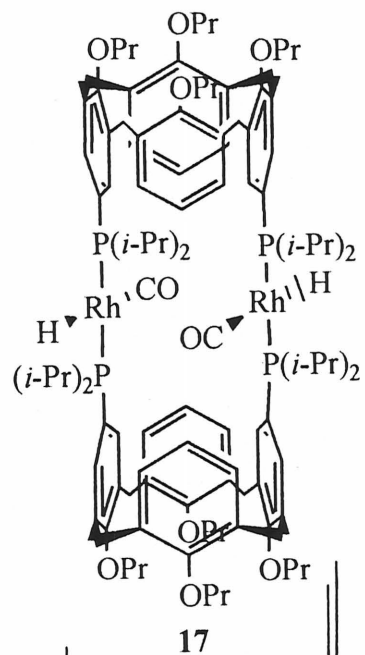


RMN ^{31}P $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

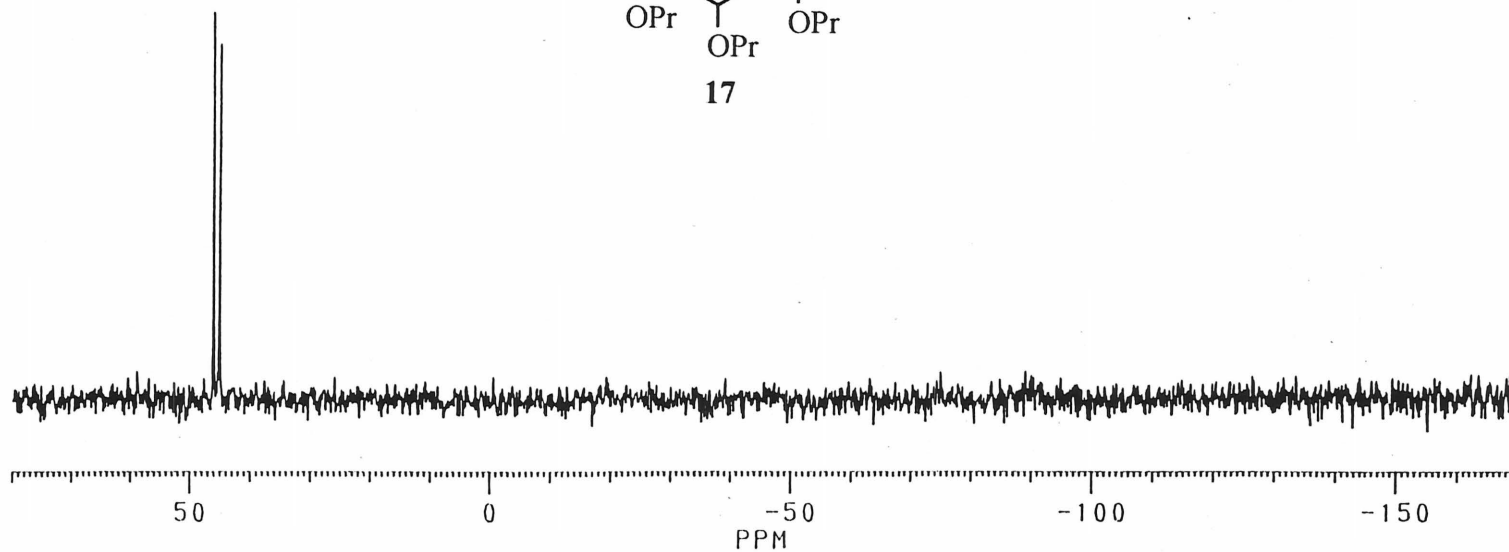
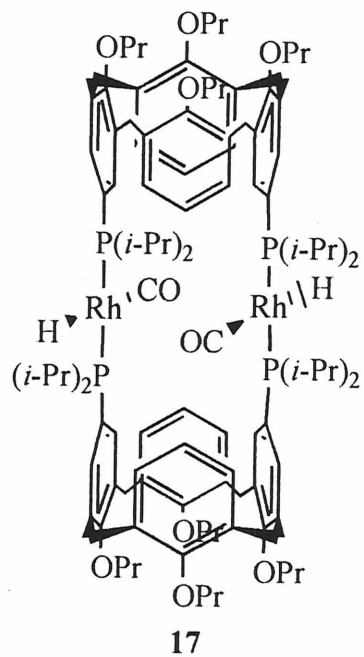




RMN ^1H (CD_2Cl_2)

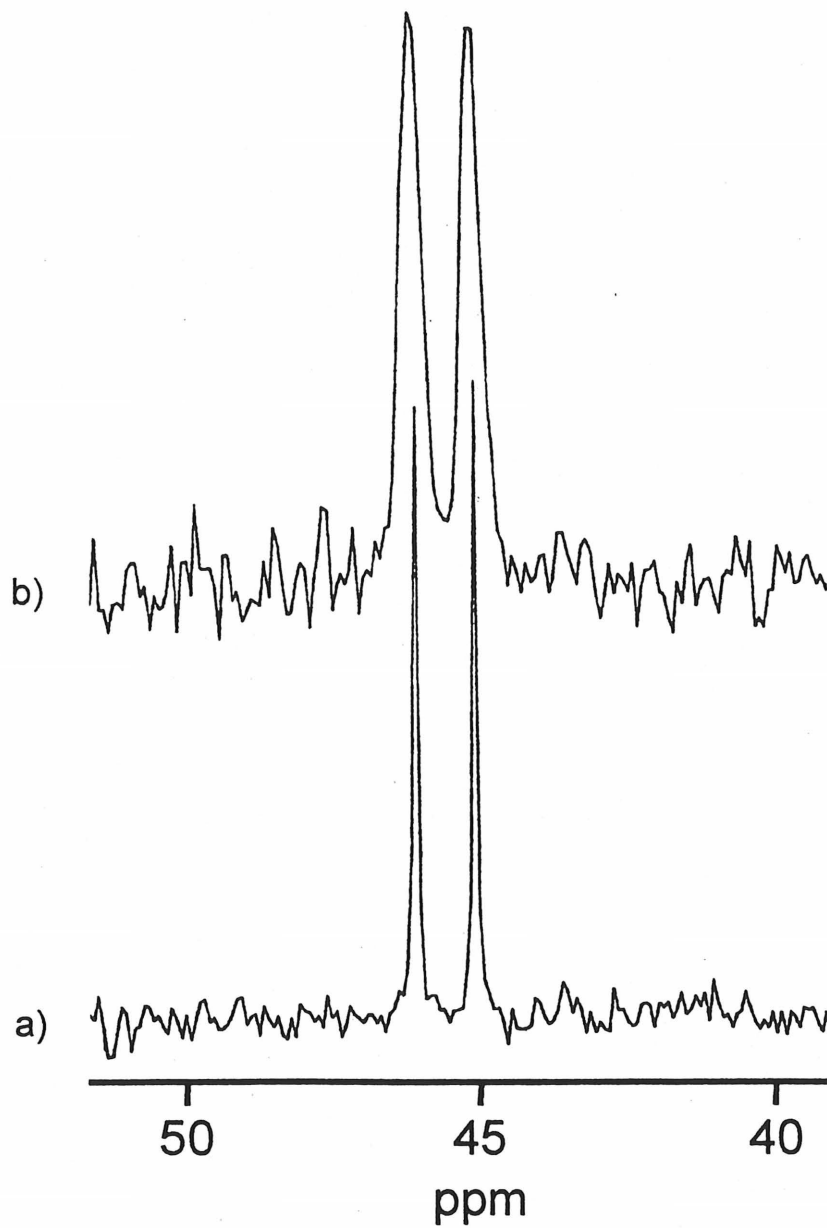


RMN ^{31}P (CD_2Cl_2)



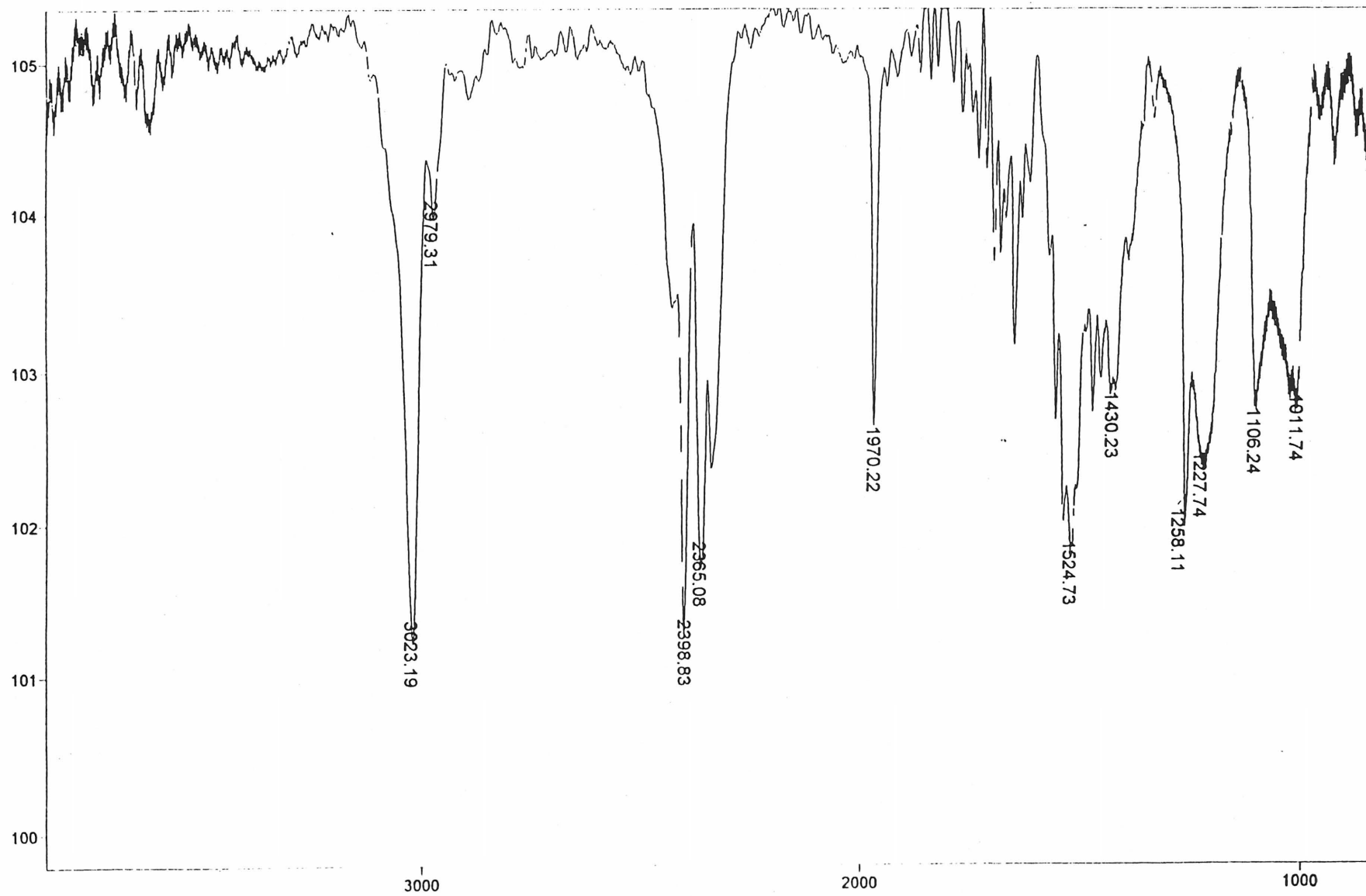
a) RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) $\{^1\text{H}\}$ (découplé) de 17

b) RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) (non-découplé) de 17



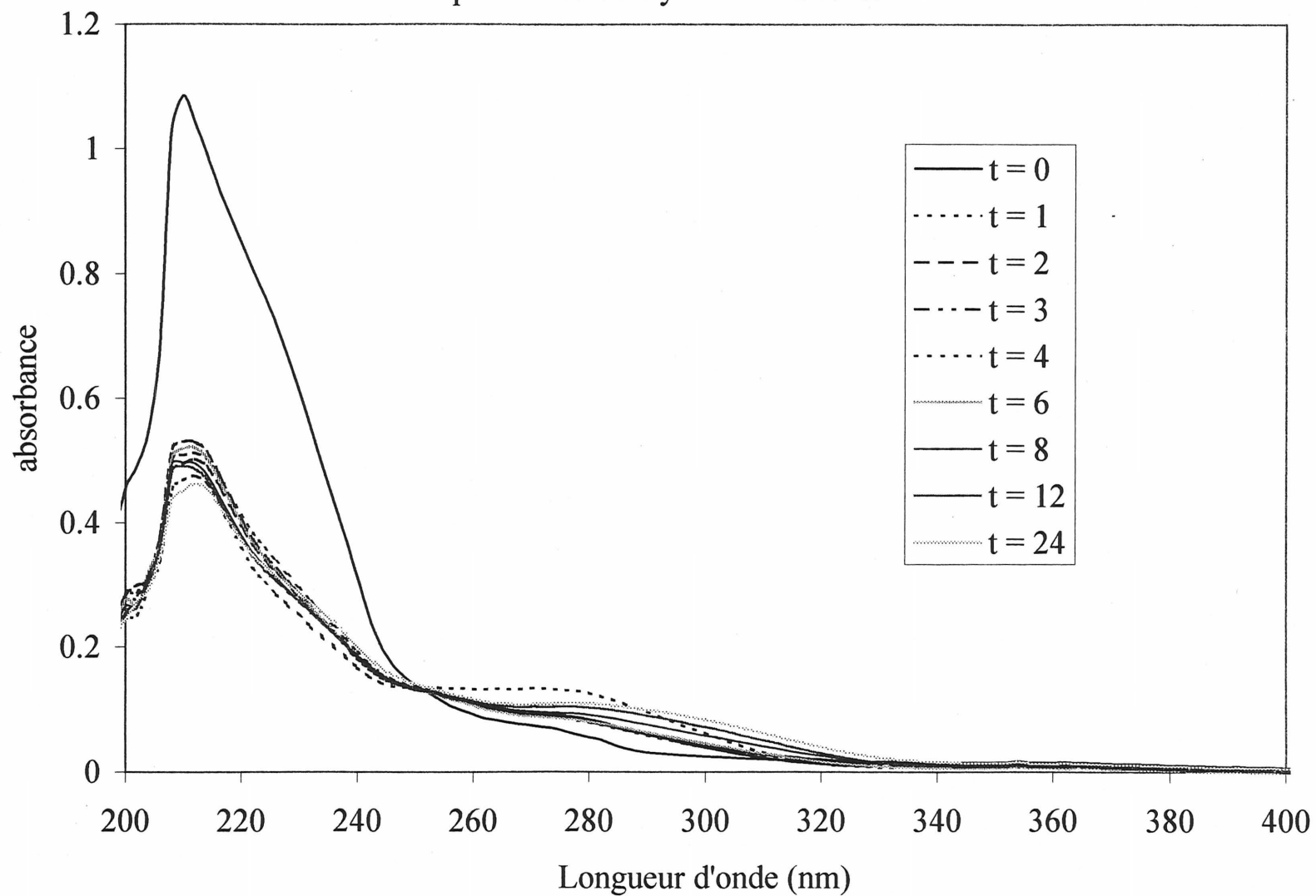
Spectre IR du composé 17

157

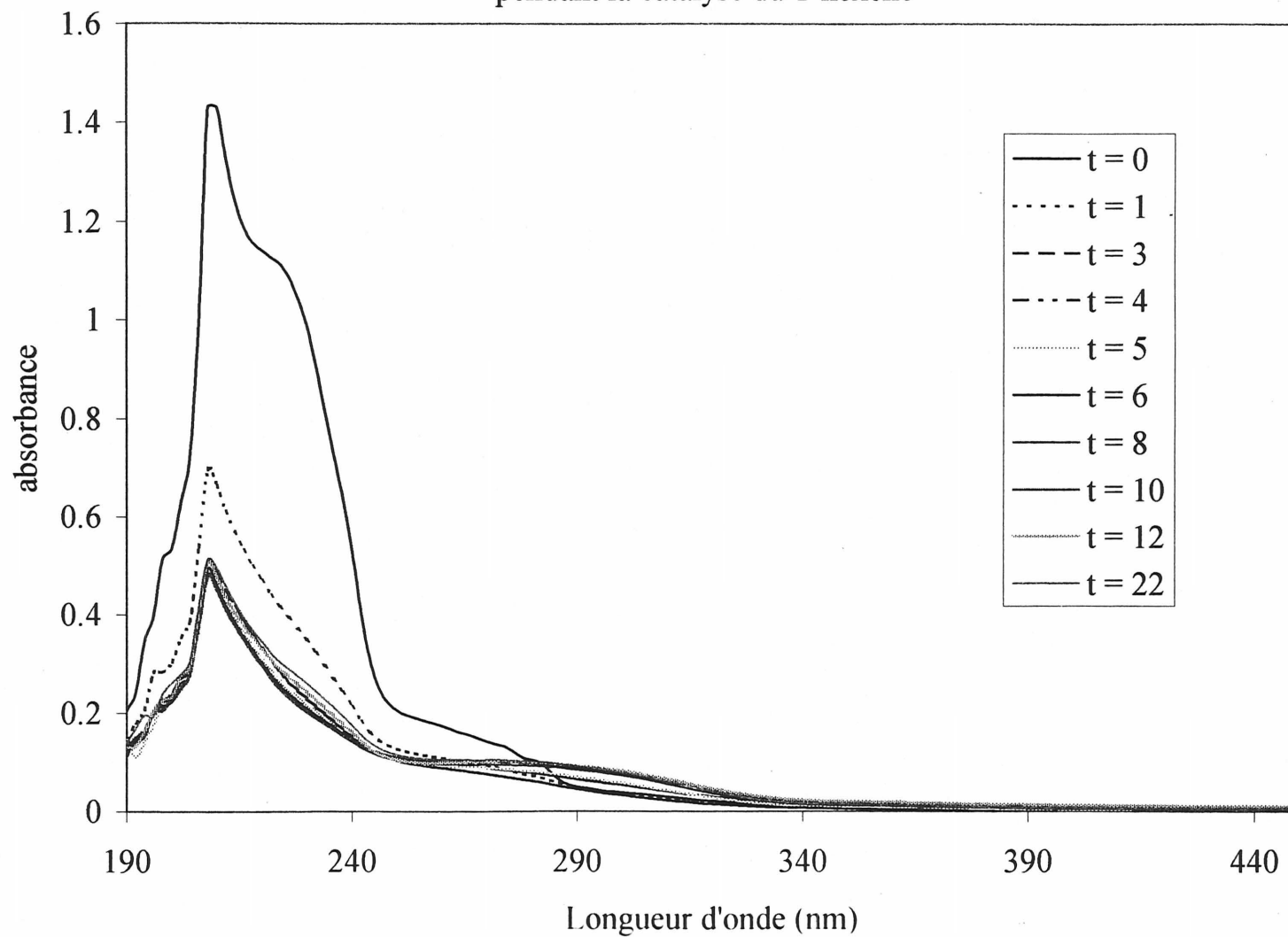


2. Spectres UV-vis de l'évolution des complexes 13b et 14b en fonction du temps pour la réaction d'hydroformylation du 1-hexène

Évolution du spectre UV du $[5,17-(i\text{-Pr}_2\text{P})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (13b)
pendant la catalyse du 1-hexène.

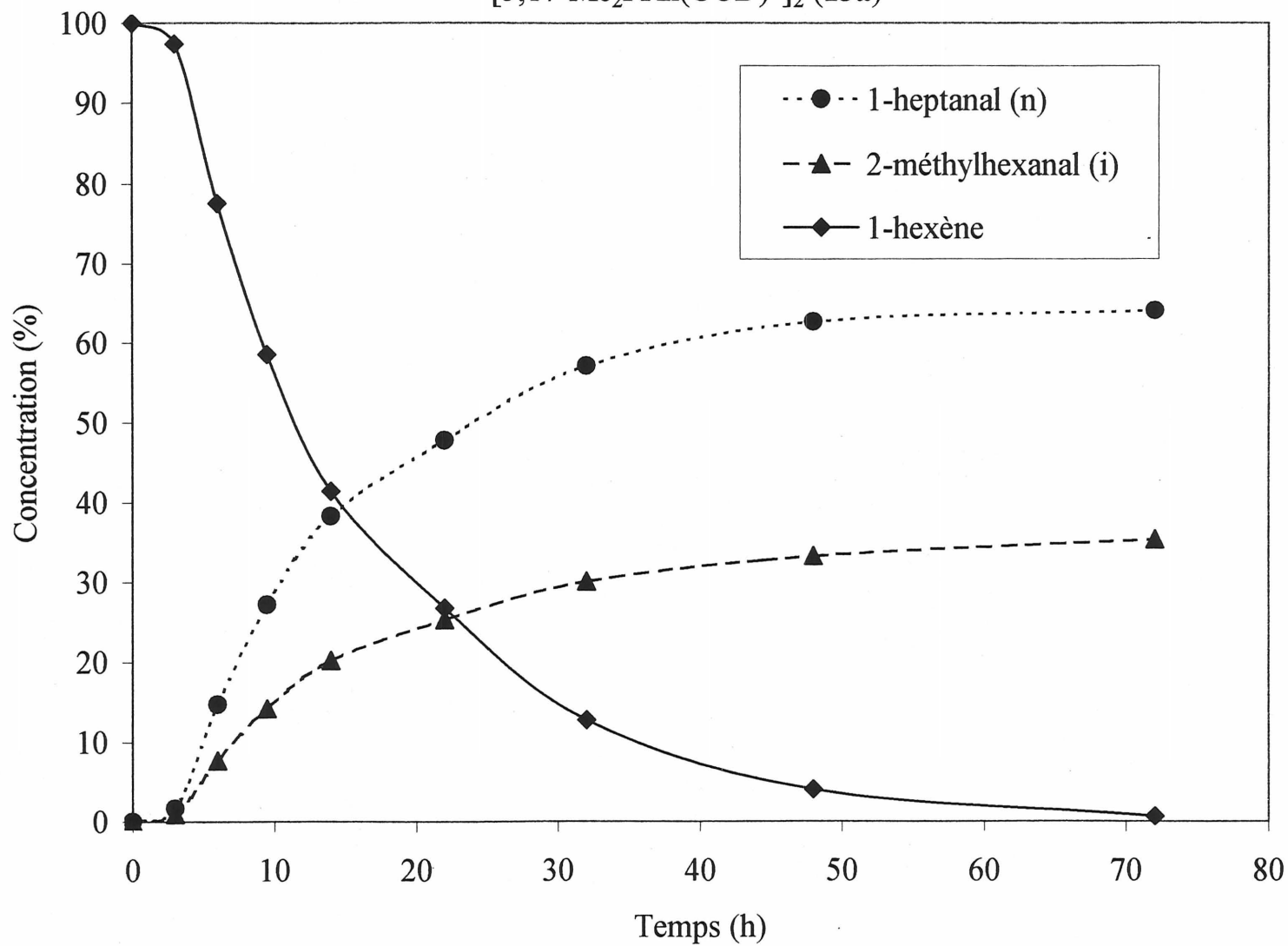


Évolution du spectre UV du $[5,11-(i\text{-PrP})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (**14b**)
pendant la catalyse du 1-hexène

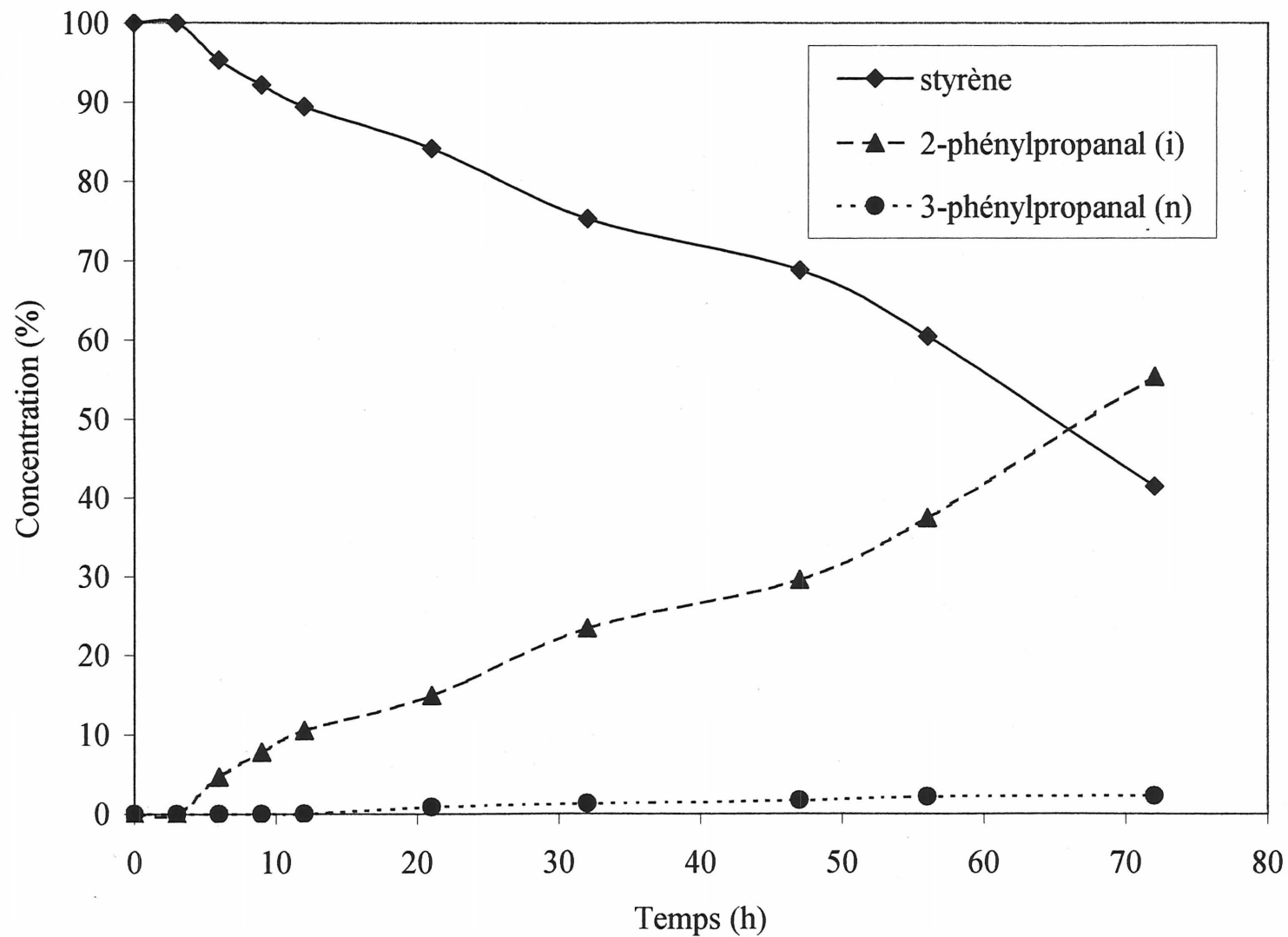


3. Courbes d'évolution des réactions d'hydroformylations

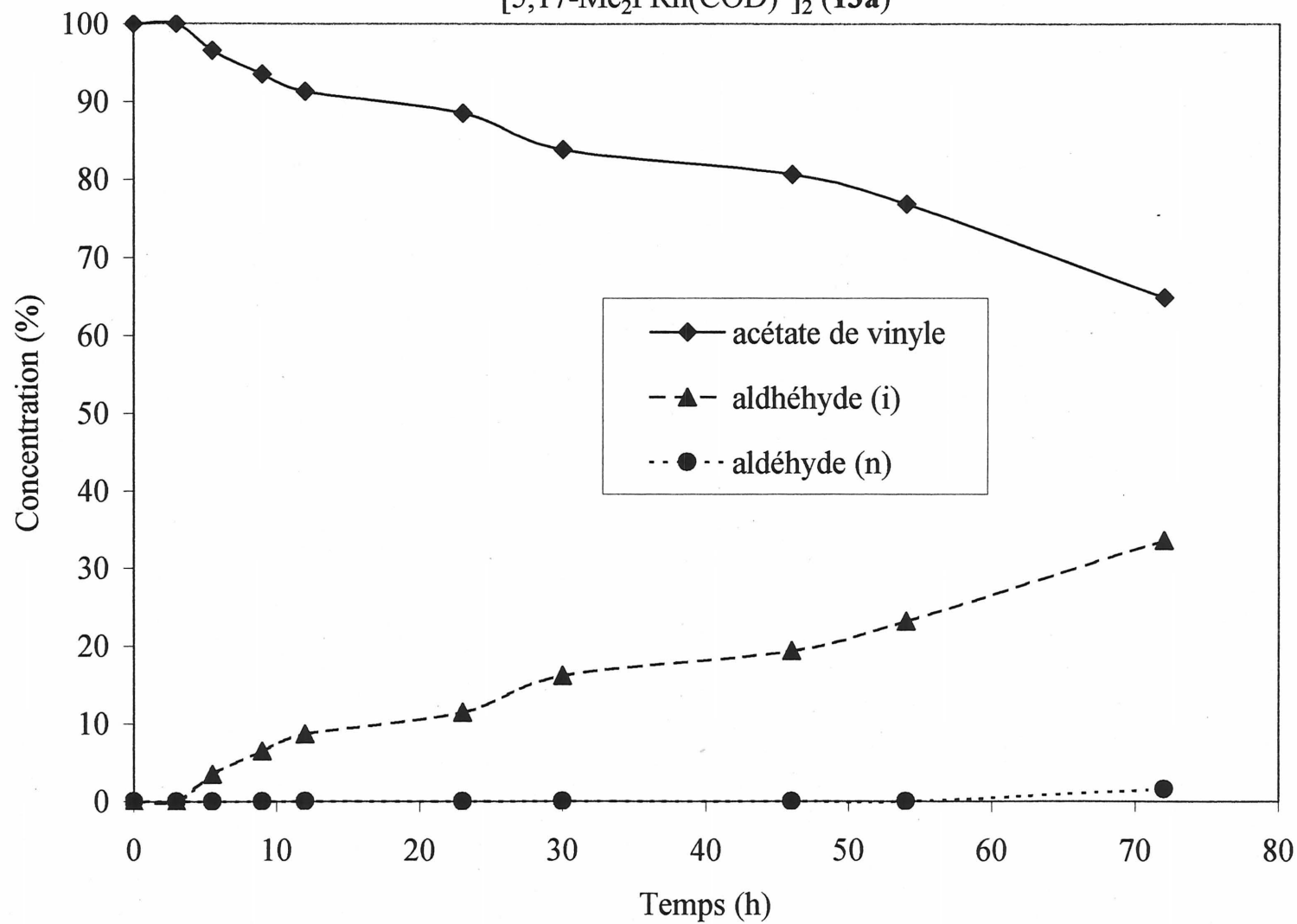
Évolution de la réaction d'hydroformylation du 1-hexène par
[5,17-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (13a)



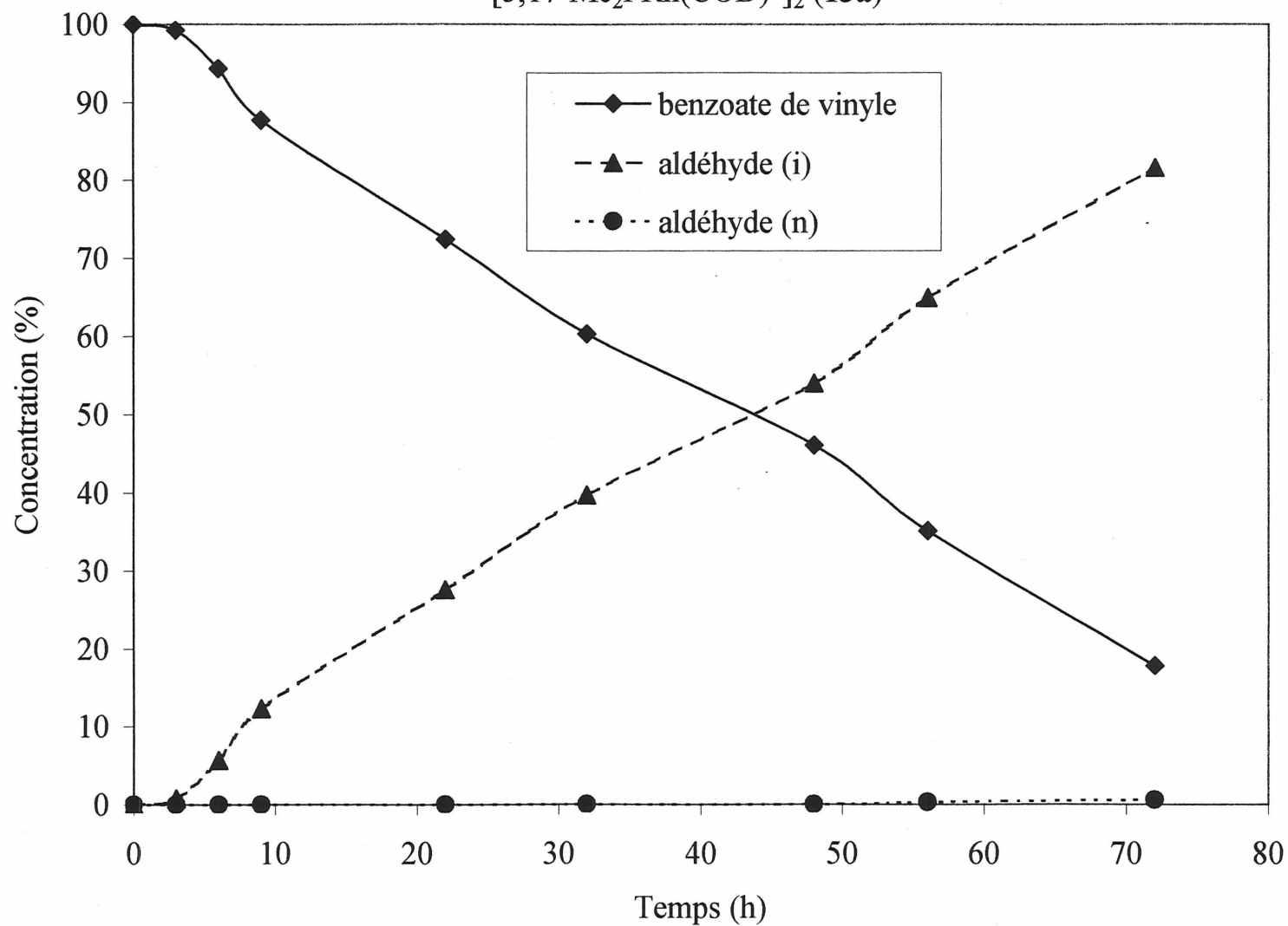
Évolution de la réaction d'hydroformylation du styrène par
[5,17-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (13a)



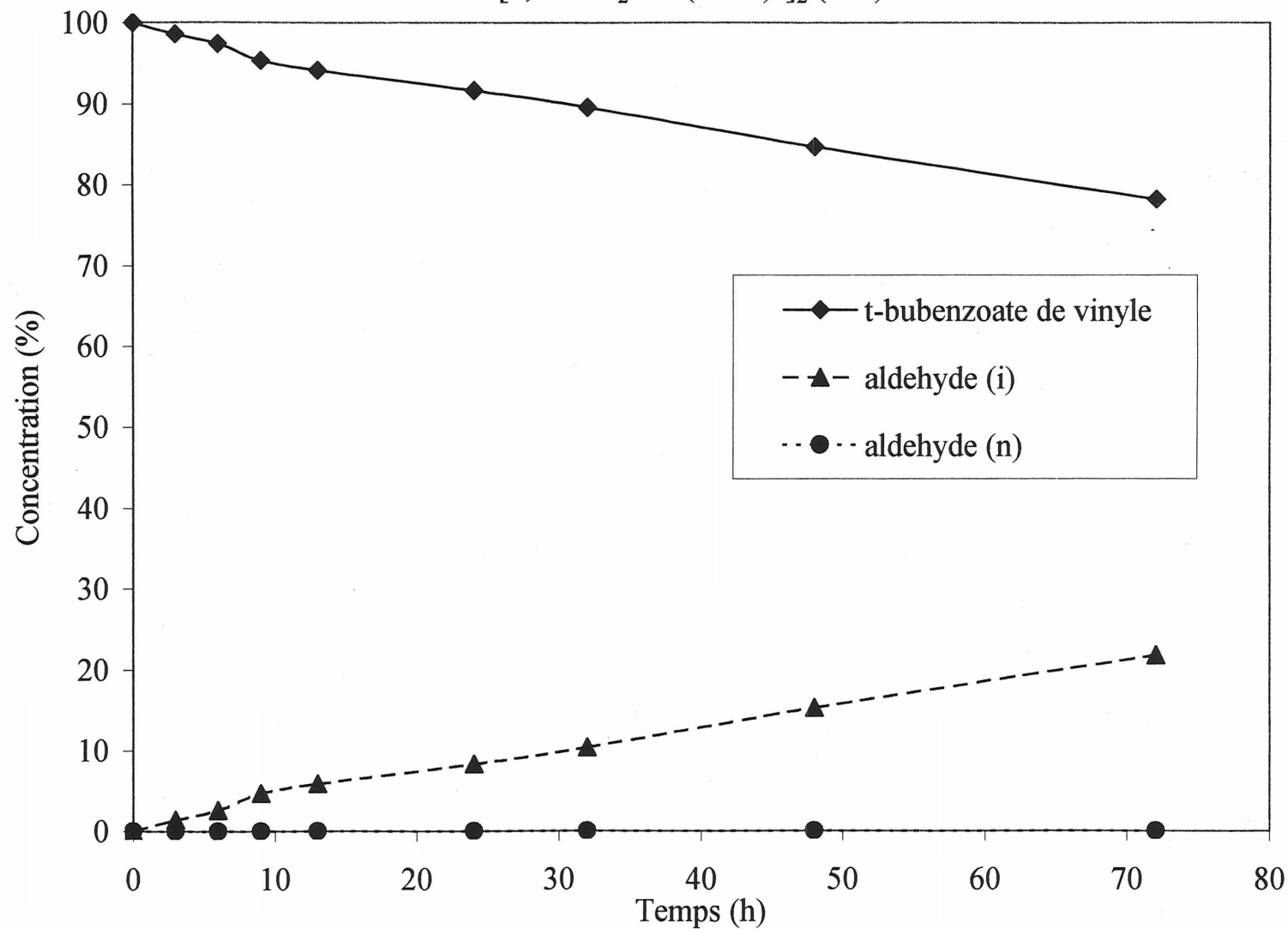
Évolution de la réaction d'hydroformylation de l'acétate de vinyle par
[5,17-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (13a)



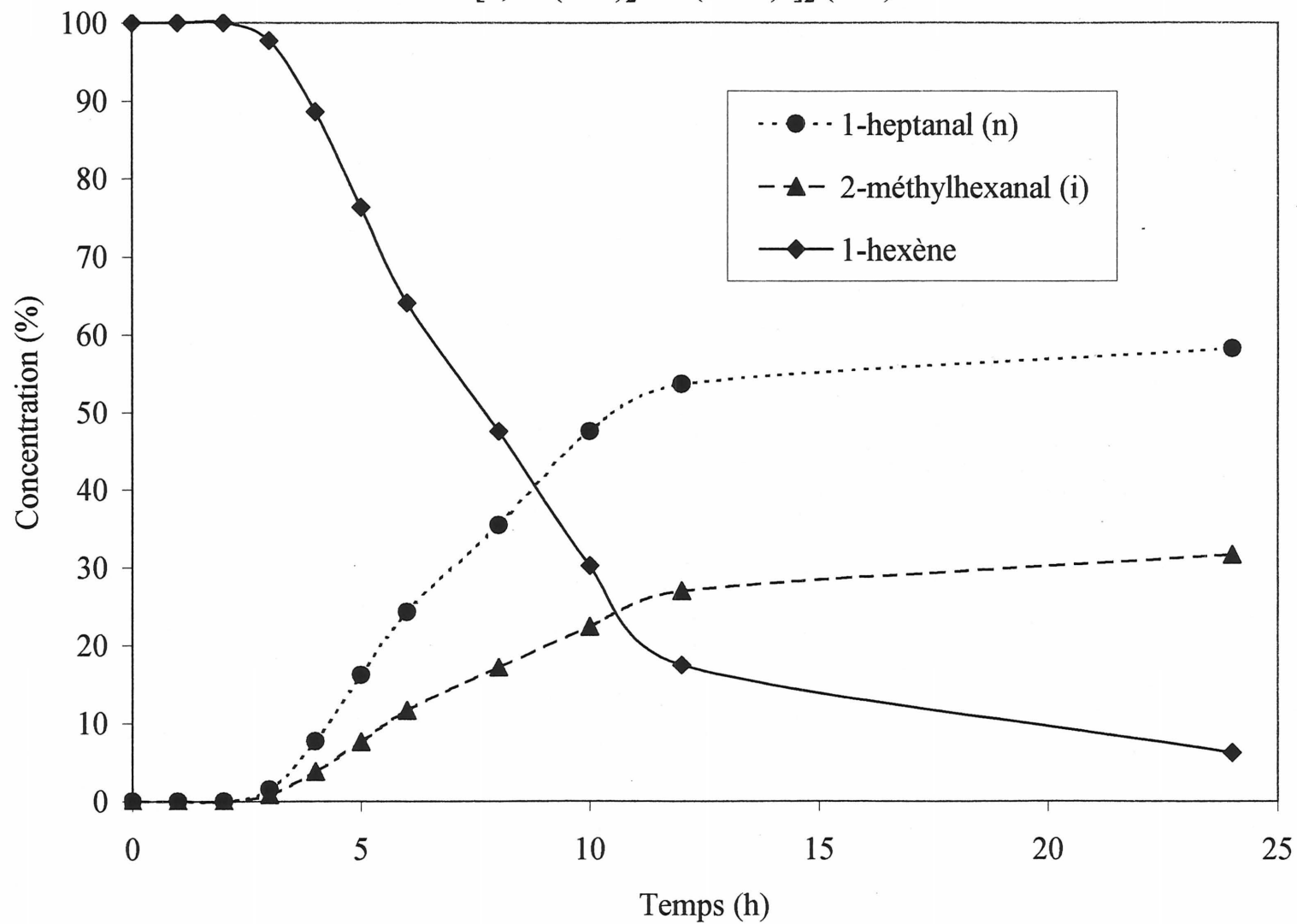
Évolution de la réaction d'hydroformylation du benzoate de vinyle par
[5,17-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (13a)

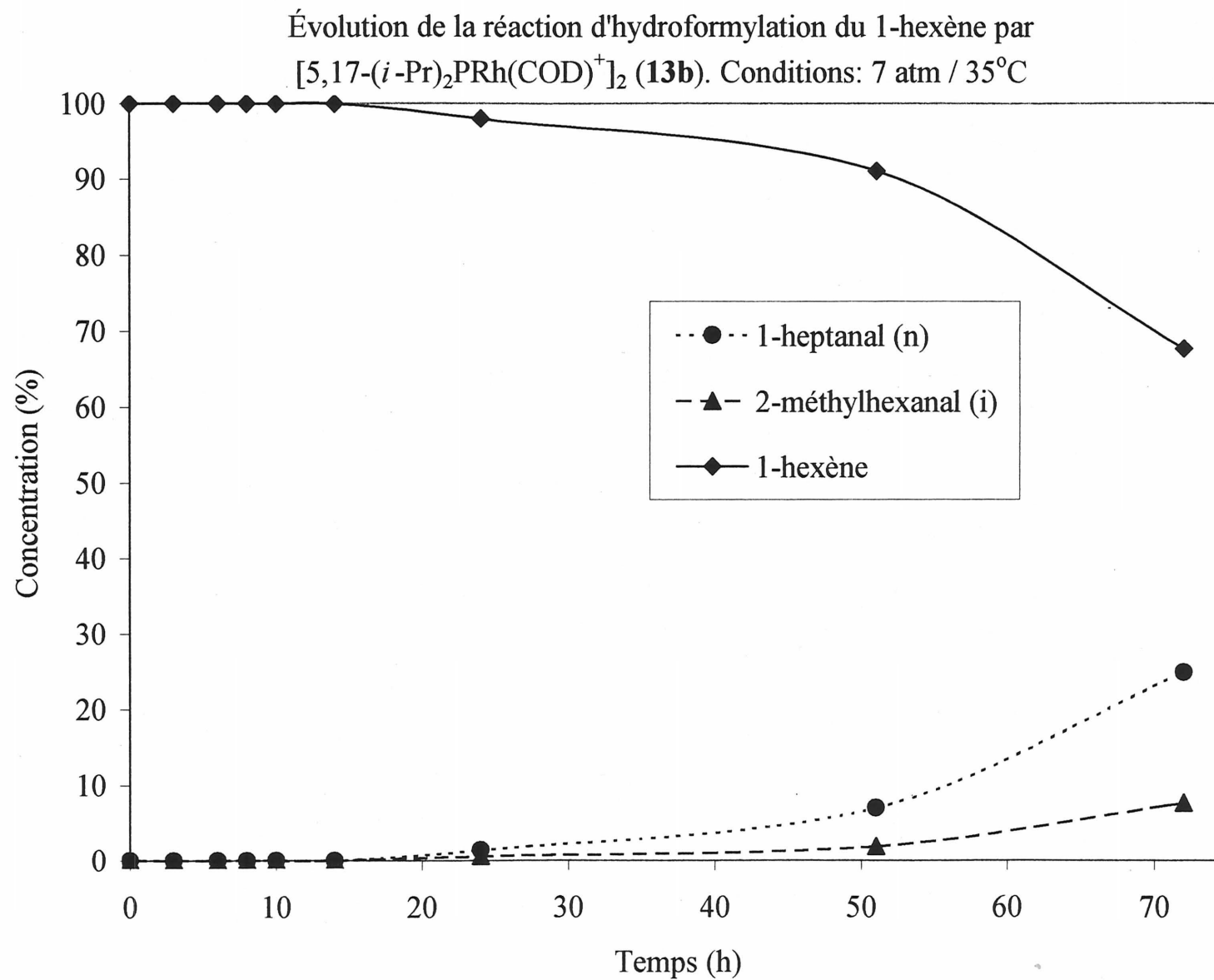


Évolution de la réaction d'hydroformylation du t-butylbenzoate de vinyle par
[5,17-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (13a)

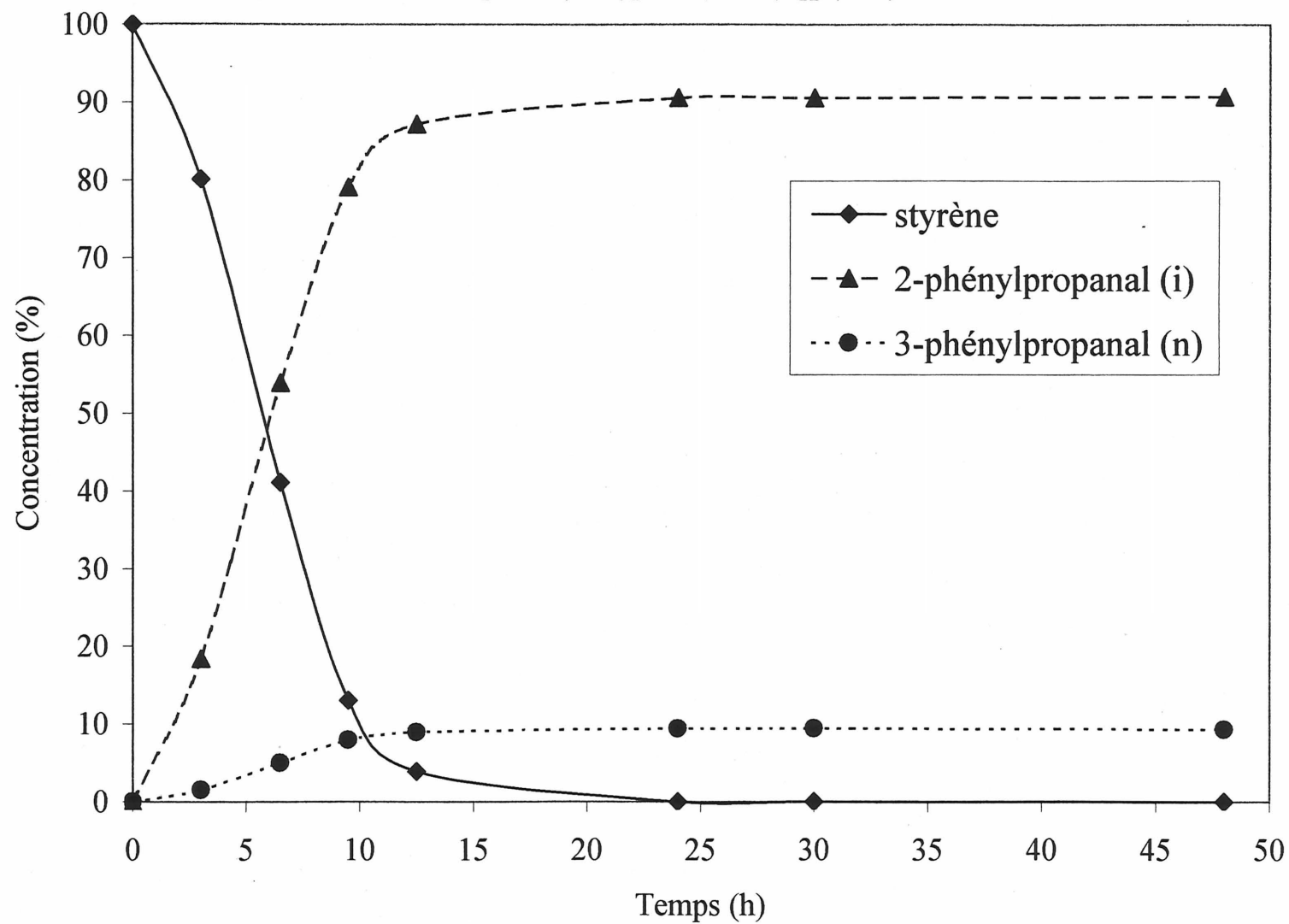


Évolution de la réaction d'hydroformylation du 1-hexène par
 $[5,17-(i\text{-Pr})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (**13b**)

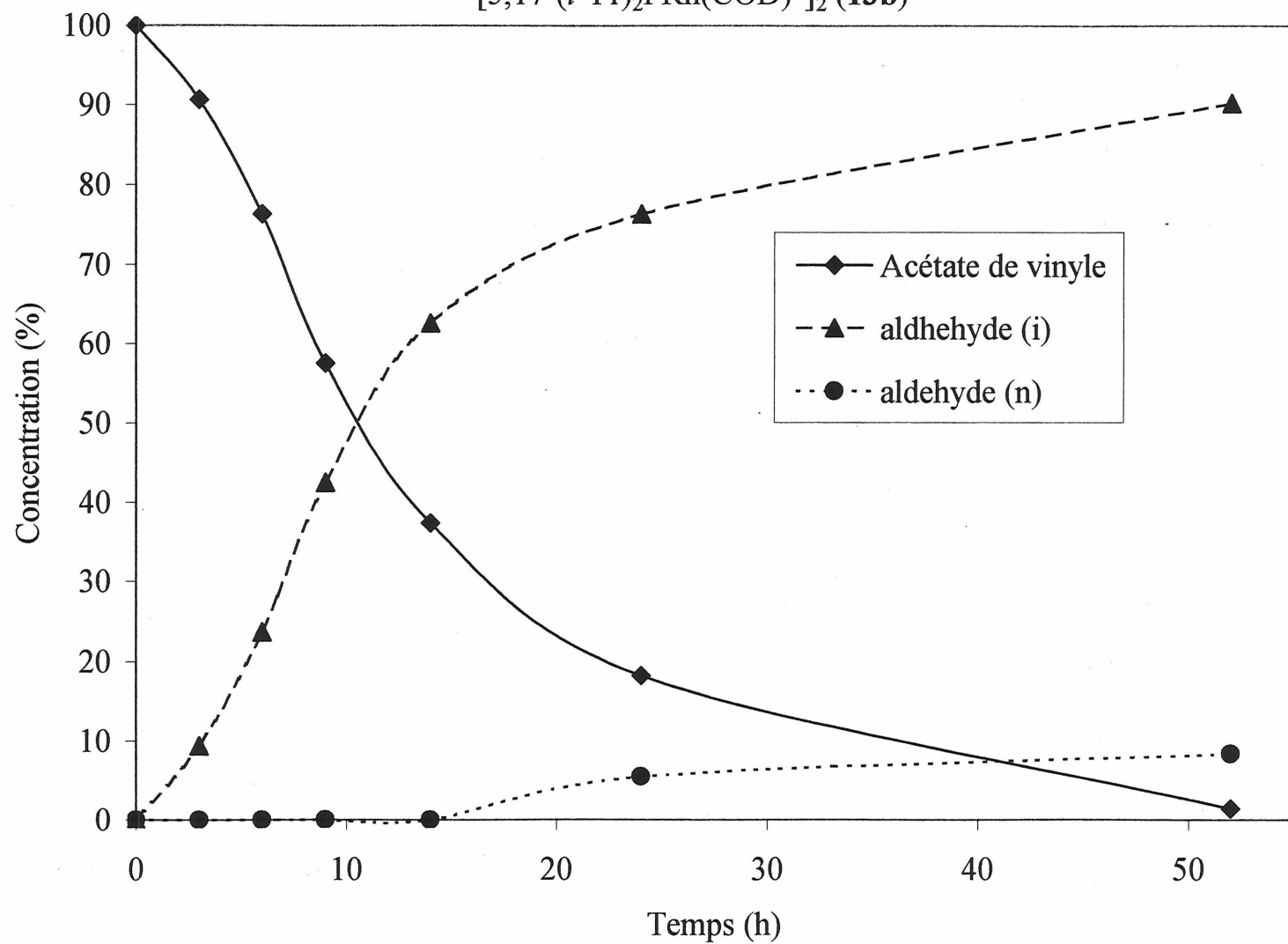




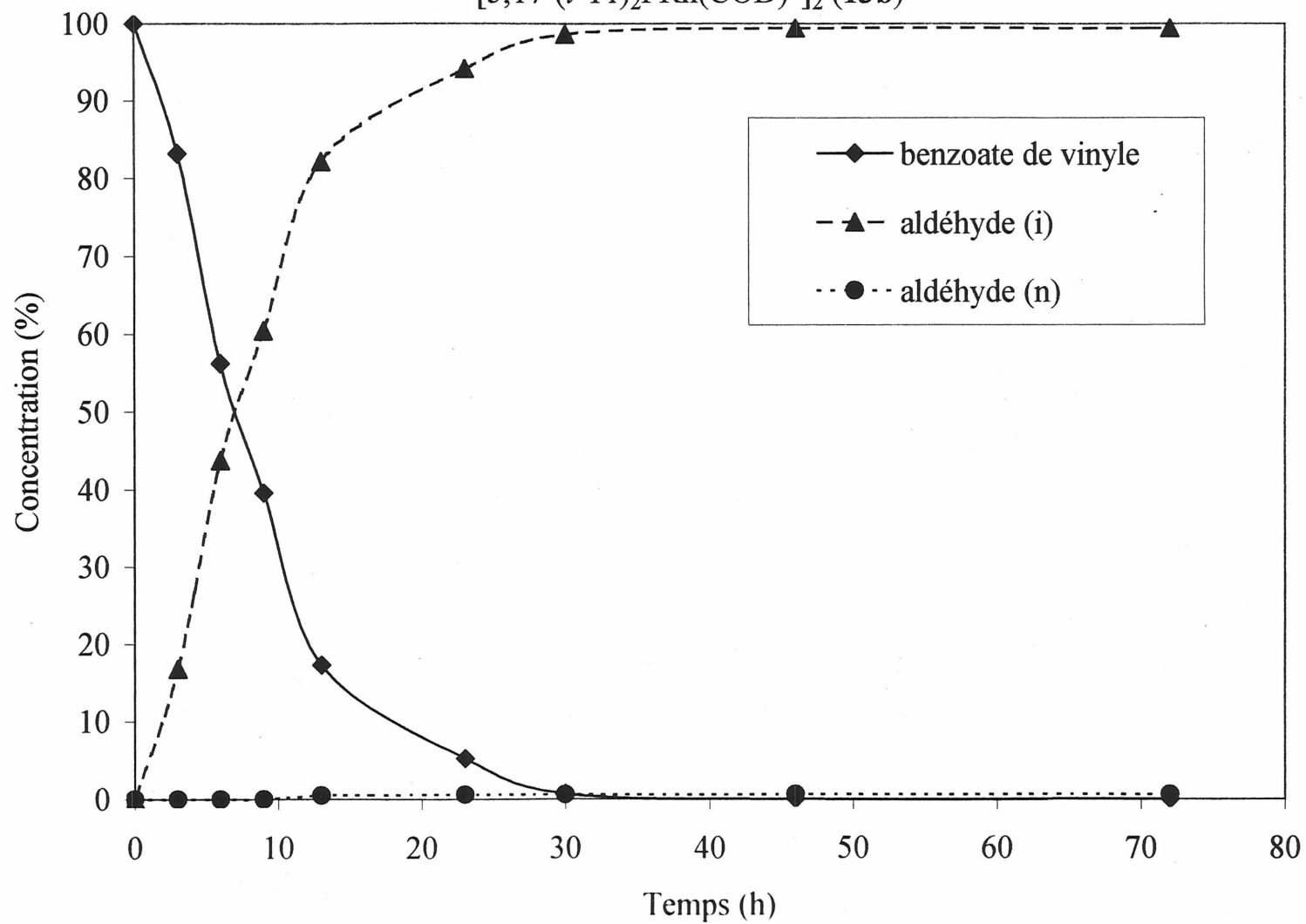
Évolution de la réaction d'hydroformylation du styrène par
[5,17-(*i*-Pr)₂PRh(COD)⁺]₂ (13b)



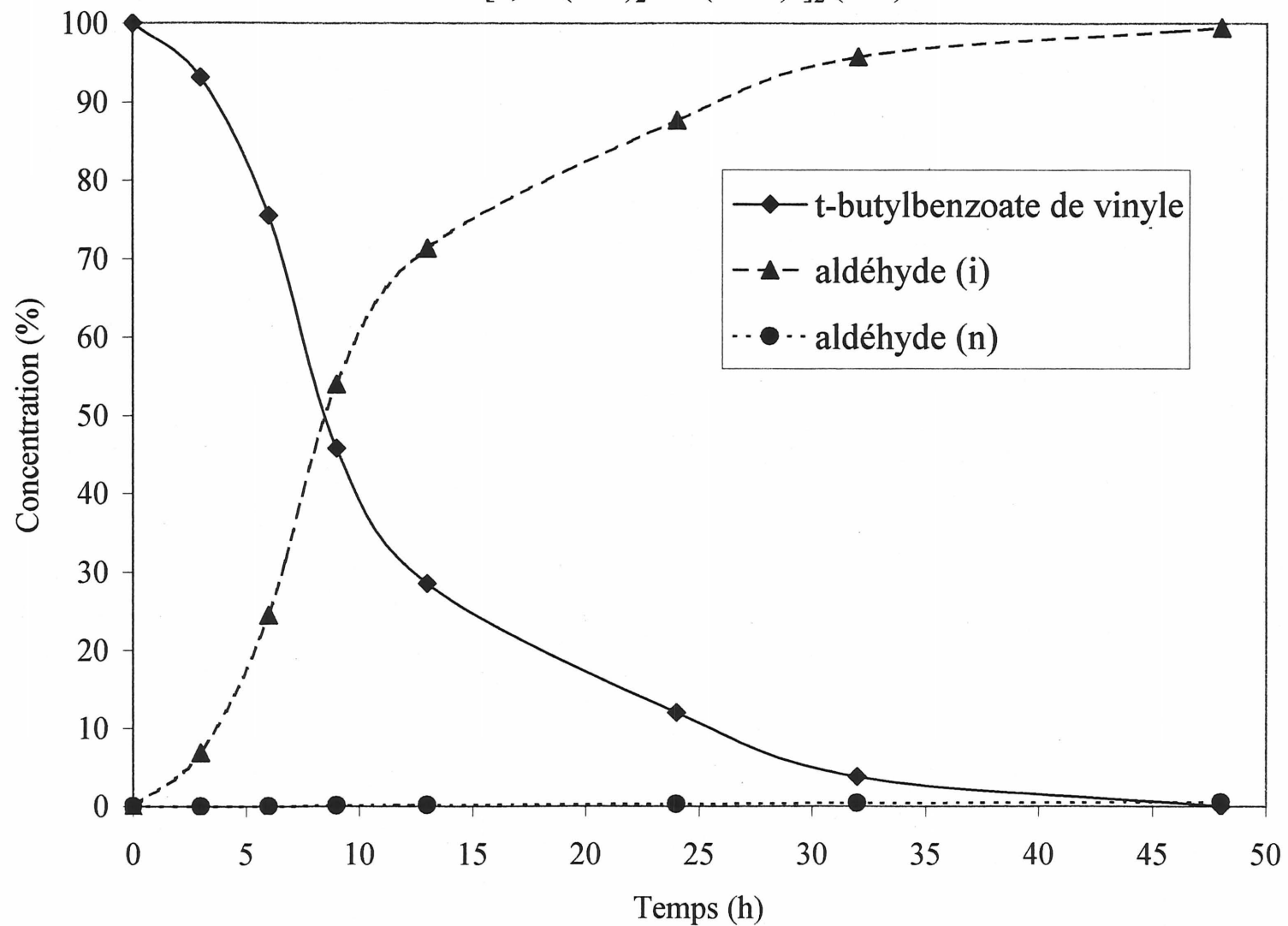
Évolution de la réaction d'hydroformylation de l'acétate de vinyle par
 $[5,17-(i\text{-Pr})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (13b)



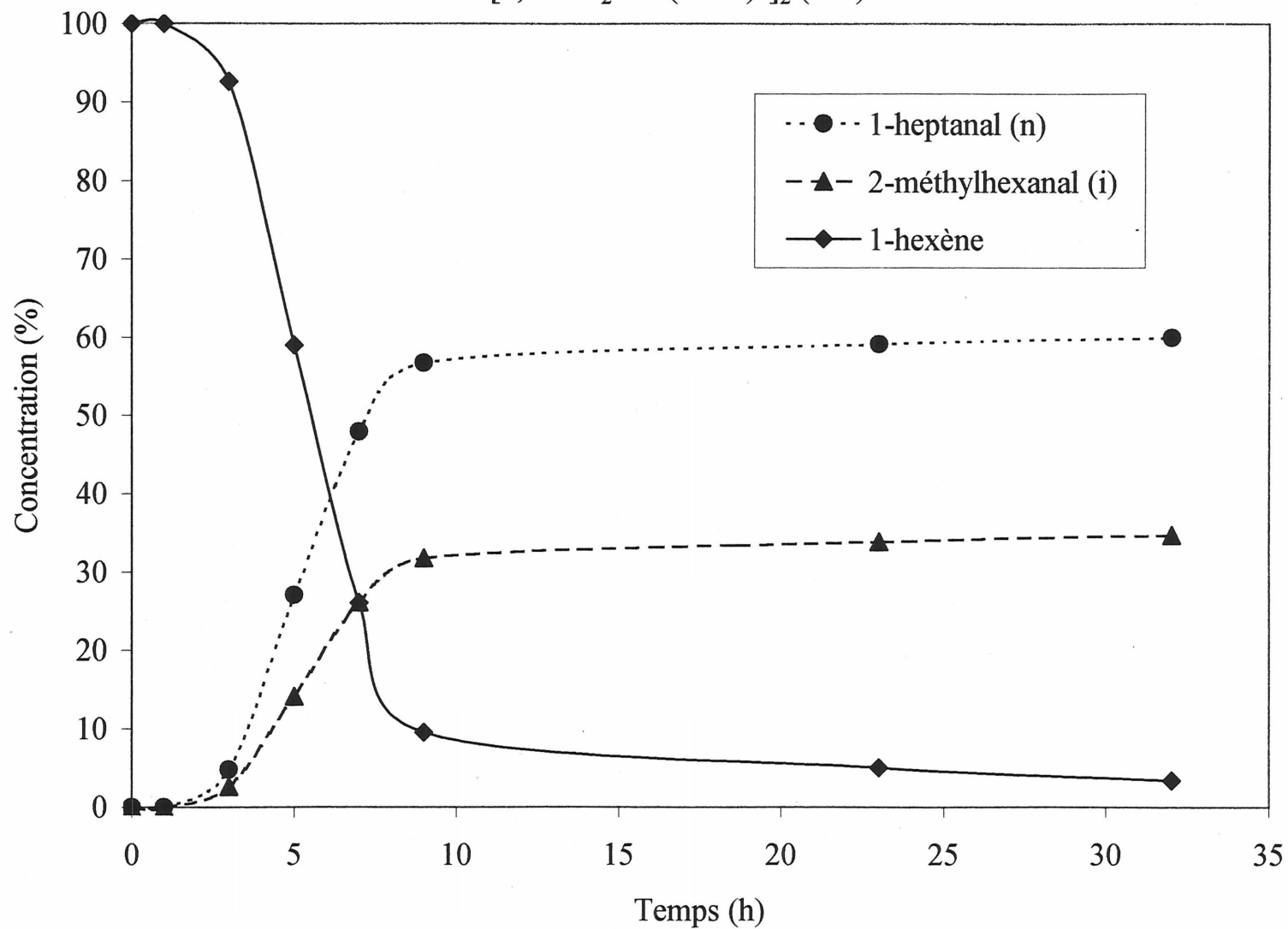
Évolution de la réaction d'hydroformylation du benzoate de vinyle par
 $[5,17-(i\text{-Pr})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (**13b**)



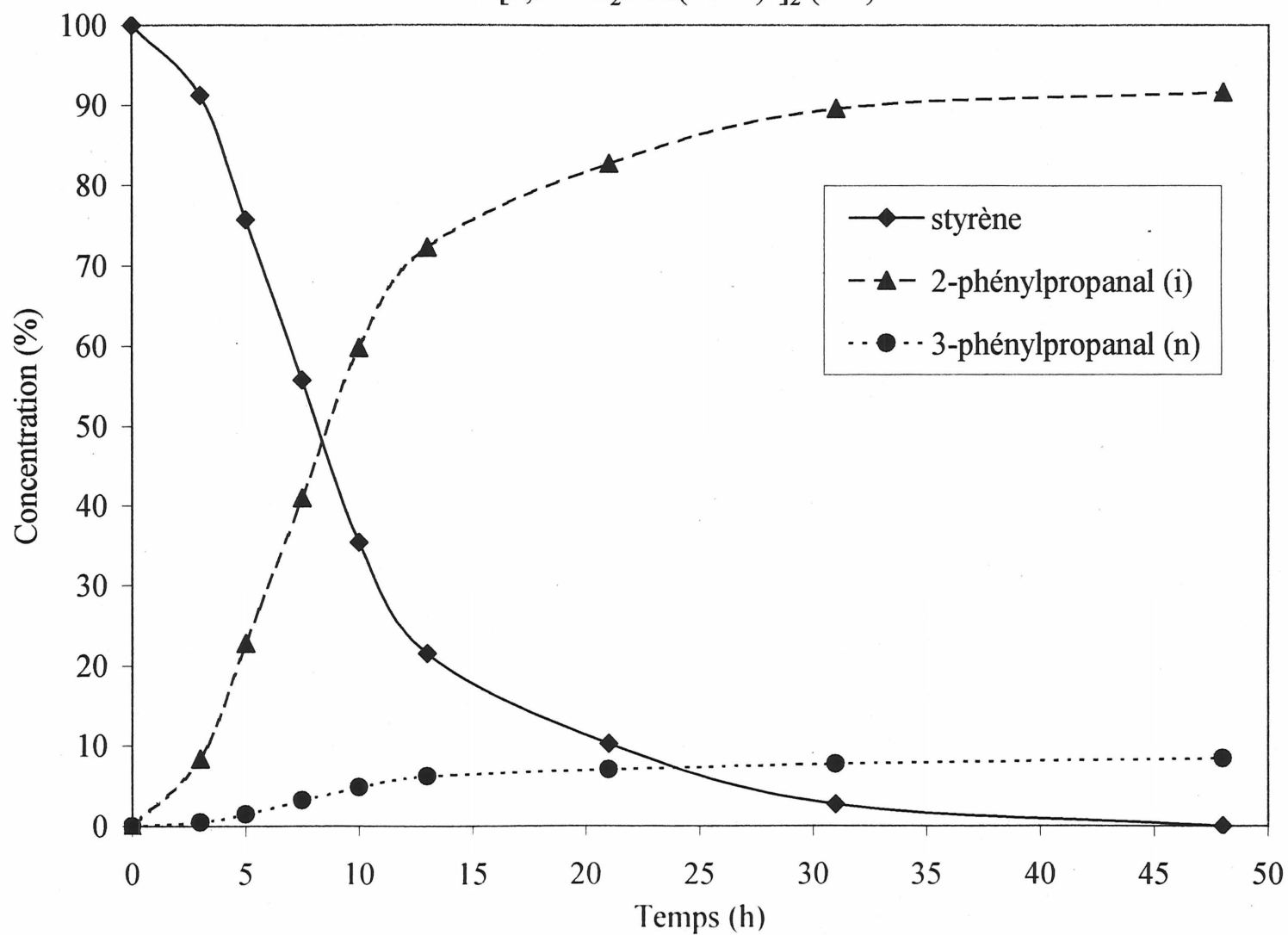
Évolution de la réaction d'hydroformylation du t-butylbenzoate de vinyle par
[5,17-(*i*-Pr)₂PRh(COD)⁺]₂ (13b)



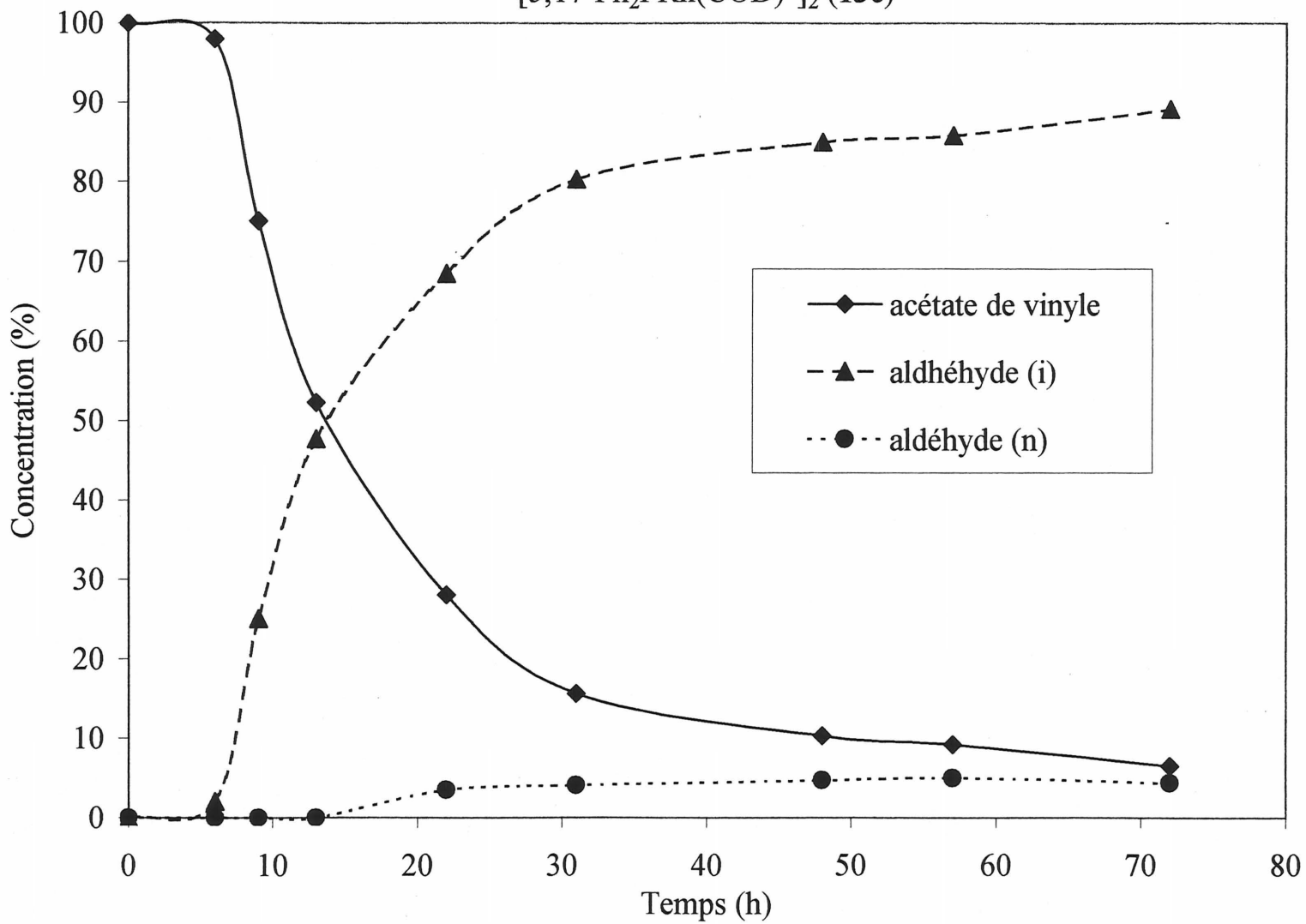
Évolution de la réaction d'hydroformylation du 1-hexène par
[5,17-Ph₂PRh(COD)⁺]₂ (13c)

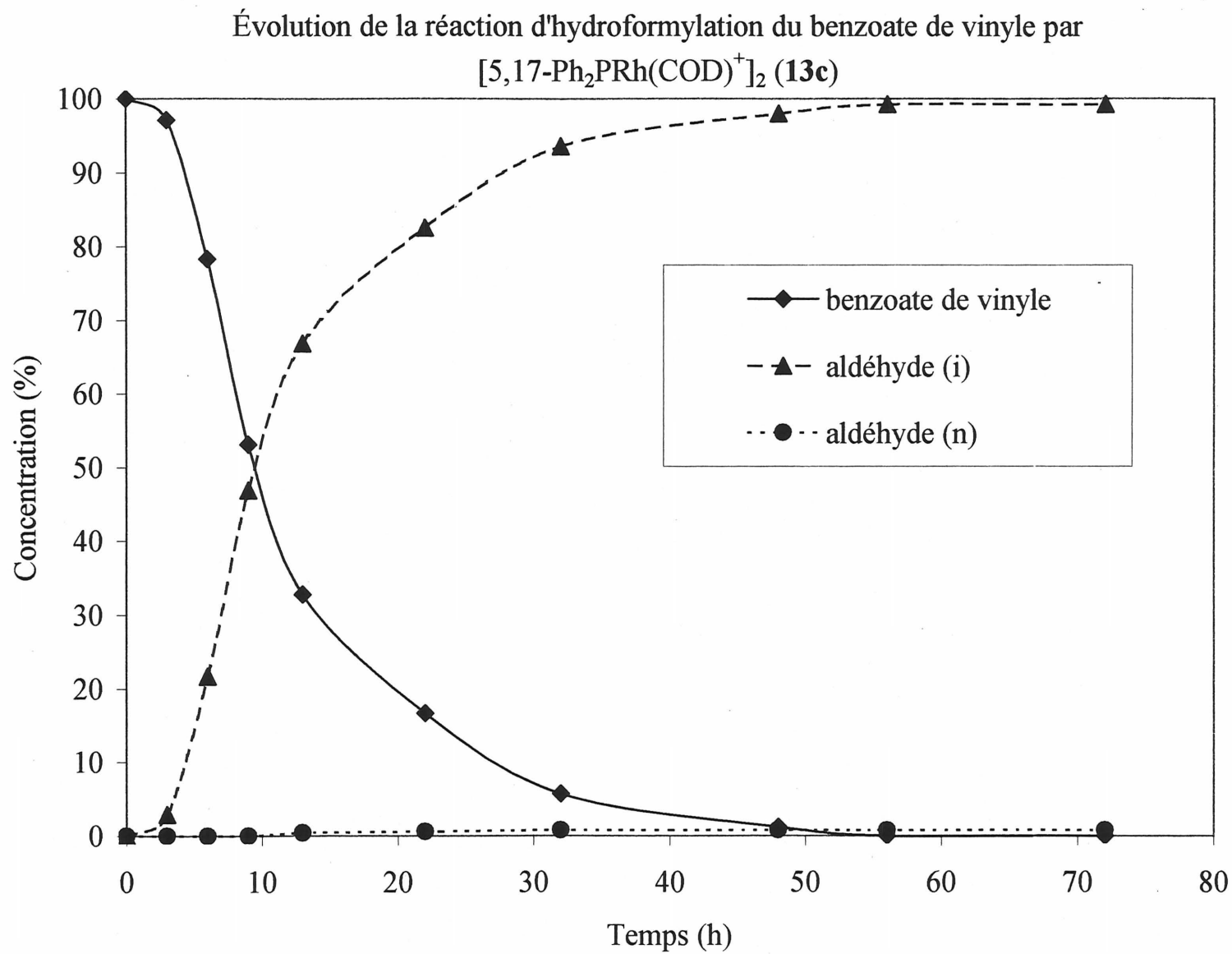


Évolution de la réaction d'hydroformylation du styrène par
[5,17-Ph₂PRh(COD)⁺]₂ (13c)

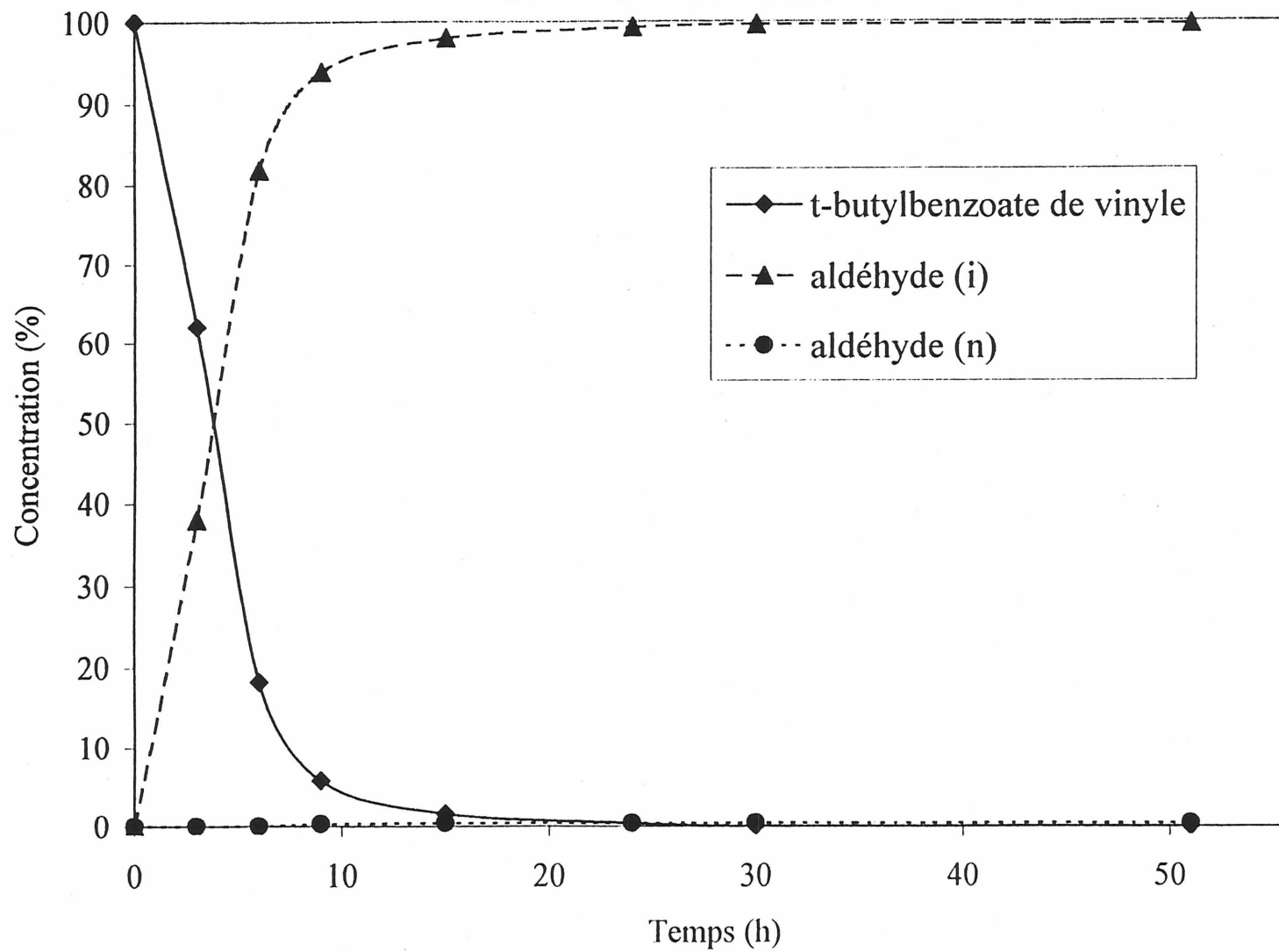


Évolution de la réaction d'hydroformylation de l'acétate de vinyle par
 $[5,17\text{-Ph}_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (**13c**)

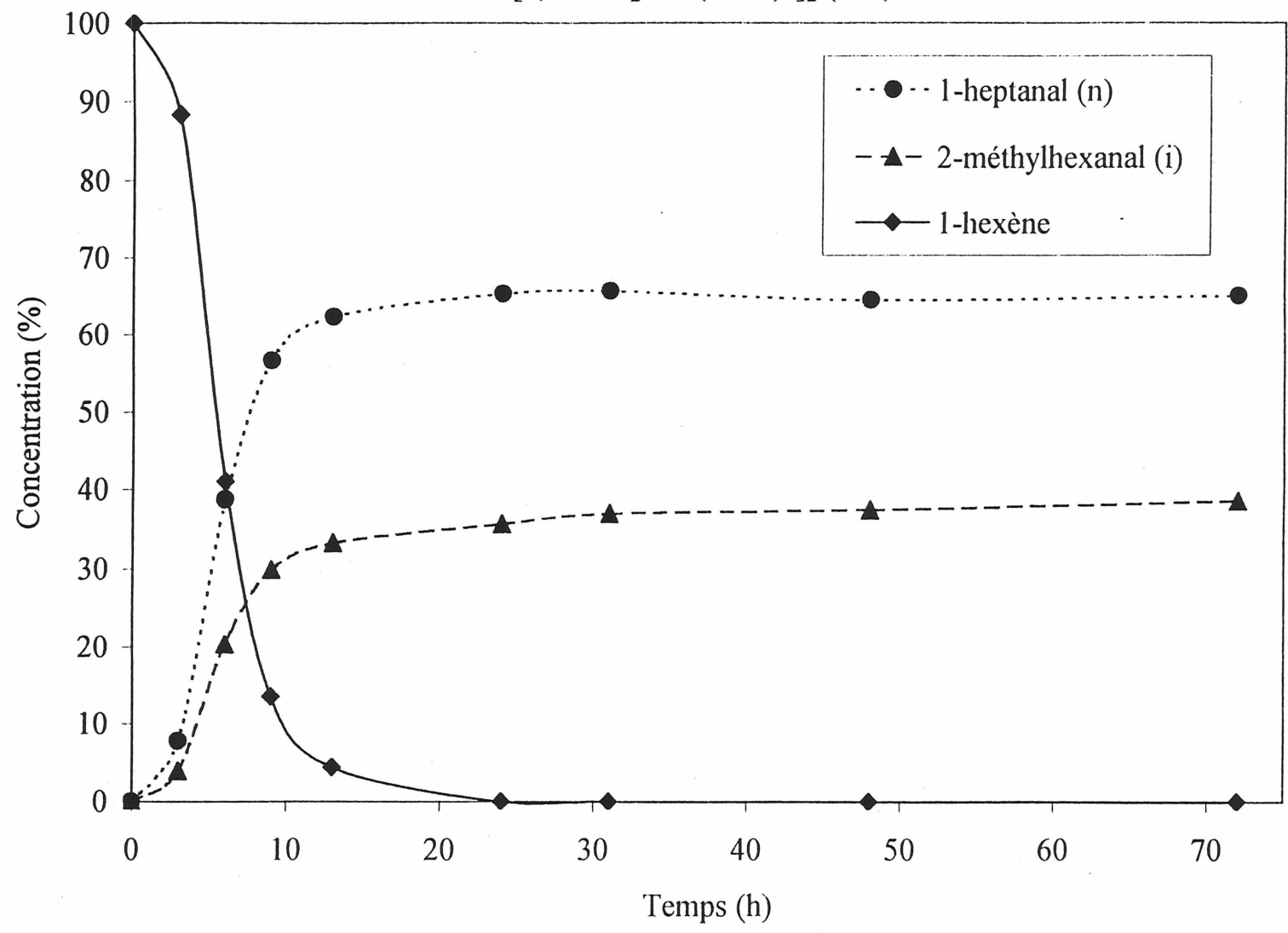




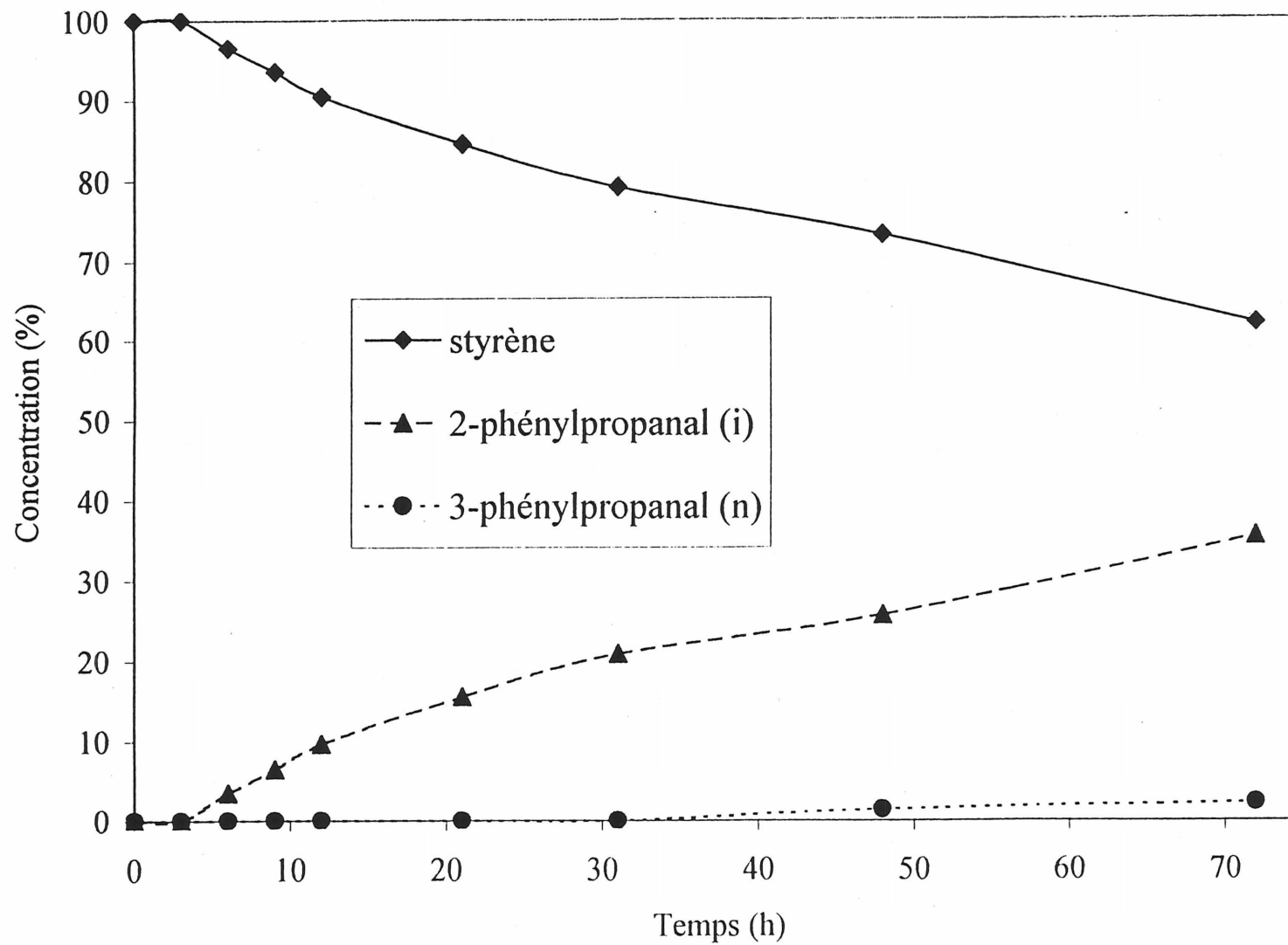
Évolution de la réaction d'hydroformylation du t-butylbenzoate de vinyle par
 $[5,17\text{-Ph}_2\text{PRh(COD)}^+]_2$ (13c)



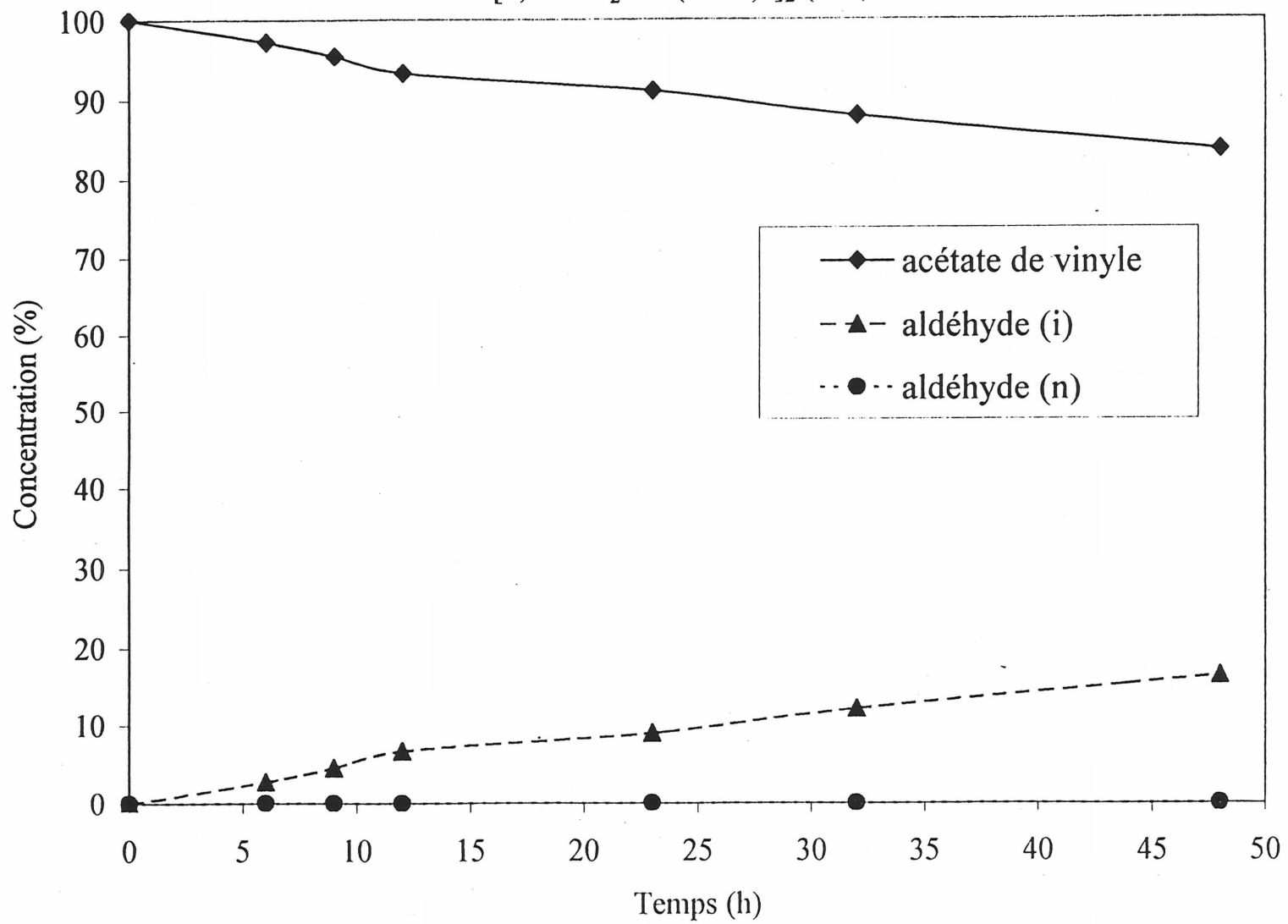
Évolution de la réaction d'hydroformylation du 1-hexène par
[5,11-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (14a)



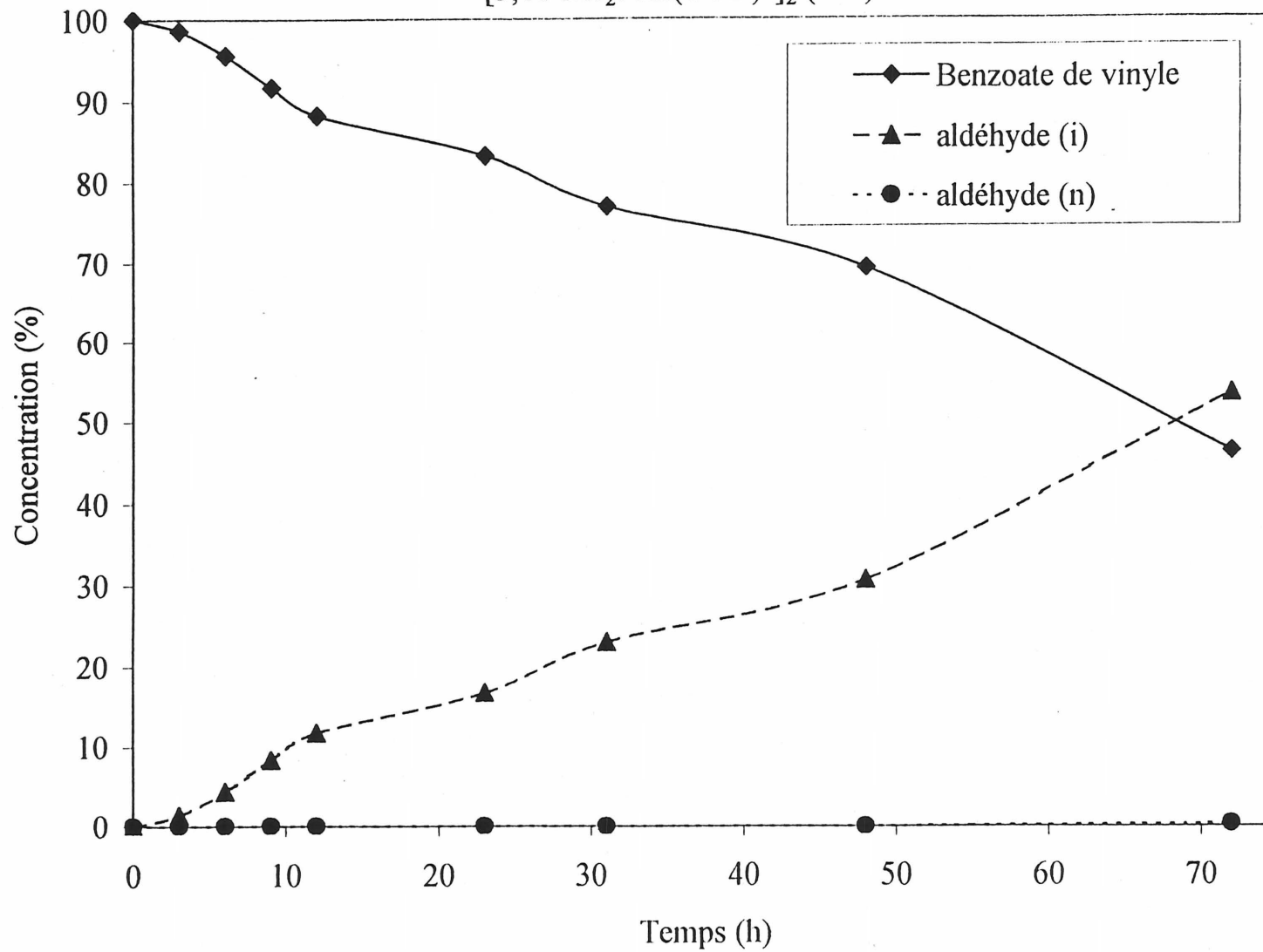
Évolution de la réaction d'hydroformylation du styrène par
[5,11-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (14a)



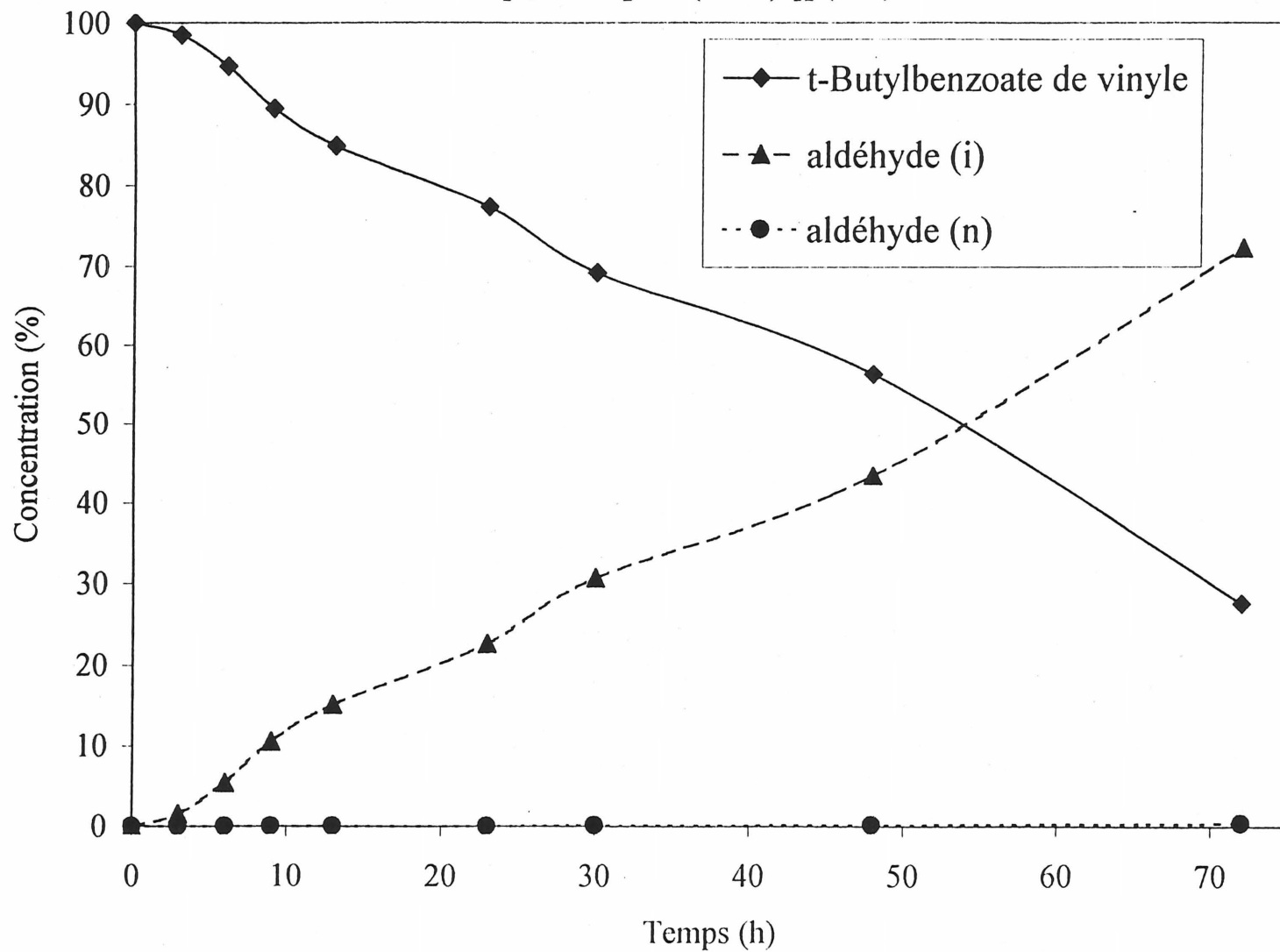
Évolution de la réaction d'hydroformylation de l'acétate de vinyle par
 $[5,11\text{-Me}_2\text{PRh(COD)}^+]_2$ (14a)



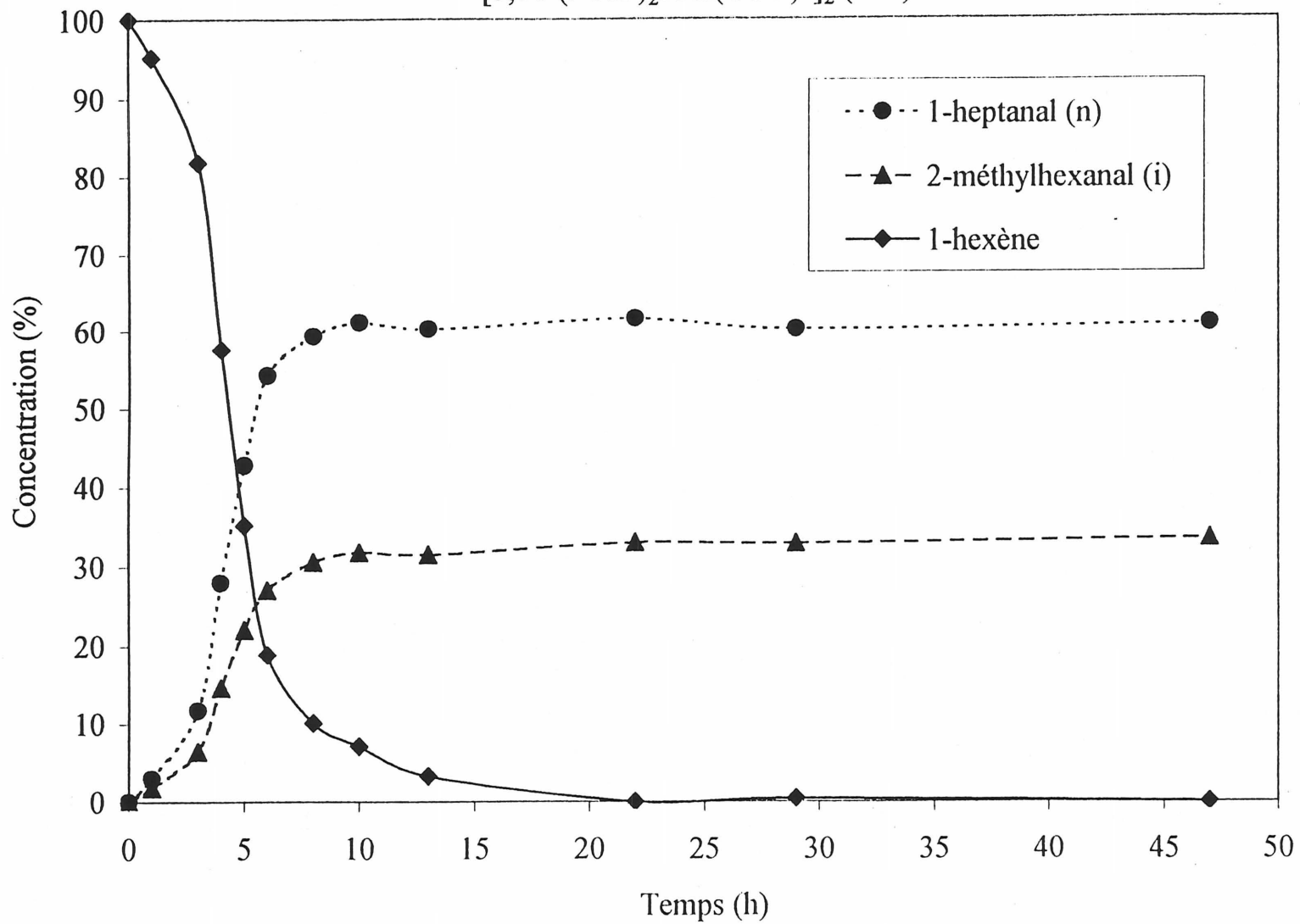
Évolution de la réaction d'hydroformylation du benzoate de vinyle par
 $[5,11\text{-Me}_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (14a)

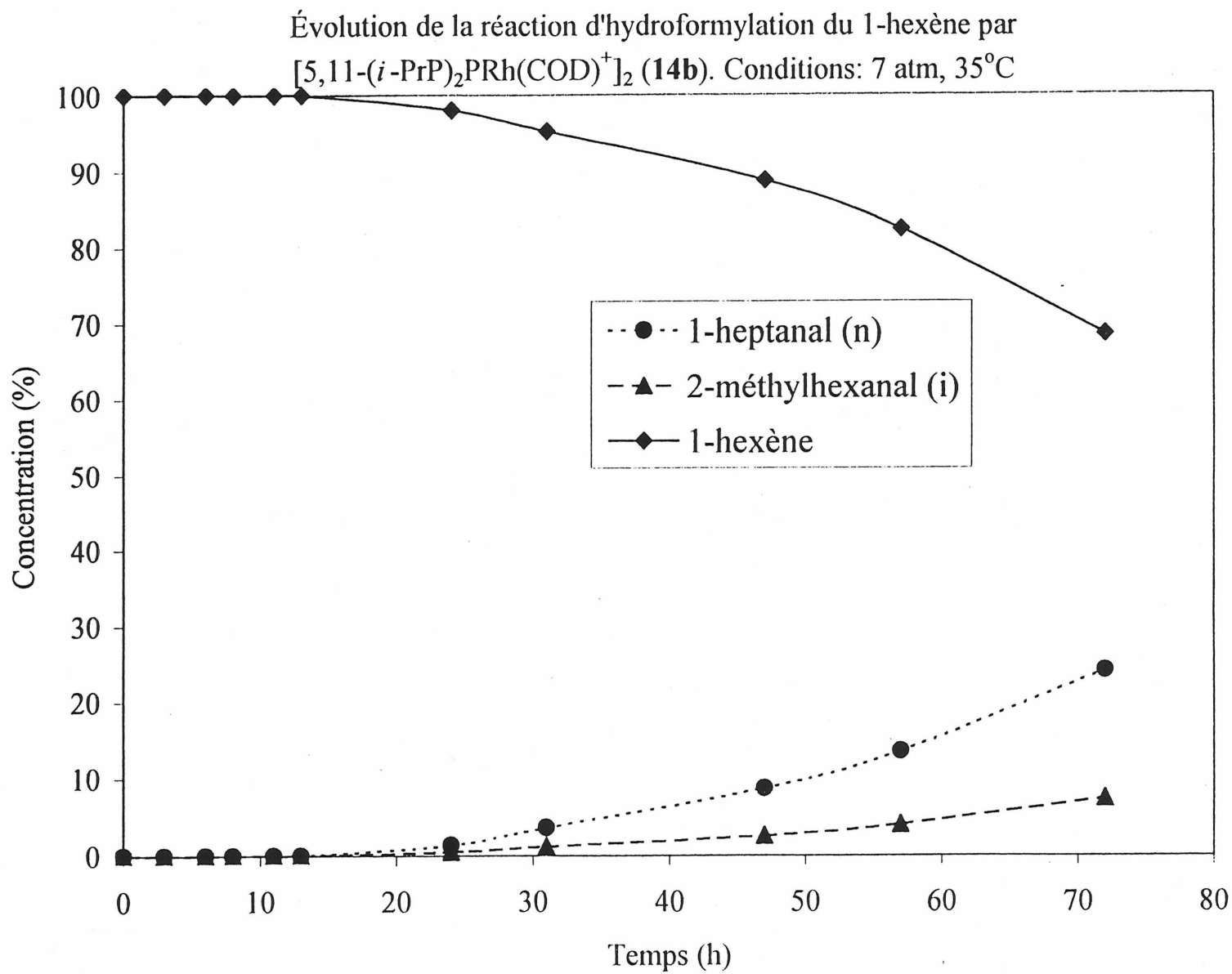


Évolution de la réaction d'hydroformylation du t-butylbenzoate de vinyle par
[5,11-Me₂PRh(COD)⁺]₂ (14a)

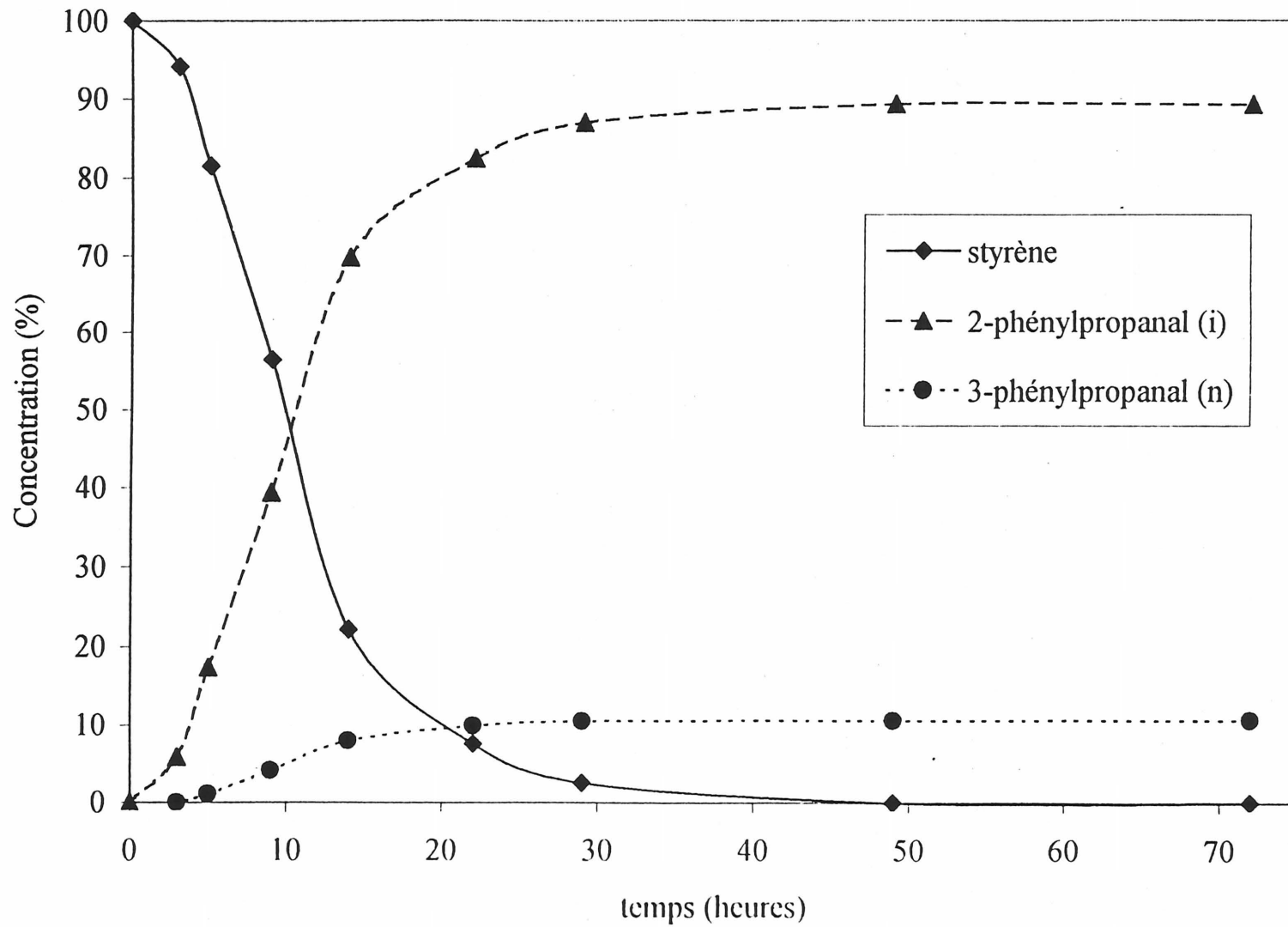


Évolution de la réaction d'hydroformylation du 1-hexène par
 $[5,11-(i\text{-PrP})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (14b)

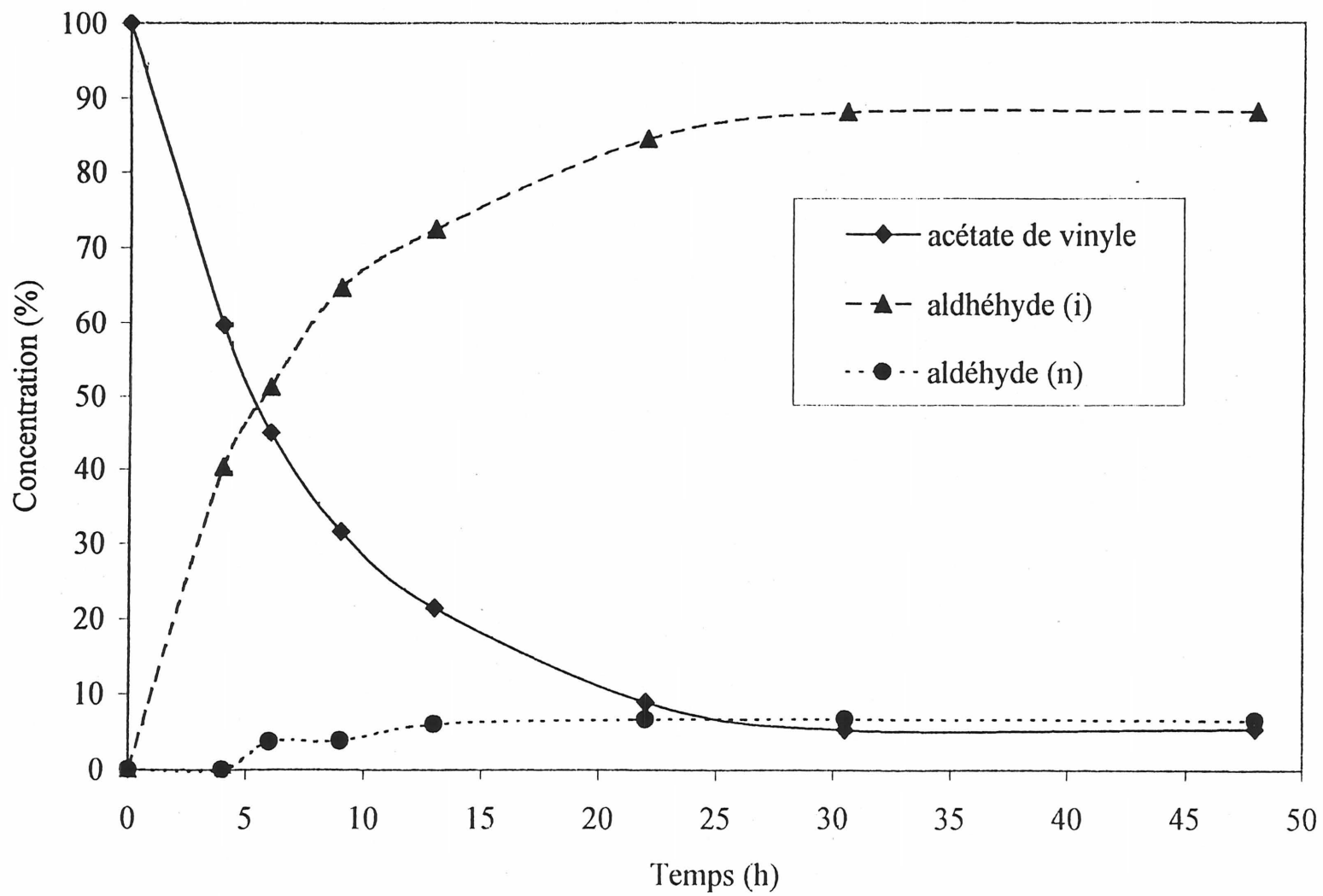




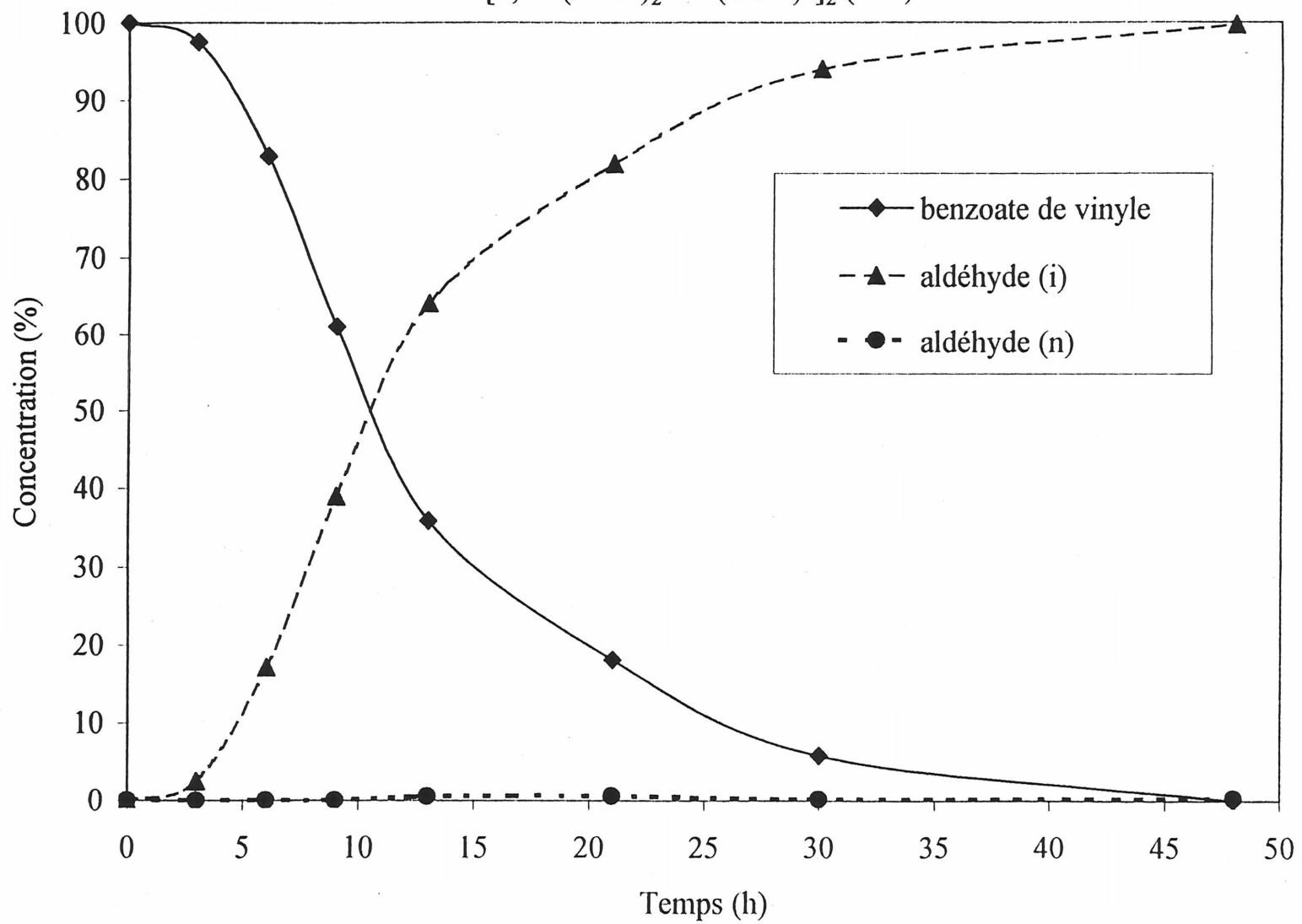
Évolution de la réaction d'hydroformylation du styrène par
 $[5,11-(i\text{-PrP})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (**14b**)



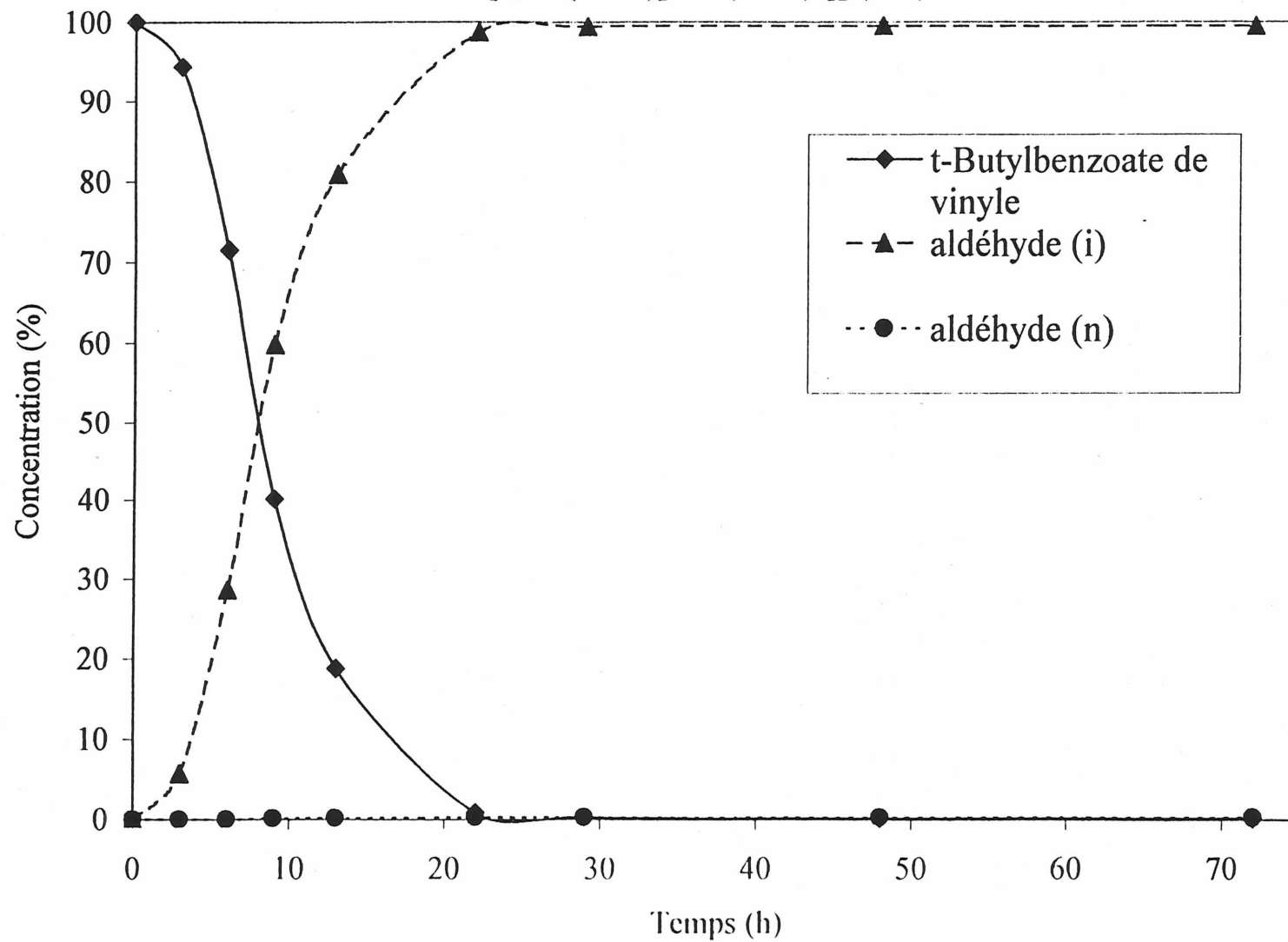
Évolution de la réaction d'hydroformylation de l'acétate de vinyle par
 $[5,11-(i\text{-PrP})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (14b)



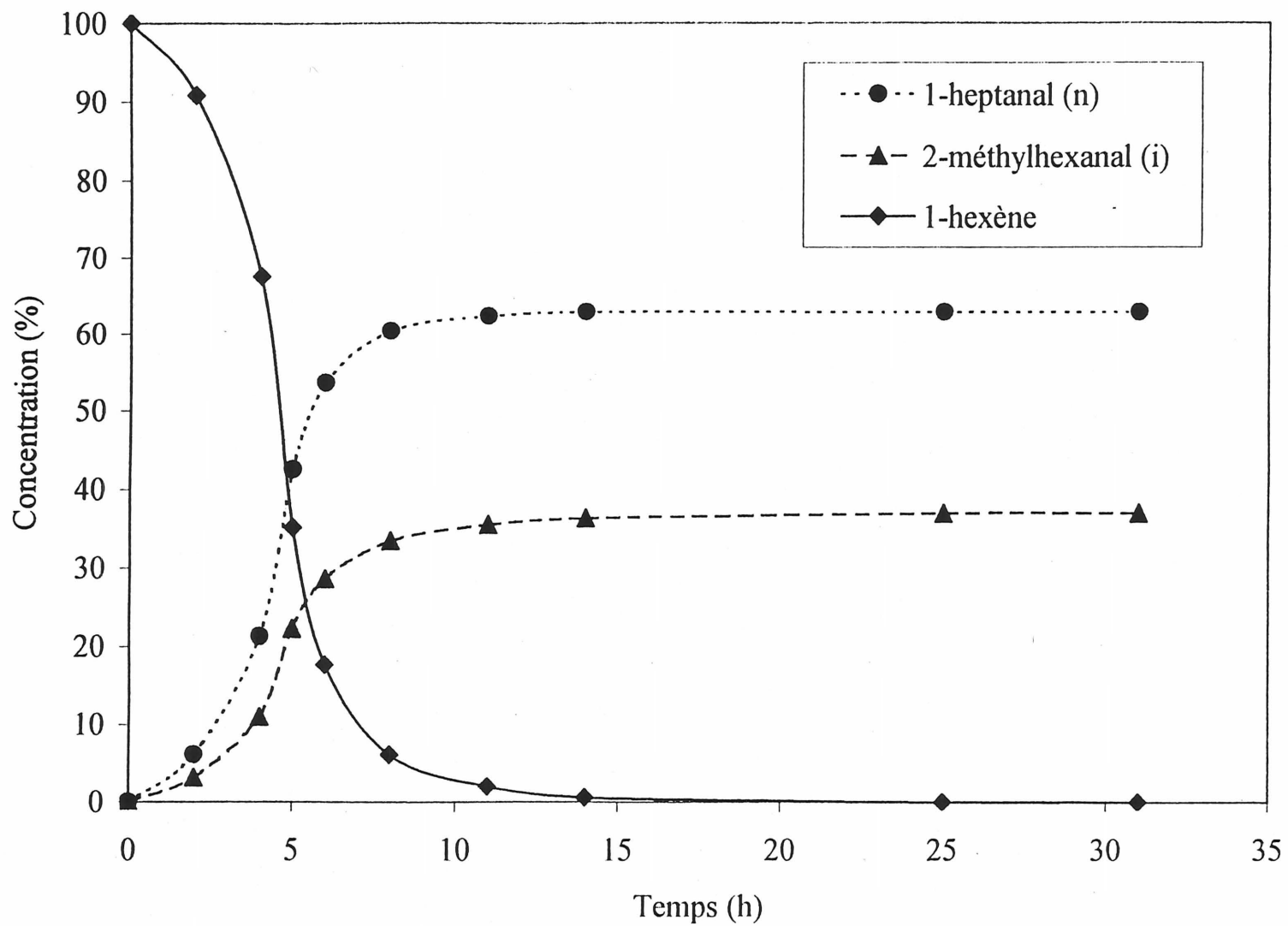
Réaction d'hydroformylation du benzoate de vinyle par
 $[5,11-(i\text{-PrP})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (14b)



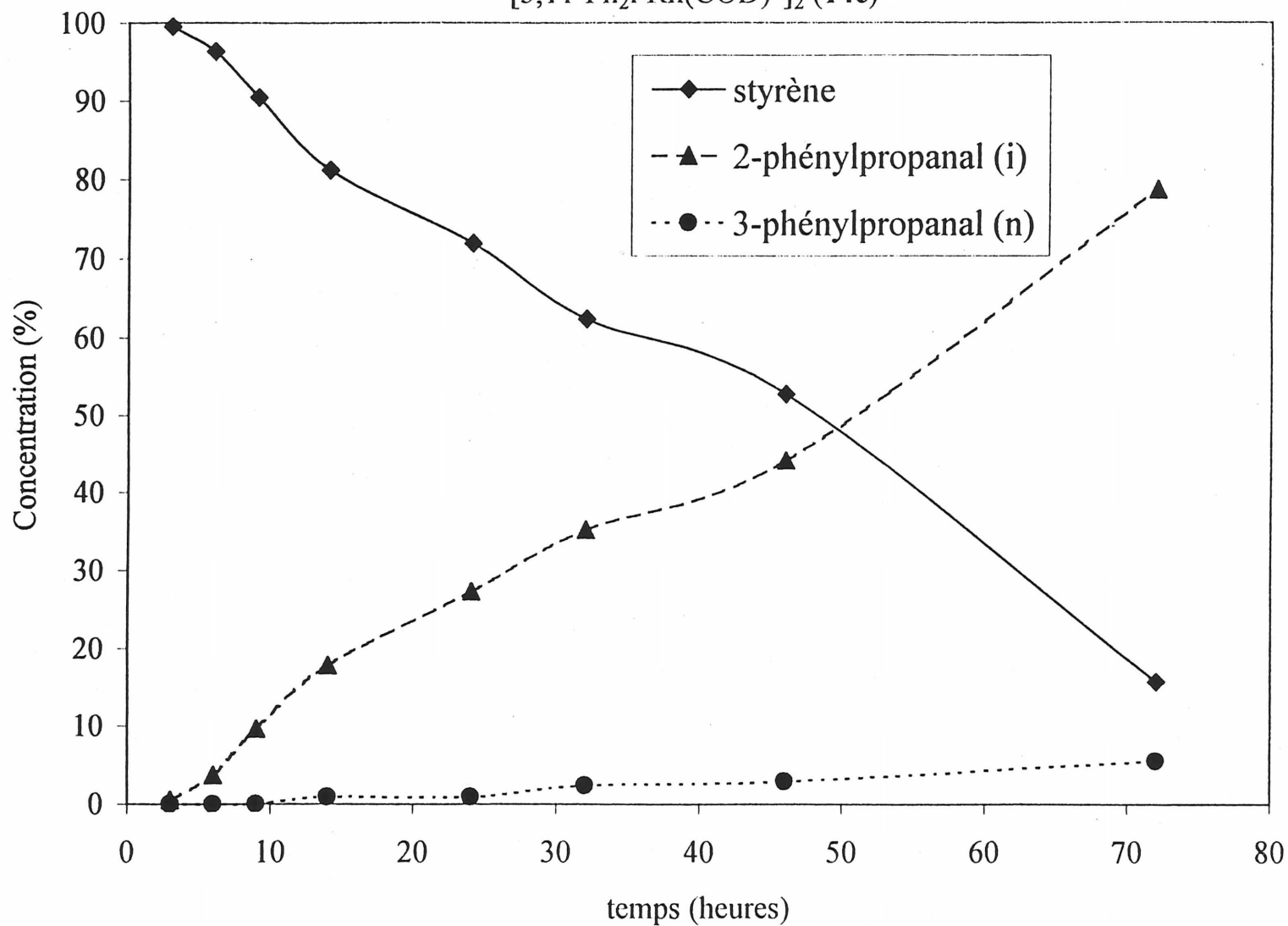
Évolution de la réaction d'hydroformylation du t-Butylbenzoate de vinyle par
 $[5,11-(i\text{-PrP})_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (14b)



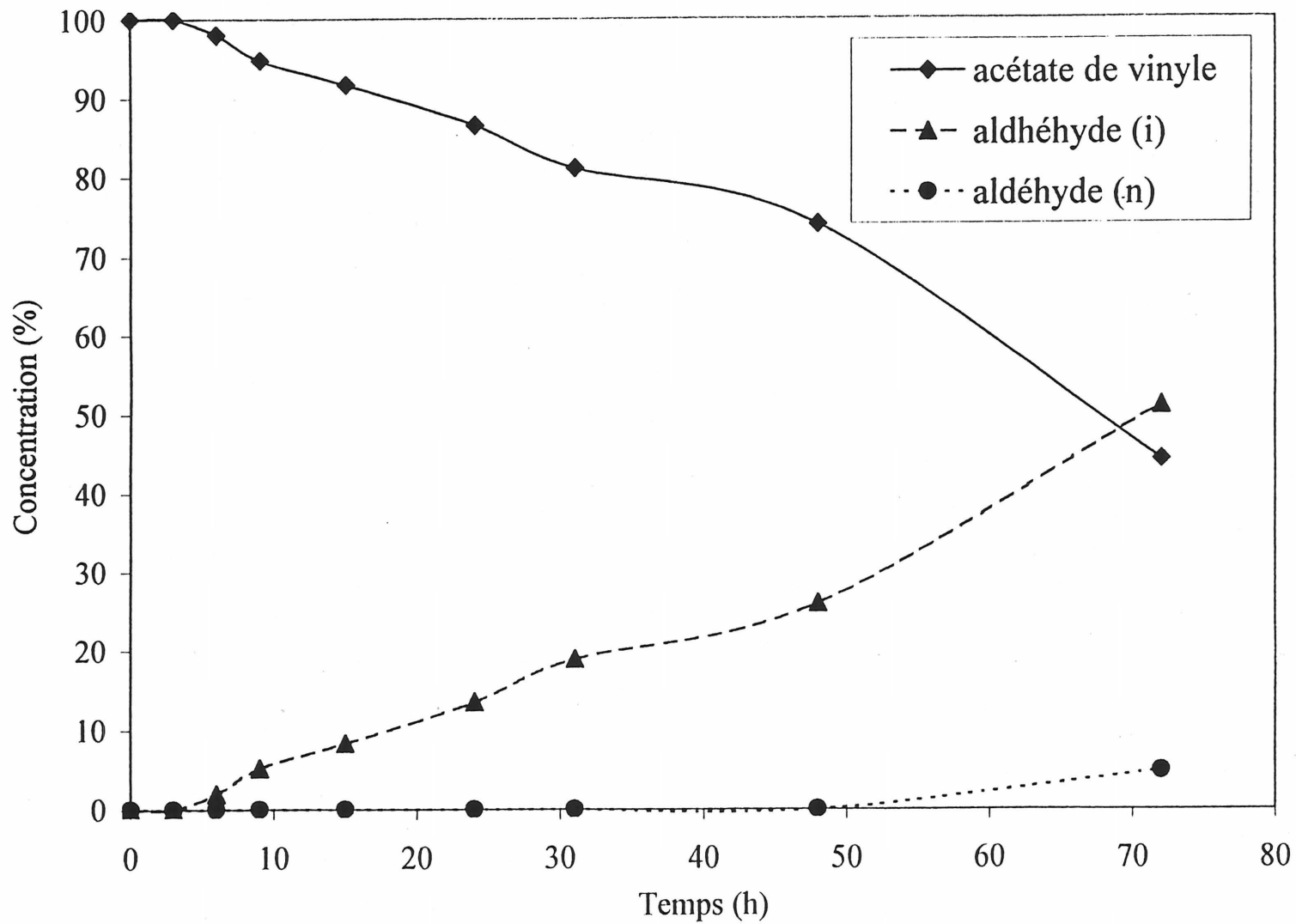
Évolution de la réaction d'hydroformylation du 1-hexène par
[5,11-Ph₂PRh(COD)⁺]₂ (14c)



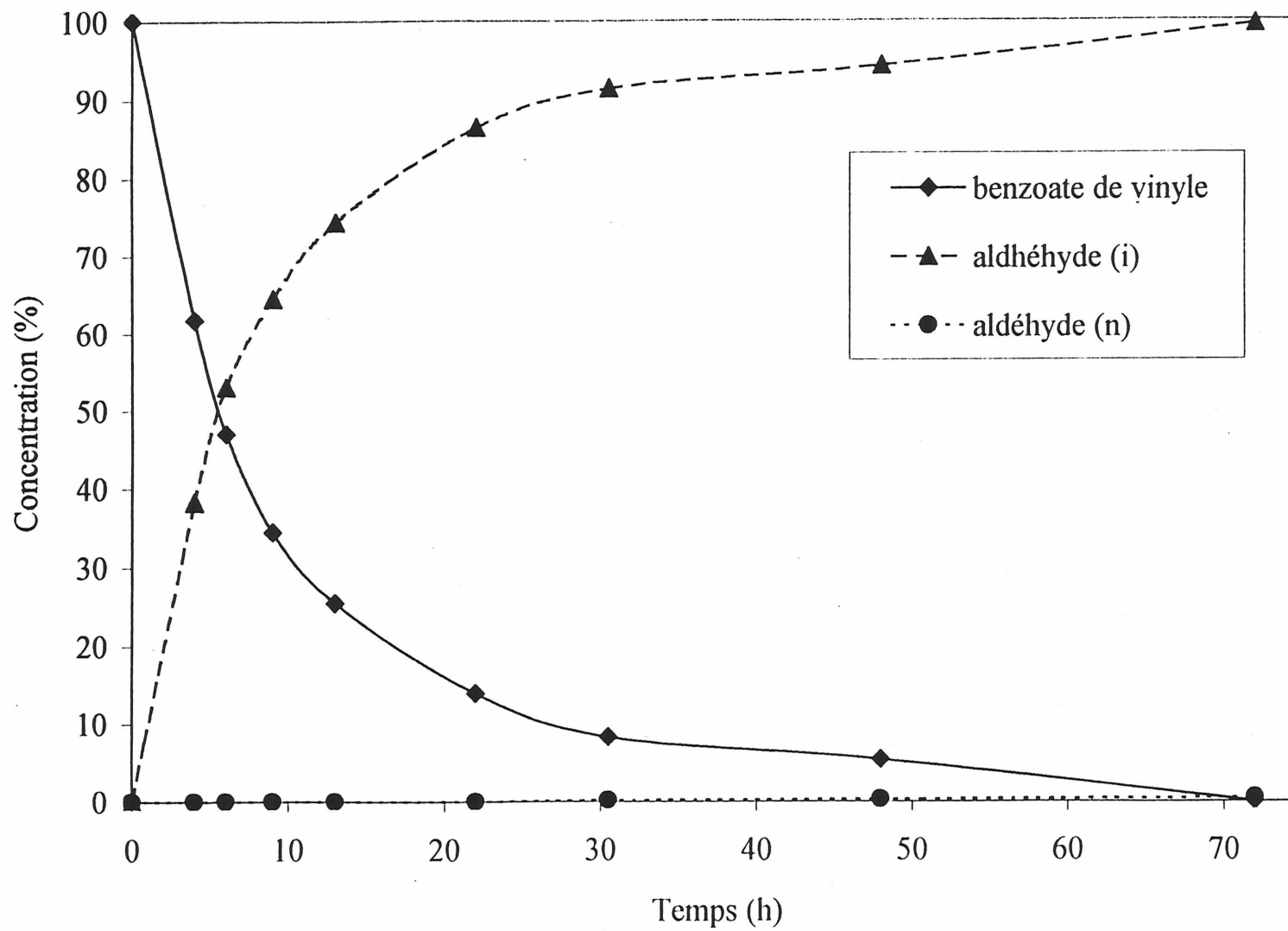
Évolution de la réaction d'hydroformylation du styrène par
[5,11-Ph₂PRh(COD)⁺]₂ (14c)



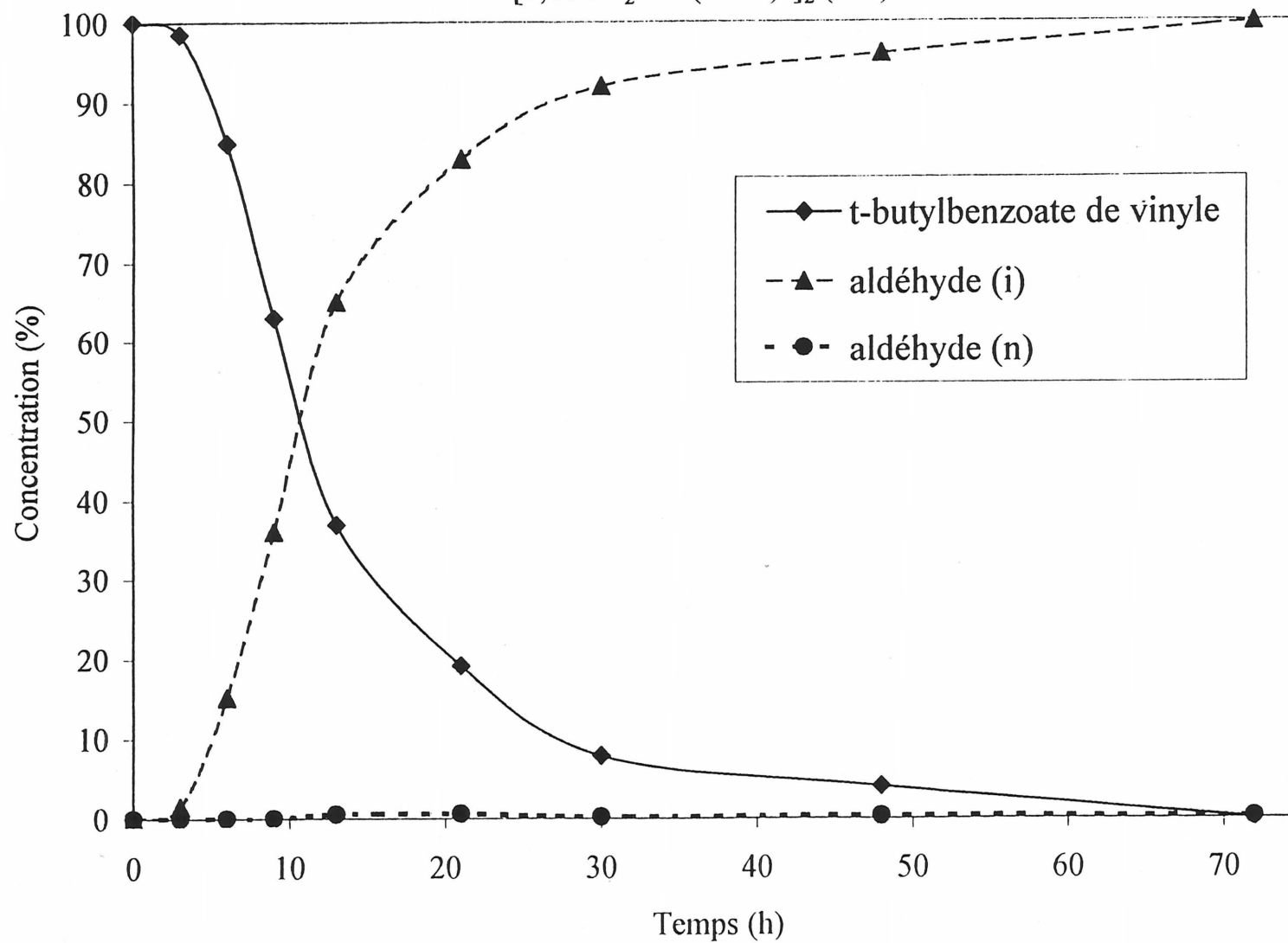
Évolution de la réaction d'hydroformylation de l'acétate de vinyle par
[5,11-Ph₂PRh(COD)⁺]₂ (14c)



Évolution de la réaction d'hydroformylation de benzoate de vinyle par
[5,11-Ph₂PRh(COD)⁺]₂ (14c)



Réaction d'hydroformylation du t-butylbenzoate de vinyle par
 $[5,11\text{-Ph}_2\text{PRh}(\text{COD})^+]_2$ (14c)



4. Données cristallographiques des composés 6a et 7b

Figure A1. ORTEP drawing of the ligand 6a

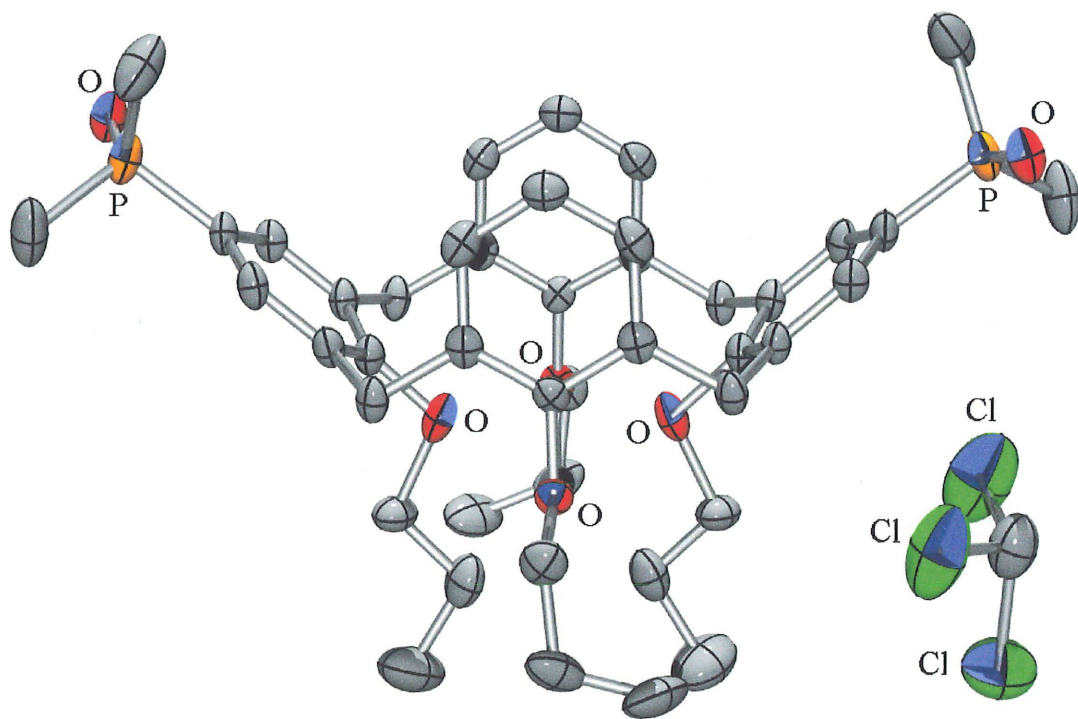


Table A1. Crystal data and structure refinement for 6a

Identification code	PH021092	
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₈ Cl ₁₂ O ₆ P ₂	
Molecular formula	C ₄₅ H ₅₅ O ₆ P ₂ • CH ₂ Cl ₂ • 2 CHCl ₃	
Formula weight	609.14	
Temperature	198(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Diffractometer used	Bruker AXS P4/SMART 1000	
Detector distance	6 cm	
Monochromator used	Graphite	
Crystal size	0.1 x 0.25 x 0.5 mm ³	
Colour and habit	Colourless, plate	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 31.182(2) Å	α = 90°
	b = 10.1344(7) Å	β = 99.105(2)°
	c = 18.7505(12) Å	γ = 90°
Volume	5850.6(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.383 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.666 mm ⁻¹	
F(000)	2512	
Theta range for data collection	1.32 to 25.00°	
Completeness to theta = 25.00°	97.8 %	
Scan type	ω and φ	
Scan range	0.3°	
Exposure time	30s	

Index ranges	-36 ≤ h ≤ 36, -12 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 19
Standard reflections collection	50 frames at beginning and end of data collection
Crystal stability	no decay
Reflections collected	14862
Independent reflections	5039 [R(int) = 0.0251]
System used	SHELXL 5.1
Solution	Direct methods
Hydrogen atoms	Calculated positions, riding model
Absorption correction	SADABS
Min./Max. transmission ratio	0.857
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5039 / 0 / 337
Goodness-of-fit on F ²	1.677
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1001, wR2 = 0.3477
R indices (all data)	R1 = 0.1193, wR2 = 0.3778
Largest/mean shift/esd	0.001/0.000
Largest diff. peak and hole	1.952 and -1.030 e.Å ⁻³

$$wR2 = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[F_o^4])^{1/2}$$

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$\text{Weight} = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.2 * P)^2]$$

$$\text{where } P = (\max(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$$

Table A2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **6a**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	3405(1)	-81(1)	-54(1)	35(1)
O(1)	3011(1)	-379(4)	263(2)	41(1)
Cl(1)	8061(1)	3480(2)	2209(1)	85(1)
Cl(2)	7155(1)	3237(2)	1663(1)	82(1)
Cl(3)	7539(1)	5786(2)	1917(2)	102(1)
C(1)	3777(2)	972(4)	512(2)	30(1)
C(2)	3670(2)	1370(4)	1168(2)	29(1)
C(3)	3935(1)	2233(5)	1616(2)	28(1)
C(4)	4305(2)	2712(4)	1374(2)	29(1)
C(5)	4432(1)	2268(4)	744(2)	29(1)
C(6)	4161(2)	1408(5)	305(2)	31(1)
C(7)	4879(1)	2633(5)	574(2)	30(1)
C(8)	5228(1)	1888(4)	1079(2)	28(1)
C(9)	5548(1)	2535(4)	1551(2)	25(1)
C(10)	5836(1)	1844(4)	2075(2)	28(1)
C(11)	5809(2)	482(5)	2080(3)	35(1)
C(12)	5501(2)	-172(5)	1584(3)	36(1)
C(13)	5211(2)	522(5)	1098(3)	33(1)
C(14)	6157(2)	2542(5)	2634(2)	31(1)
C(15)	4413(5)	4868(12)	1865(7)	41(3)
C(15A)	4389(6)	5037(17)	1495(13)	42(4)
C(16)	4554(4)	5780(12)	1322(7)	55(3)
C(16A)	4673(5)	6009(15)	1887(8)	50(3)
C(17)	4471(3)	7310(7)	1560(6)	90(3)
C(18)	5826(2)	4370(5)	994(3)	40(1)

C(19)	5862(2)	5849(5)	1058(4)	51(2)
C(20)	6163(2)	6305(6)	1702(5)	68(2)
C(21)	3285(2)	719(8)	-919(3)	62(2)
C(22)	3706(2)	-1519(7)	-222(4)	67(2)
C(30)	7623(2)	4172(6)	1639(3)	52(2)
C(31)	2905(2)	4837(8)	534(4)	65(2)
O(2)	4566(1)	3619(3)	1787(2)	40(1)
O(3)	5577(1)	3903(3)	1524(2)	29(1)
Cl(4)	3319(1)	4383(4)	85(2)	130(1)
Cl(5)	2962(1)	4526(4)	1445(1)	111(1)
Cl(6)	2988(1)	6688(3)	496(2)	99(1)
Cl(7)	2728(2)	2985(5)	381(5)	90(2)

Table A3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **6a**.

P(1)-O(1)	1.478(4)
P(1)-C(22)	1.788(7)
P(1)-C(1)	1.795(5)
P(1)-C(21)	1.798(6)
Cl(1)-C(30)	1.744(7)
Cl(2)-C(30)	1.746(6)
Cl(3)-C(30)	1.749(6)
C(1)-C(2)	1.384(7)
C(1)-C(6)	1.389(7)
C(2)-C(3)	1.390(7)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.393(6)
C(3)-C(14)#1	1.513(6)
C(4)-C(5)	1.378(7)
C(4)-O(2)	1.382(6)
C(5)-C(6)	1.390(7)
C(5)-C(7)	1.526(6)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.523(6)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-C(13)	1.386(7)
C(8)-C(9)	1.389(6)
C(9)-O(3)	1.391(5)
C(9)-C(10)	1.408(6)
C(10)-C(11)	1.383(7)
C(10)-C(14)	1.507(6)
C(11)-C(12)	1.394(7)
C(11)-H(11)	0.9300

C(12)-C(13)	1.373(7)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(3)#1	1.513(6)
C(14)-H(14A)	0.9700
C(14)-H(14B)	0.9700
C(15)-C(15A)	0.707(19)
C(15)-O(2)	1.369(13)
C(15)-C(16A)	1.41(2)
C(15)-C(16)	1.492(15)
C(15A)-C(16)	0.99(2)
C(15A)-C(16A)	1.45(2)
C(15A)-O(2)	1.604(19)
C(16)-C(16A)	1.092(17)
C(16)-C(17)	1.645(14)
C(16A)-C(17)	1.546(18)
C(18)-O(3)	1.433(6)
C(18)-C(19)	1.507(8)
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
C(19)-C(20)	1.480(10)
C(19)-H(19A)	0.9700
C(19)-H(19B)	0.9700
C(20)-H(20A)	0.9600
C(20)-H(20B)	0.9600
C(20)-H(20C)	0.9600
C(21)-H(21A)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600

C(22)-H(22C)	0.9600
C(30)-H(30)	0.9800
C(31)-Cl(4)	1.712(8)
C(31)-Cl(5)	1.718(8)
C(31)-Cl(6)	1.896(8)
C(31)-Cl(7)	1.964(10)
Cl(4)-Cl(7)	2.455(8)
Cl(7)-Cl(7)#2	2.094(14)

O(1)-P(1)-C(22)	113.4(3)
O(1)-P(1)-C(1)	112.6(2)
C(22)-P(1)-C(1)	106.3(3)
O(1)-P(1)-C(21)	112.8(3)
C(22)-P(1)-C(21)	104.4(4)
C(1)-P(1)-C(21)	106.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	119.8(4)
C(2)-C(1)-P(1)	118.3(4)
C(6)-C(1)-P(1)	121.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)	121.0(4)
C(1)-C(2)-H(2)	119.5
C(3)-C(2)-H(2)	119.5
C(4)-C(3)-C(2)	117.9(4)
C(4)-C(3)-C(14)#1	121.3(4)
C(2)-C(3)-C(14)#1	120.6(4)
C(5)-C(4)-O(2)	118.3(4)
C(5)-C(4)-C(3)	122.0(4)
O(2)-C(4)-C(3)	119.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	118.9(4)
C(4)-C(5)-C(7)	119.7(4)
C(6)-C(5)-C(7)	121.2(4)
C(1)-C(6)-C(5)	120.2(4)

C(1)-C(6)-H(6)	119.9
C(5)-C(6)-H(6)	119.9
C(5)-C(7)-C(8)	109.6(4)
C(5)-C(7)-H(7A)	109.7
C(8)-C(7)-H(7A)	109.7
C(5)-C(7)-H(7B)	109.7
C(8)-C(7)-H(7B)	109.7
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.2
C(13)-C(8)-C(9)	118.8(4)
C(13)-C(8)-C(7)	119.0(4)
C(9)-C(8)-C(7)	122.1(4)
C(8)-C(9)-O(3)	119.5(4)
C(8)-C(9)-C(10)	121.6(4)
O(3)-C(9)-C(10)	118.9(4)
C(11)-C(10)-C(9)	117.9(4)
C(11)-C(10)-C(14)	119.9(4)
C(9)-C(10)-C(14)	122.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.4(4)
C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	119.8
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.6
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(12)-C(13)-C(8)	120.3(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(8)-C(13)-H(13)	119.8
C(10)-C(14)-C(3)#1	110.3(4)
C(10)-C(14)-H(14A)	109.6
C(3)#1-C(14)-H(14A)	109.6
C(10)-C(14)-H(14B)	109.6
C(3)#1-C(14)-H(14B)	109.6

H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1
C(15A)-C(15)-O(2)	96(2)
C(15A)-C(15)-C(16A)	79(2)
O(2)-C(15)-C(16A)	123.5(13)
C(15A)-C(15)-C(16)	35(2)
O(2)-C(15)-C(16)	110.8(10)
C(16A)-C(15)-C(16)	44.1(8)
C(15)-C(15A)-C(16)	122(3)
C(15)-C(15A)-C(16A)	73(2)
C(16)-C(15A)-C(16A)	48.9(12)
C(15)-C(15A)-O(2)	58.1(18)
C(16)-C(15A)-O(2)	128.4(17)
C(16A)-C(15A)-O(2)	106.6(15)
C(15A)-C(16)-C(16A)	87.7(18)
C(15A)-C(16)-C(15)	23.8(14)
C(16A)-C(16)-C(15)	64.0(11)
C(15A)-C(16)-C(17)	120.9(14)
C(16A)-C(16)-C(17)	65.2(11)
C(15)-C(16)-C(17)	108.8(9)
C(16)-C(16A)-C(15)	71.9(11)
C(16)-C(16A)-C(15A)	43.4(11)
C(15)-C(16A)-C(15A)	28.6(8)
C(16)-C(16A)-C(17)	75.0(12)
C(15)-C(16A)-C(17)	119.3(13)
C(15A)-C(16A)-C(17)	101.5(13)
C(16A)-C(17)-C(16)	39.9(7)
O(3)-C(18)-C(19)	108.4(4)
O(3)-C(18)-H(18A)	110.0
C(19)-C(18)-H(18A)	110.0
O(3)-C(18)-H(18B)	110.0
C(19)-C(18)-H(18B)	110.0

H(18A)-C(18)-H(18B)	108.4
C(20)-C(19)-C(18)	114.0(5)
C(20)-C(19)-H(19A)	108.8
C(18)-C(19)-H(19A)	108.8
C(20)-C(19)-H(19B)	108.8
C(18)-C(19)-H(19B)	108.8
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.7
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
P(1)-C(21)-H(21A)	109.5
P(1)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
P(1)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
P(1)-C(22)-H(22A)	109.5
P(1)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
P(1)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
Cl(1)-C(30)-Cl(2)	110.0(3)
Cl(1)-C(30)-Cl(3)	109.4(3)
Cl(2)-C(30)-Cl(3)	109.6(4)
Cl(1)-C(30)-H(30)	109.3
Cl(2)-C(30)-H(30)	109.3
Cl(3)-C(30)-H(30)	109.3

Cl(4)-C(31)-Cl(5)	118.1(4)
Cl(4)-C(31)-Cl(6)	97.4(4)
Cl(5)-C(31)-Cl(6)	103.1(4)
Cl(4)-C(31)-Cl(7)	83.5(4)
Cl(5)-C(31)-Cl(7)	87.3(4)
Cl(6)-C(31)-Cl(7)	167.5(5)
C(15)-O(2)-C(4)	119.4(6)
C(15)-O(2)-C(15A)	26.0(7)
C(4)-O(2)-C(15A)	105.3(8)
C(9)-O(3)-C(18)	113.7(4)
C(31)-Cl(4)-Cl(7)	52.6(3)
C(31)-Cl(7)-Cl(7)#2	133.9(6)
C(31)-Cl(7)-Cl(4)	43.9(3)
Cl(7)#2-Cl(7)-Cl(4)	124.8(7)

Table A4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **6a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2 [h^2 a^*2U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	26(1)	53(1)	27(1)	-10(1)	4(1)	-5(1)
O(1)	34(2)	58(2)	32(2)	-4(2)	5(2)	-9(2)
Cl(1)	71(1)	116(2)	62(1)	9(1)	-13(1)	-16(1)
Cl(2)	67(1)	96(1)	80(1)	4(1)	4(1)	-34(1)
Cl(3)	107(2)	69(1)	146(2)	-29(1)	69(2)	-16(1)
C(1)	24(2)	38(2)	25(2)	-2(2)	-3(2)	2(2)
C(2)	25(2)	41(2)	23(2)	0(2)	8(2)	1(2)
C(3)	21(2)	39(2)	25(2)	-1(2)	2(2)	3(2)
C(4)	24(2)	36(2)	25(2)	1(2)	2(2)	0(2)
C(5)	23(2)	37(2)	27(2)	5(2)	1(2)	0(2)
C(6)	27(2)	44(2)	23(2)	1(2)	2(2)	4(2)
C(7)	25(2)	44(3)	22(2)	0(2)	6(2)	-3(2)
C(8)	23(2)	40(2)	21(2)	2(2)	11(2)	-3(2)
C(9)	24(2)	29(2)	25(2)	5(2)	11(2)	-1(2)
C(10)	25(2)	39(2)	24(2)	4(2)	11(2)	0(2)
C(11)	32(3)	41(3)	31(3)	7(2)	7(2)	8(2)
C(12)	41(3)	30(2)	40(3)	-1(2)	12(2)	1(2)
C(13)	30(2)	38(2)	33(3)	-9(2)	9(2)	-3(2)
C(14)	27(2)	42(2)	24(2)	7(2)	4(2)	0(2)
C(15)	60(7)	32(5)	34(6)	-3(5)	12(6)	-7(4)
C(15A)	44(9)	27(8)	58(13)	-2(9)	14(11)	0(6)
C(16)	60(7)	44(6)	66(9)	11(5)	26(6)	-5(5)
C(16A)	53(9)	62(9)	35(8)	-10(7)	3(7)	-6(7)
C(17)	88(6)	55(4)	129(8)	31(4)	22(6)	4(4)
C(18)	44(3)	46(3)	35(3)	7(2)	15(2)	-7(2)
C(19)	45(3)	43(3)	72(4)	24(3)	28(3)	3(2)

C(20)	60(4)	38(3)	108(6)	-2(3)	21(4)	-18(3)
C(21)	43(3)	108(6)	33(3)	4(3)	-1(3)	-21(3)
C(22)	42(4)	74(4)	82(5)	-36(4)	3(3)	-3(3)
C(30)	65(4)	60(3)	34(3)	-2(2)	17(3)	-9(3)
C(31)	54(4)	83(5)	58(4)	7(3)	10(3)	9(3)
O(2)	30(2)	51(2)	36(2)	-11(2)	2(2)	-11(2)
O(3)	30(2)	30(2)	29(2)	4(1)	10(1)	-4(1)
CI(4)	110(2)	200(3)	89(2)	15(2)	45(2)	58(2)
CI(5)	88(2)	177(3)	70(2)	25(2)	19(1)	33(2)
CI(6)	113(3)	72(2)	118(3)	-3(2)	32(2)	-8(2)
CI(7)	45(3)	40(3)	179(8)	-1(3)	-1(4)	7(2)

Table A5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **6a**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3417	1054	1312	35
H(6)	4237	1123	-130	38
H(7A)	4925	3575	634	36
H(7B)	4897	2408	77	36
H(11)	5997	-1	2417	42
H(12)	5492	-1090	1582	44
H(13)	5002	74	779	40
H(14A)	6138	3487	2552	37
H(14B)	6450	2263	2591	37
H(18A)	5683	4130	514	48
H(18B)	6112	3974	1074	48
H(19A)	5961	6193	629	62
H(19B)	5576	6213	1075	62
H(20A)	6110	5815	2118	102
H(20B)	6116	7227	1778	102
H(20C)	6457	6168	1628	102
H(21A)	3109	147	-1253	93
H(21B)	3551	910	-1095	93
H(21C)	3131	1525	-870	93
H(22A)	3826	-1920	230	100
H(22B)	3936	-1274	-479	100
H(22C)	3516	-2135	-505	100
H(30)	7687	4188	1144	62

Figure A2. ORTEP drawing of the ligand 7b.

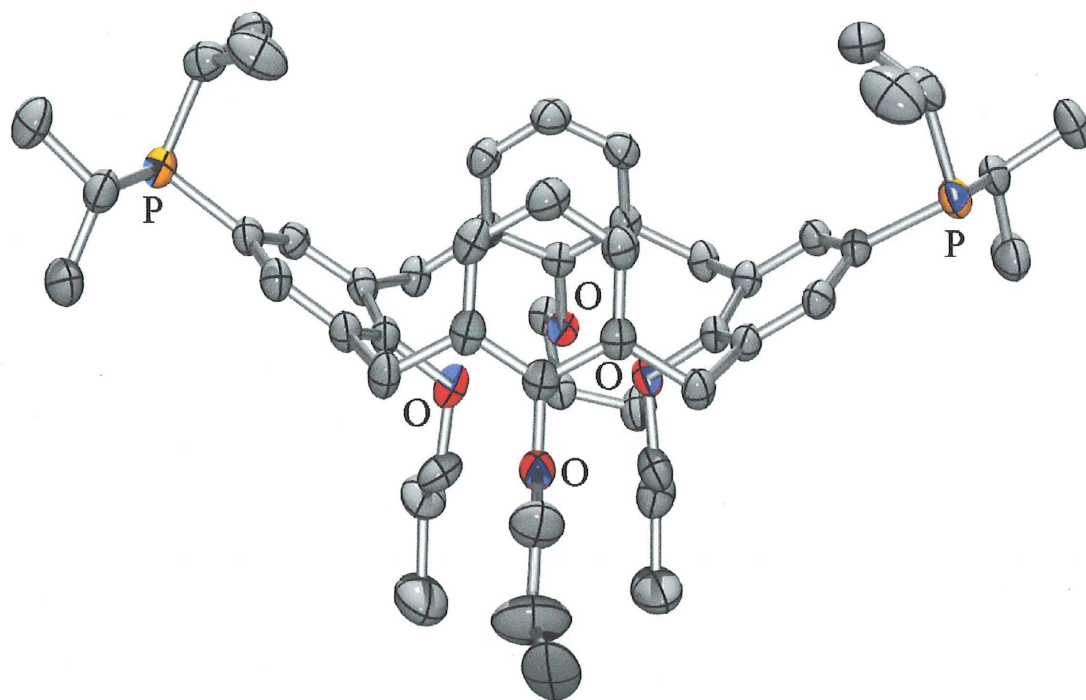


Table A6. Crystal data and structure refinement for 7b

Identification code	ph021091	
Empirical formula	C ₅₂ H ₇₄ O ₄ P ₂	
Formula weight	825.05	
Temperature	198(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Diffractometer used	Bruker AXS P4/SMART 1000	
Detector distance	6 cm	
Monochromator used	Graphite	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.35 mm ³	
Colour and habit	Colourless, irregular	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.461(2) Å	α = 99.463(3)°
	b = 14.166(3) Å	β = 102.639(3)°
	c = 18.205(4) Å	γ = 112.973(3)°
Volume	2550.6(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.074 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.125 mm ⁻¹	
F(000)	896	
Theta range for data collection	1.63 to 25.00°	
Completeness to theta = 25.00°	91.1 %	
Scan type	ω and φ	
Scan range	0.3°	
Exposure time	30s	

Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Standard reflections collection	50 frames at beginning and end of data collection
Crystal stability	no decay
Reflections collected	12807
Independent reflections	8179 [R(int) = 0.0204]
System used	SHELXL 5.1
Solution	Direct methods
Hydrogen atoms	Calculated positions, riding model
Absorption correction	SADABS
Min./Max. transmission ratio	0.857516
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8179 / 0 / 580
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1880
R indices (all data)	R1 = 0.0676, wR2 = 0.1922
Largest/mean shift/esd	0.001/0.000
Largest diff. peak and hole	0.356 and -0.237 e.Å ⁻³

$$wR2 = (\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[F_o^4])^{1/2}$$

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$\text{Weight} = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.072200 * P)^2 + (4.020300 * P)]$$

$$\text{where } P = (\max(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$$

Table A7. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 7b. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3905(3)	4452(2)	2701(2)	36(1)
C(2)	4489(3)	5089(2)	3558(2)	38(1)
C(3)	5763(3)	6107(2)	3690(2)	34(1)
C(4)	6747(4)	6071(3)	3365(2)	42(1)
C(5)	7867(4)	6992(3)	3439(2)	46(1)
C(6)	7992(3)	7978(3)	3824(2)	41(1)
C(7)	7031(3)	8057(2)	4154(2)	34(1)
C(8)	7137(3)	9163(2)	4499(2)	38(1)
C(9)	7160(3)	9766(2)	3879(2)	34(1)
C(10)	8289(3)	10688(2)	3946(2)	35(1)
C(11)	8367(3)	11189(2)	3344(2)	35(1)
C(12)	7303(3)	10694(2)	2644(2)	35(1)
C(13)	6164(3)	9756(2)	2545(2)	34(1)
C(14)	5122(3)	9138(2)	1745(2)	38(1)
C(15)	5176(3)	8082(3)	1436(2)	37(1)
C(16)	6399(4)	8079(3)	1454(2)	43(1)
C(17)	6481(4)	7128(3)	1214(2)	50(1)
C(18)	5338(4)	6160(3)	972(2)	44(1)
C(19)	4099(4)	6127(3)	949(2)	40(1)
C(20)	2888(4)	5048(3)	758(2)	45(1)
C(21)	3152(3)	4433(2)	1332(2)	39(1)
C(22)	3315(3)	3508(2)	1104(2)	39(1)
C(23)	3686(3)	3006(2)	1644(2)	36(1)
C(24)	3988(3)	3498(2)	2443(2)	36(1)
C(25)	3393(3)	4863(2)	2134(2)	37(1)

C(26)	5946(3)	7113(2)	4107(2)	33(1)
C(27)	6077(3)	9344(2)	3189(2)	34(1)
C(28)	4026(3)	7097(3)	1164(2)	38(1)
C(29)	2094(4)	7140(4)	410(2)	66(1)
C(30)	779(6)	7095(7)	443(4)	114(2)
C(31)	725(11)	7904(11)	1013(6)	141(4)
C(31A)	370(20)	7420(20)	-374(19)	142(14)
C(32)	2098(7)	5569(5)	2736(5)	50(1)
C(32A)	1908(14)	5654(10)	2221(9)	51(3)
C(33)	882(8)	5459(6)	2185(5)	69(2)
C(33A)	1373(15)	5352(11)	2889(8)	62(4)
C(34)	-118(5)	5373(5)	2649(4)	103(2)
C(35)	5057(3)	6876(3)	5168(2)	39(1)
C(36)	4056(4)	7089(3)	5509(2)	43(1)
C(37)	4484(4)	8277(3)	5848(2)	59(1)
C(38)	3704(7)	8590(5)	3065(5)	48(2)
C(38A)	4097(11)	8615(9)	3527(9)	42(3)
C(39)	3344(7)	8603(5)	3798(4)	59(2)
C(39A)	2960(12)	8760(9)	2989(8)	58(3)
C(40)	1958(5)	8650(5)	3611(4)	100(2)
C(41)	3161(4)	1247(3)	342(2)	46(1)
C(42)	3547(5)	368(3)	25(2)	58(1)
C(43)	1641(4)	788(3)	137(3)	61(1)
C(44)	5764(4)	2396(3)	1531(2)	48(1)
C(45)	6579(4)	2864(3)	2399(2)	54(1)
C(46)	6218(4)	3223(4)	1080(3)	75(1)
C(47)	10591(3)	13080(3)	4463(2)	43(1)
C(48)	9656(4)	13391(3)	4827(3)	63(1)
C(49)	11898(4)	14095(3)	4605(2)	55(1)
C(50)	10944(4)	11952(3)	3086(2)	52(1)
C(51)	11206(4)	11160(4)	3489(3)	68(1)

C(52)	10453(5)	11492(5)	2190(3)	87(2)
P(53)	3934(1)	1787(1)	1421(1)	40(1)
P(54)	9774(1)	12447(1)	3391(1)	40(1)
O(55)	2792(2)	7083(2)	1144(1)	42(1)
O(56)	3213(3)	5768(2)	2367(1)	46(1)
O(57)	4984(2)	7181(2)	4446(1)	34(1)
O(58)	4935(2)	8447(2)	3128(1)	41(1)

Table A8. Bond lengths [Å] and angles [°] for **7b**.

C(1)-C(25)	1.395(5)
C(1)-C(24)	1.404(4)
C(1)-C(2)	1.518(4)
C(2)-C(3)	1.536(4)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(3)-C(4)	1.397(5)
C(3)-C(26)	1.410(4)
C(4)-C(5)	1.388(5)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.392(5)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.396(5)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(26)	1.400(4)
C(7)-C(8)	1.536(4)
C(8)-C(9)	1.523(4)
C(8)-H(8A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900
C(9)-C(10)	1.398(4)
C(9)-C(27)	1.403(4)
C(10)-C(11)	1.400(4)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.401(4)
C(11)-P(54)	1.852(3)
C(12)-C(13)	1.402(4)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(27)	1.400(4)
C(13)-C(14)	1.522(4)

C(14)-C(15)	1.539(4)
C(14)-H(14A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.396(5)
C(15)-C(28)	1.408(5)
C(16)-C(17)	1.393(5)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.392(5)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.394(5)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(28)	1.405(5)
C(19)-C(20)	1.531(5)
C(20)-C(21)	1.519(5)
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(21)-C(22)	1.403(5)
C(21)-C(25)	1.407(4)
C(22)-C(23)	1.392(5)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.408(4)
C(23)-P(53)	1.852(3)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-O(56)	1.391(4)
C(26)-O(57)	1.403(4)
C(27)-O(58)	1.389(4)
C(28)-O(55)	1.399(4)
C(29)-O(55)	1.431(4)
C(29)-C(30)	1.498(7)
C(29)-H(29A)	0.9900
C(29)-H(29B)	0.9900

C(30)-C(31)	1.445(12)
C(30)-H(30A)	0.9900
C(30)-H(30B)	0.9900
C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-C(33)	1.464(10)
C(32)-O(56)	1.522(9)
C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900
C(32A)-C(33A)	1.526(17)
C(33)-C(34)	1.546(10)
C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900
C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800
C(34)-H(34C)	0.9800
C(35)-O(57)	1.446(4)
C(35)-C(36)	1.521(5)
C(35)-H(35A)	0.9900
C(35)-H(35B)	0.9900
C(36)-C(37)	1.528(5)
C(36)-H(36A)	0.9900
C(36)-H(36B)	0.9900
C(37)-H(37A)	0.9800
C(37)-H(37B)	0.9800
C(37)-H(37C)	0.9800
C(38)-C(39)	1.481(9)
C(38)-O(58)	1.486(8)
C(38)-H(38A)	0.9900
C(38)-H(38B)	0.9900

C(38A)-C(39A)	1.554(16)
C(39)-C(40)	1.580(9)
C(39)-H(39A)	0.9900
C(39)-H(39B)	0.9900
C(40)-H(40A)	0.9800
C(40)-H(40B)	0.9800
C(40)-H(40C)	0.9800
C(41)-C(43)	1.532(5)
C(41)-C(42)	1.544(5)
C(41)-P(53)	1.856(4)
C(41)-H(41)	1.0000
C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800
C(42)-H(42C)	0.9800
C(43)-H(43A)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800
C(44)-C(45)	1.528(5)
C(44)-C(46)	1.531(6)
C(44)-P(53)	1.879(4)
C(44)-H(44)	1.0000
C(45)-H(45A)	0.9800
C(45)-H(45B)	0.9800
C(45)-H(45C)	0.9800
C(46)-H(46A)	0.9800
C(46)-H(46B)	0.9800
C(46)-H(46C)	0.9800
C(47)-C(48)	1.537(5)
C(47)-C(49)	1.551(5)
C(47)-P(54)	1.860(4)
C(47)-H(47)	1.0000

C(48)-H(48A)	0.9800
C(48)-H(48B)	0.9800
C(48)-H(48C)	0.9800
C(49)-H(49A)	0.9800
C(49)-H(49B)	0.9800
C(49)-H(49C)	0.9800
C(50)-C(51)	1.524(6)
C(50)-C(52)	1.538(6)
C(50)-P(54)	1.878(4)
C(50)-H(50)	1.0000
C(51)-H(51A)	0.9800
C(51)-H(51B)	0.9800
C(51)-H(51C)	0.9800
C(52)-H(52A)	0.9800
C(52)-H(52B)	0.9800
C(52)-H(52C)	0.9800

C(25)-C(1)-C(24)	117.8(3)
C(25)-C(1)-C(2)	120.3(3)
C(24)-C(1)-C(2)	121.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	110.7(2)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1
C(4)-C(3)-C(26)	117.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(26)-C(3)-C(2)	121.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.5(3)
C(5)-C(4)-H(4)	119.3

C(3)-C(4)-H(4)	119.3
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(3)
C(4)-C(5)-H(5)	120.3
C(6)-C(5)-H(5)	120.3
C(5)-C(6)-C(7)	121.3(3)
C(5)-C(6)-H(6)	119.3
C(7)-C(6)-H(6)	119.3
C(6)-C(7)-C(26)	118.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)	119.5(3)
C(26)-C(7)-C(8)	122.1(3)
C(9)-C(8)-C(7)	110.1(2)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.6
C(7)-C(8)-H(8A)	109.6
C(9)-C(8)-H(8B)	109.6
C(7)-C(8)-H(8B)	109.6
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.2
C(10)-C(9)-C(27)	118.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	121.5(3)
C(27)-C(9)-C(8)	119.7(3)
C(9)-C(10)-C(11)	121.9(3)
C(9)-C(10)-H(10)	119.1
C(11)-C(10)-H(10)	119.1
C(10)-C(11)-C(12)	117.6(3)
C(10)-C(11)-P(54)	125.4(2)
C(12)-C(11)-P(54)	117.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)	122.4(3)
C(11)-C(12)-H(12)	118.8
C(13)-C(12)-H(12)	118.8
C(27)-C(13)-C(12)	117.8(3)
C(27)-C(13)-C(14)	120.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.4(3)

C(13)-C(14)-C(15)	110.3(3)
C(13)-C(14)-H(14A)	109.6
C(15)-C(14)-H(14A)	109.6
C(13)-C(14)-H(14B)	109.6
C(15)-C(14)-H(14B)	109.6
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1
C(16)-C(15)-C(28)	118.1(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.0(3)
C(28)-C(15)-C(14)	121.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	121.0(3)
C(17)-C(16)-H(16)	119.5
C(15)-C(16)-H(16)	119.5
C(18)-C(17)-C(16)	119.9(3)
C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(17)-C(18)-C(19)	120.9(3)
C(17)-C(18)-H(18)	119.5
C(19)-C(18)-H(18)	119.5
C(18)-C(19)-C(28)	118.4(3)
C(18)-C(19)-C(20)	119.5(3)
C(28)-C(19)-C(20)	121.9(3)
C(21)-C(20)-C(19)	110.4(3)
C(21)-C(20)-H(20A)	109.6
C(19)-C(20)-H(20A)	109.6
C(21)-C(20)-H(20B)	109.6
C(19)-C(20)-H(20B)	109.6
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.1
C(22)-C(21)-C(25)	118.3(3)
C(22)-C(21)-C(20)	122.1(3)
C(25)-C(21)-C(20)	119.3(3)
C(23)-C(22)-C(21)	122.0(3)

C(23)-C(22)-H(22)	119.0
C(21)-C(22)-H(22)	119.0
C(22)-C(23)-C(24)	117.7(3)
C(22)-C(23)-P(53)	126.3(2)
C(24)-C(23)-P(53)	115.9(2)
C(1)-C(24)-C(23)	122.2(3)
C(1)-C(24)-H(24)	118.9
C(23)-C(24)-H(24)	118.9
O(56)-C(25)-C(1)	119.4(3)
O(56)-C(25)-C(21)	118.9(3)
C(1)-C(25)-C(21)	121.5(3)
C(7)-C(26)-O(57)	118.8(3)
C(7)-C(26)-C(3)	121.5(3)
O(57)-C(26)-C(3)	119.6(3)
O(58)-C(27)-C(13)	119.7(3)
O(58)-C(27)-C(9)	118.8(3)
C(13)-C(27)-C(9)	121.3(3)
O(55)-C(28)-C(19)	119.3(3)
O(55)-C(28)-C(15)	119.0(3)
C(19)-C(28)-C(15)	121.6(3)
O(55)-C(29)-C(30)	109.1(4)
O(55)-C(29)-H(29A)	109.9
C(30)-C(29)-H(29A)	109.9
O(55)-C(29)-H(29B)	109.9
C(30)-C(29)-H(29B)	109.9
H(29A)-C(29)-H(29B)	108.3
C(31)-C(30)-C(29)	120.5(7)
C(31)-C(30)-H(30A)	107.2
C(29)-C(30)-H(30A)	107.2
C(31)-C(30)-H(30B)	107.2
C(29)-C(30)-H(30B)	107.2

H(30A)-C(30)-H(30B)	106.8
C(30)-C(31)-H(31A)	109.5
C(30)-C(31)-H(31B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(30)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(33)-C(32)-O(56)	111.5(7)
C(33)-C(32)-H(32A)	109.3
O(56)-C(32)-H(32A)	109.3
C(33)-C(32)-H(32B)	109.3
O(56)-C(32)-H(32B)	109.3
H(32A)-C(32)-H(32B)	108.0
C(32)-C(33)-C(34)	106.4(7)
C(32)-C(33)-H(33A)	110.4
C(34)-C(33)-H(33A)	110.4
C(32)-C(33)-H(33B)	110.4
C(34)-C(33)-H(33B)	110.4
H(33A)-C(33)-H(33B)	108.6
C(33)-C(34)-H(34A)	109.5
C(33)-C(34)-H(34B)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(33)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
O(57)-C(35)-C(36)	108.2(3)
O(57)-C(35)-H(35A)	110.1
C(36)-C(35)-H(35A)	110.1
O(57)-C(35)-H(35B)	110.1
C(36)-C(35)-H(35B)	110.1
H(35A)-C(35)-H(35B)	108.4

C(35)-C(36)-C(37)	113.0(3)
C(35)-C(36)-H(36A)	109.0
C(37)-C(36)-H(36A)	109.0
C(35)-C(36)-H(36B)	109.0
C(37)-C(36)-H(36B)	109.0
H(36A)-C(36)-H(36B)	107.8
C(36)-C(37)-H(37A)	109.5
C(36)-C(37)-H(37B)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
C(36)-C(37)-H(37C)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5
C(39)-C(38)-O(58)	112.3(7)
C(39)-C(38)-H(38A)	109.2
O(58)-C(38)-H(38A)	109.2
C(39)-C(38)-H(38B)	109.2
O(58)-C(38)-H(38B)	109.2
H(38A)-C(38)-H(38B)	107.9
C(38)-C(39)-C(40)	106.0(6)
C(38)-C(39)-H(39A)	110.5
C(40)-C(39)-H(39A)	110.5
C(38)-C(39)-H(39B)	110.5
C(40)-C(39)-H(39B)	110.5
H(39A)-C(39)-H(39B)	108.7
C(39)-C(40)-H(40A)	109.5
C(39)-C(40)-H(40B)	109.5
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(39)-C(40)-H(40C)	109.5
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
C(43)-C(41)-C(42)	109.8(3)

C(43)-C(41)-P(53)	109.5(3)
C(42)-C(41)-P(53)	110.4(3)
C(43)-C(41)-H(41)	109.0
C(42)-C(41)-H(41)	109.0
P(53)-C(41)-H(41)	109.0
C(41)-C(42)-H(42A)	109.5
C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
C(41)-C(43)-H(43A)	109.5
C(41)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(41)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(45)-C(44)-C(46)	110.6(3)
C(45)-C(44)-P(53)	109.9(3)
C(46)-C(44)-P(53)	115.4(3)
C(45)-C(44)-H(44)	106.8
C(46)-C(44)-H(44)	106.8
P(53)-C(44)-H(44)	106.8
C(44)-C(45)-H(45A)	109.5
C(44)-C(45)-H(45B)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5
C(44)-C(45)-H(45C)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5
H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5
C(44)-C(46)-H(46A)	109.5
C(44)-C(46)-H(46B)	109.5

H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5
C(44)-C(46)-H(46C)	109.5
H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5
H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5
C(48)-C(47)-C(49)	109.3(3)
C(48)-C(47)-P(54)	110.1(3)
C(49)-C(47)-P(54)	109.3(2)
C(48)-C(47)-H(47)	109.4
C(49)-C(47)-H(47)	109.4
P(54)-C(47)-H(47)	109.4
C(47)-C(48)-H(48A)	109.5
C(47)-C(48)-H(48B)	109.5
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5
C(47)-C(48)-H(48C)	109.5
H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5
H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5
C(47)-C(49)-H(49A)	109.5
C(47)-C(49)-H(49B)	109.5
H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5
C(47)-C(49)-H(49C)	109.5
H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5
H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5
C(51)-C(50)-C(52)	110.7(4)
C(51)-C(50)-P(54)	116.0(3)
C(52)-C(50)-P(54)	109.3(3)
C(51)-C(50)-H(50)	106.8
C(52)-C(50)-H(50)	106.8
P(54)-C(50)-H(50)	106.8
C(50)-C(51)-H(51A)	109.5
C(50)-C(51)-H(51B)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5

C(50)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5
C(50)-C(52)-H(52A)	109.5
C(50)-C(52)-H(52B)	109.5
H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5
C(50)-C(52)-H(52C)	109.5
H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5
H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5
C(23)-P(53)-C(41)	103.24(15)
C(23)-P(53)-C(44)	100.42(16)
C(41)-P(53)-C(44)	102.31(16)
C(11)-P(54)-C(47)	102.88(15)
C(11)-P(54)-C(50)	101.90(16)
C(47)-P(54)-C(50)	103.61(17)
C(28)-O(55)-C(29)	113.3(3)
C(25)-O(56)-C(32)	113.1(3)
C(26)-O(57)-C(35)	113.8(2)
C(27)-O(58)-C(38)	116.4(3)

Table A9. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **7b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	37(2)	31(2)	36(2)	8(1)	15(1)	10(1)
C(2)	45(2)	34(2)	35(2)	12(1)	17(2)	15(2)
C(3)	41(2)	35(2)	29(2)	12(1)	11(1)	17(1)
C(4)	51(2)	40(2)	41(2)	12(2)	20(2)	24(2)
C(5)	44(2)	50(2)	53(2)	19(2)	25(2)	24(2)
C(6)	36(2)	43(2)	44(2)	15(2)	15(2)	14(2)
C(7)	36(2)	35(2)	30(2)	12(1)	9(1)	13(1)
C(8)	43(2)	34(2)	33(2)	9(1)	11(1)	11(2)
C(9)	37(2)	31(2)	33(2)	7(1)	11(1)	15(1)
C(10)	32(2)	32(2)	34(2)	9(1)	7(1)	11(1)
C(11)	35(2)	28(2)	40(2)	10(1)	11(1)	12(1)
C(12)	39(2)	32(2)	38(2)	14(1)	14(1)	16(1)
C(13)	37(2)	30(2)	35(2)	9(1)	8(1)	15(1)
C(14)	41(2)	33(2)	36(2)	13(1)	6(1)	15(2)
C(15)	44(2)	36(2)	29(2)	12(1)	9(1)	17(2)
C(16)	45(2)	40(2)	42(2)	14(2)	13(2)	16(2)
C(17)	53(2)	54(2)	53(2)	19(2)	23(2)	30(2)
C(18)	60(2)	39(2)	37(2)	11(2)	15(2)	27(2)
C(19)	53(2)	35(2)	28(2)	9(1)	7(1)	20(2)
C(20)	54(2)	31(2)	38(2)	4(1)	4(2)	15(2)
C(21)	40(2)	31(2)	37(2)	7(1)	7(1)	12(2)
C(22)	43(2)	31(2)	36(2)	5(1)	11(1)	12(2)
C(23)	37(2)	29(2)	40(2)	8(1)	14(1)	11(1)
C(24)	38(2)	32(2)	40(2)	13(1)	16(1)	14(1)
C(25)	38(2)	27(2)	40(2)	6(1)	11(1)	11(1)
C(26)	35(2)	37(2)	28(2)	11(1)	11(1)	16(1)

C(27)	34(2)	26(2)	38(2)	7(1)	9(1)	11(1)
C(28)	44(2)	38(2)	29(2)	11(1)	7(1)	18(2)
C(29)	62(3)	80(3)	54(2)	24(2)	3(2)	37(2)
C(30)	91(4)	170(7)	105(5)	59(5)	14(4)	84(5)
C(31)	136(8)	230(13)	140(9)	81(9)	59(7)	142(10)
C(31A)	86(16)	87(16)	180(30)	36(17)	-79(18)	31(13)
C(32)	59(5)	45(4)	52(4)	11(3)	22(4)	28(3)
C(32A)	62(9)	61(7)	56(8)	24(6)	29(7)	43(7)
C(33)	56(5)	66(4)	88(6)	26(4)	22(4)	27(4)
C(33A)	55(8)	66(8)	76(10)	29(7)	43(8)	22(7)
C(34)	64(3)	95(4)	140(5)	17(4)	45(3)	24(3)
C(35)	47(2)	39(2)	33(2)	12(1)	16(2)	18(2)
C(36)	47(2)	42(2)	39(2)	9(2)	20(2)	15(2)
C(37)	71(3)	48(2)	62(3)	9(2)	36(2)	25(2)
C(38)	42(4)	39(3)	50(4)	8(3)	13(3)	7(3)
C(38A)	29(6)	53(7)	42(6)	17(6)	17(6)	12(5)
C(39)	71(5)	47(4)	60(4)	15(3)	24(4)	26(3)
C(39A)	38(6)	54(7)	82(9)	5(6)	5(6)	33(6)
C(40)	65(3)	86(4)	141(5)	-5(3)	44(3)	35(3)
C(41)	52(2)	35(2)	52(2)	10(2)	18(2)	21(2)
C(42)	78(3)	50(2)	50(2)	3(2)	20(2)	35(2)
C(43)	54(2)	49(2)	64(3)	-3(2)	6(2)	19(2)
C(44)	51(2)	58(2)	42(2)	11(2)	15(2)	30(2)
C(45)	53(2)	55(2)	52(2)	10(2)	10(2)	29(2)
C(46)	49(2)	103(4)	69(3)	39(3)	26(2)	20(2)
C(47)	37(2)	34(2)	54(2)	16(2)	15(2)	9(2)
C(48)	59(3)	47(2)	71(3)	2(2)	26(2)	12(2)
C(49)	42(2)	44(2)	53(2)	12(2)	4(2)	-1(2)
C(50)	37(2)	54(2)	55(2)	12(2)	20(2)	7(2)
C(51)	53(2)	60(3)	98(3)	19(2)	29(2)	30(2)
C(52)	72(3)	113(4)	63(3)	9(3)	35(3)	26(3)

P(53)	49(1)	34(1)	41(1)	10(1)	17(1)	21(1)
P(54)	35(1)	34(1)	45(1)	17(1)	10(1)	8(1)
O(55)	40(1)	37(1)	44(1)	9(1)	5(1)	16(1)
O(56)	60(2)	37(1)	46(1)	8(1)	17(1)	26(1)
O(57)	39(1)	34(1)	35(1)	13(1)	17(1)	17(1)
O(58)	34(1)	30(1)	51(1)	13(1)	9(1)	7(1)

Table A10. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 7b.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4698	4646	3883	45
H(2B)	3825	5284	3722	45
H(4)	6647	5401	3086	50
H(5)	8541	6950	3230	55
H(6)	8747	8609	3862	49
H(8A)	6366	9082	4689	46
H(8B)	7961	9572	4950	46
H(10)	9024	10983	4413	42
H(12)	7356	11005	2221	43
H(14A)	5289	9574	1373	46
H(14B)	4224	8987	1788	46
H(16)	7186	8736	1633	52
H(17)	7316	7140	1215	59
H(18)	5404	5512	821	52
H(20A)	2098	5162	787	54
H(20B)	2694	4627	218	54
H(22)	3166	3216	565	46
H(24)	4257	3172	2821	43
H(29A)	1949	6536	-19	79
H(29B)	2630	7813	304	79
H(30A)	299	7091	-81	137
H(30B)	261	6397	524	137
H(31A)	1059	7851	1541	212
H(31B)	-199	7798	912	212
H(31C)	1279	8611	973	212

H(32A)	1906	4910	2906	60
H(32B)	2393	6170	3205	60
H(33A)	514	4811	1740	83
H(33B)	1071	6088	1977	83
H(34A)	-255	4772	2877	155
H(34B)	-970	5258	2296	155
H(34C)	239	6035	3070	155
H(35A)	5968	7296	5543	47
H(35B)	4845	6110	5065	47
H(36A)	3935	6728	5928	52
H(36B)	3184	6776	5094	52
H(37A)	5325	8585	6278	89
H(37B)	3794	8367	6047	89
H(37C)	4607	8640	5438	89
H(38A)	3837	9269	2935	58
H(38B)	2958	8002	2631	58
H(39A)	4030	9235	4226	71
H(39B)	3267	7952	3958	71
H(40A)	2026	9255	3399	149
H(40B)	1716	8737	4093	149
H(40C)	1271	7985	3226	149
H(41)	3485	1839	94	55
H(42A)	3360	-158	325	87
H(42B)	4500	690	77	87
H(42C)	3026	16	-529	87
H(43A)	1234	506	-433	92
H(43B)	1400	1352	330	92
H(43C)	1317	212	383	92
H(44)	5967	1800	1320	58
H(45A)	7518	3043	2457	80
H(45B)	6242	2339	2683	80

H(45C)	6501	3510	2613	80
H(46A)	6086	3844	1292	112
H(46B)	5692	2908	525	112
H(46C)	7164	3449	1136	112
H(47)	10805	12566	4714	52
H(48A)	10123	13779	5382	95
H(48B)	8864	12745	4779	95
H(48C)	9385	13848	4551	95
H(49A)	11699	14573	4322	83
H(49B)	12527	13892	4415	83
H(49C)	12293	14462	5167	83
H(50)	11822	12590	3221	63
H(51A)	10390	10487	3323	102
H(51B)	11481	11454	4058	102
H(51C)	11916	11029	3344	102
H(52A)	11130	11334	2023	131
H(52B)	10297	12014	1942	131
H(52C)	9620	10834	2035	131
