

Table des matières

Résumé.....	III
Abstract.....	V
Table des matières.....	VII
Liste des figures.....	IX
Liste des schémas.....	XI
Liste des tableaux.....	XIII
Liste des abréviations.....	XV
Liste des composés.....	XVII
Remerciements.....	XIX
Chapitre 1 : Introduction.....	1
Activation C-H d'alcane saturés.....	1
Molécules amphiphiles.....	6
Projet.....	17
Chapitre 2 : Méthode expérimentale.....	23
Synthèse en conditions inertes.....	23
Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	24
Diffraction des rayons X de monocristaux (DRX).....	25
Chapitre 3 : Synthèse et étude des ligands.....	27
Ligands <i>o</i> -aryles.....	27
Ligand alcényle géminale (2).....	35
Chapitre 4 : Synthèse et étude des complexes de rhodium.....	43
Synthèse des précurseurs.....	43
Synthèse des complexes de molécules amphiphiles.....	45
Chapitre 5 : Conclusion et perspectives.....	51
Retour sur les objectifs.....	51
Perspectives pour le ligand <i>o</i> -aryle tridentate.....	52

Perspectives pour le ligand géminal	53
Autres types de ligands.....	54
Conclusion	54
Chapitre 6 : Partie expérimentale	57
Général	57
Préparation et caractérisation des ligands	58
Synthèse des complexes de rhodium	59
Bibliographie.....	61
Annexes	65

Liste des figures

Figure 1: Catalyseur d'iridium de Crabtree faisant la déshydrogénation catalytique des alcanes	1
Figure 2: Représentation générale d'une molécule ambiphile	7
Figure 3: Représentation d'une molécule ambiphile coordonnée à un métal comportant un acide de Lewis pendant	11
Figure 4: Complexe cationique de rhodium rapporté indépendamment par Kagan et Jacobsen	11
Figure 5: Complexes de nickel de Fontaine et Zargarian comportant un ligand ambiphile et n'en comportant pas	13
Figure 6: Représentation d'un complexe possédant une interaction entre l'acide de Lewis et un ligand du métal	15
Figure 7: Complexe d'Emslie comportant un lien entre l'acide de Lewis et un ligand neutre	16
Figure 8: Représentation d'une liaison entre un métal et un acide de Lewis supporté	16
Figure 9: Premier métallaboratane de Hill	17
Figure 10: Complexe monodentate d'or comportant une liaison métal-bore synthétisé par Bourissou	17
Figure 11: Voies de terminaison suggérées du système catalytique	20
Figure 12: Première molécule cible du projet, 2-(diphénylphosphino)-(diméthylalumino)benzène	21
Figure 13: Deuxième molécule cible, E-1-diphénylphosphino-1-diisobutylalumino-2-phényléthène	21
Figure 14: Représentation sommaire d'une ligne de Schlenk	23
Figure 15: Représentation de la loi de Bragg	25
Figure 16: Structure ORTEP de la première molécule de la maille du cristal de la phosphine-alane 1	32
Figure 17: Spectre RMN ¹ H de la molécule ambiphile, avec le CH ₃ OBCat et après 24 h sous CO ₂ à 70 °C ...	34
Figure 18: Produit suggéré de la réaction d'hydroalumination	37
Figure 19: Structure cristalline du dimère de la molécule ambiphile alcényle géminale 2	38
Figure 20: Structure ORTEP du cycle de la molécule ambiphile 2	39
Figure 21: Analogue de Karsch rapporté par Fontaine ²⁵	39
Figure 22: Précurseur de rhodium Cp*Rh(C ₂ H ₄) ₂	43
Figure 23: Précurseur de rhodium Cp*Rh(C ₂ H ₃ TMS) ₂	44
Figure 24: Précurseur de rhodium [ClRh(CO) ₂] ₂	45
Figure 25: Forme limite du Cp*Rh(C ₂ H ₄) ₂ présentant un maximum de rétroliaison (ligands éthanes-η ²)	46
Figure 26: Spectre ³¹ P{ ¹ H} de la réaction entre le ligand de type géminale et Cp*Rh(C ₂ H ₃ TMS) ₂ lors du chauffage	47
Figure 27: Structure proposée pour le produit de la réaction entre le précurseur biscarbonyle et le ligand o-aryle tridentate	49
Figure 28: Molécule ambiphile rapportée par Synotadski ⁶⁴ et son analogue phosphine-alane proposé	54

Liste des schémas

Schéma 1: Exemples d'activation C-H de Bergman, Graham et Jones	3
Schéma 2: Mécanisme de l'oxydation du méthane par le catalyseur de Periana	4
Schéma 3: Activation catalytique des liens C-H rapportée par Hartwig	5
Schéma 4: Différence de réaction entre des complexes de Rh(III) possédant un ligand neutre et ceux n'en possédant pas	6
Schéma 5: Activation réversible de l'hydrogène par le FLP de Stephan	7
Schéma 6: Addition stéréosélective d'une phosphine-borane sur un alcène	8
Schéma 7: Réaction entre la phosphine-alane de Uhl et le phénylacétylène	9
Schéma 8: Réaction de Fontaine entre la phosphine-alane de Karsch et le CO ₂	10
Schéma 9: Réduction du CO ₂ par le catalyseur phosphine-borane de Fontaine	10
Schéma 10: Complexe de palladium de Bourissou comportant un acide de Lewis pendant	12
Schéma 11: Formation d'un complexe zwitterionique par une molécule comportant un ligand ambiphile	13
Schéma 12: Complexe zwitterionique proposé par Fontaine et Zargarian	14
Schéma 13: Complexe zwitterionique de rhodium synthétisé par Fontaine et collaborateurs	14
Schéma 14: Exemple de la famille de composés synthétisés par Baker et Marder	15
Schéma 15: Système catalytique proposé	19
Schéma 16: Synthèse de la 2-(diphénylphosphino)bromobenzène rapportée par Harder	27
Schéma 17: Synthèse du 2-(diphénylphosphino)phényllithium étherate rapportée par Harder	27
Schéma 18: Synthèse du 2-(diphénylphosphino)diméthylaluminobenzène	28
Schéma 19: Décomposition du ligand o-aryle monodentate en o-aryle tridentate 1	29
Schéma 20: Mécanisme proposé pour la décomposition du ligand o-aryle monodentate en o-aryle tridentate 1	30
Schéma 21: Synthèse du ligand 1	31
Schéma 22: Activation du CO ₂ par la molécule ambiphile o-aryle tridentate	33
Schéma 23: Formation proposée de l'espèce active en catalyse pour la réduction du CO ₂ en CH ₃ OBCat	35
Schéma 24: Première voie de synthèse de la phénylacétylènediphénylphosphine	35
Schéma 25: Deuxième voie de synthèse pour la phénylacétylènediphénylphosphine	36
Schéma 26: Réaction attendue entre la phénylacétylènediphénylphosphine et DIBAL	36
Schéma 27: Équilibre entre les formes fermées et ouvertes du ligand alcényle géminale	40
Schéma 28: Voies possibles pour générer un analogue du ferrocène	52
Schéma 29: Exemple d'abstraction du chlorure par un sel d'argent sur le complexe proposé	53
Schéma 30: Proposition d'une voie alternative pour la synthèse d'un complexe de rhodium comportant un ligand de type géminale	53

Liste des tableaux

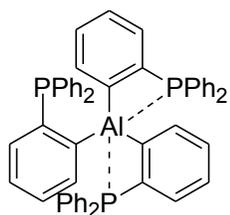
Tableau 1: Données physiques de quelques isotopes actifs en RMN	24
Tableau 2: Comparaison entre le ligand 1 et la molécule tridentate de Müller ⁵⁵	33

Rapport-Gratuit.com

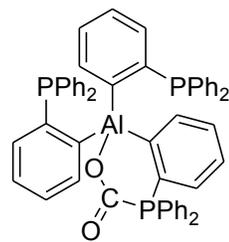
Liste des abréviations

br	Large (RMN, <i>broad</i>)
Cat	Catécol
Cp*	Pentaméthylcyclopentadiényle
d	Doublet (RMN)
DIBAL	Hydruure de diisobutylaluminium
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (<i>Density Functionnal Theory</i>)
DRX	Diffraction des rayons X
éq.	Équivalent
FLP	Paire de Lewis frustrée (<i>Frustrated Lewis Pair</i>)
<i>i</i> -Bu	Isobutyle
<i>i</i> -Pr	Isopropyle
J	Constante de couplage (RMN)
L	Base de Lewis neutre (figures)
m	Multiplet (RMN)
Mes	Mésityle
M	Métal (figures)
n	Nonuplet (RMN)
<i>o</i> -	Ortho
<i>p</i> -	Para
pin	Pinacole
K _a	constante d'acidité
ppm	Partie par million (RMN)
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
s	Singulet (RMN)
t	Triplet (RMN)
t _{éb}	Température d'ébullition
<i>t</i> -Bu	Tert-butyle
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilyle
TOF	Fréquence de cycles catalytiques (<i>Turn-over frequency</i>)
TON	Nombre de cycles catalytiques (<i>Turn-over number</i>)
X	Base de Lewis anionique
Z	Acide de Lewis
η	Hapticité (nomenclature)
μ	Pontant (nomenclature)

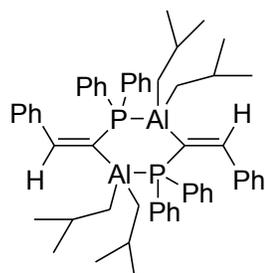
Liste des composés



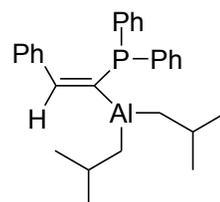
1



1-CO₂



2



2'

Remerciements

En terminant la rédaction de ce mémoire, il m'apparaît plus qu'évident qu'un tel projet n'aurait pas pu être mené à bien sans le soutien de plusieurs des personnes dans mon entourage. Tout d'abord, il me semble évident que je dois remercier le professeur Frédéric-Georges Fontaine, non seulement pour m'avoir accueilli dans son laboratoire mais aussi pour ses conseils et son enthousiasme tout au long de ma maîtrise. Il est toujours agréable de discuter avec toi, que ce soit pour une question chimique ou simplement pour prendre une pause entre deux manipulations au laboratoire, et je crois que cette attitude se reflète sur tous les membres du groupe.

En parlant de ces derniers, je ne peux passer sous silence l'énorme contribution de mes collègues du laboratoire Fontaine. Étant nouveau aux techniques de travail en conditions inertes, ils ont dû faire preuve d'une grande patience pour me montrer graduellement les ficelles de la chimie organométallique. J'ai énormément apprécié leurs conseils et leurs avis, et j'étais toujours heureux de pouvoir leur donner mon opinion lorsqu'ils la demandaient en retour. L'ambiance de travail a toujours été agréable, dans le laboratoire comme dans le bureau, et cela m'a beaucoup aidé à apprécier mes journées au cours des dernières années. J'aimerais plus particulièrement remercier Marc-André Courtemanche et Marc-André Légaré pour leur collaboration sur le ligand ambiphile *o*-aryle.

Je tiens également à remercier les professionnels de recherche qui m'ont assisté au cours des analyses : Pierre Audet pour la RMN et Wenhua Bi pour la cristallographie. Leurs compétences et leurs expertises se sont avérées être des atouts essentiels pour mener à bien plusieurs des caractérisations effectuées.

Je me dois également de remercier ma famille, tant pour le soutien moral que pour le soutien financier. Je vois aujourd'hui que j'ai eu la chance de bénéficier de leurs encouragements de façon inconditionnelle, et ce malgré mon incapacité à leur expliquer ce qu'il y avait de si intéressant dans ce que je faisais ou même pourquoi quelqu'un voudrait étudier la chimie.

Finalement, j'aimerais remercier mes amis, qui bien que n'ayant pas contribué de façon directe à la réalisation de ces travaux se sont avérés d'un grand support lorsque rien ne fonctionnait et que le moral était bas. Leur entrain, leur folie et leur bonne humeur contagieuse m'ont permis de décrocher et de me changer les idées lorsque nécessaire, facilitant ainsi la poursuite de mes travaux.

Merci à tous.

Chapitre 1 : Introduction

Ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude de molécules amphiphiles et sur leur utilisation potentielle en tant que ligands pour des métaux de transition. Ces travaux s'inscrivent dans la ligne d'un travail de longue haleine, dont le but ultime est l'activation et la fonctionnalisation catalytique de la liaison carbone-hydrogène d'alcane saturés. Il convient donc de discuter d'abord de cette transformation, qui représente un défi de taille poursuivi depuis de très nombreuses années en chimie organométallique. Par la suite, une discussion se doit d'être faite sur les ligands amphiphiles, leur utilisation en chimie organométallique, l'intérêt qu'ils suscitent dans la communauté scientifique et les raisons qui nous portent à croire qu'ils pourraient être utiles pour procéder à l'activation catalytique désirée.

Activation C-H d'alcane saturés

Les alcanes saturés sont connus en chimie pour être extrêmement peu réactifs dans les conditions classiques de transformations chimiques. Ayant un moment dipolaire nul ou quasi nul, une densité de charge distribuée de façon uniforme et des hydrogènes fort peu acides formant une liaison avec le carbone d'environ 412 kJ/mol¹, il n'est pas étonnant que la transformation de ces molécules soit presque impossible dans les conditions de chimie organique classiques. C'est en fait cette très faible réactivité qui explique la popularité des hydrocarbures en tant que solvant et de leurs bases conjuguées en tant que bases fortes. Il serait cependant souhaitable de pouvoir faire la fonctionnalisation du lien carbone-hydrogène de façon douce, efficace et sélective. Cela permettrait de former directement des produits à haute valeur ajoutée à partir de molécules simples, abondantes et peu coûteuses.

Plusieurs exemples de catalyseurs faisant des transformations sur la liaison C-H des alcanes existent déjà². Une des réactions les plus fréquemment étudiées est la réaction de déshydrogénation, où l'on part d'un alcane et l'on passe à l'alcène correspondant. La difficulté de cette réaction est de le faire de façon sélective; dans le cas des alcanes plus lourds ou de ceux dont la symétrie est moindre, il est souvent possible de déshydrogéner plusieurs positions. C'est un problème qu'a notamment rencontré Crabtree avec son catalyseur d'iridium³, qui favorisait les produits terminaux, mais laissait tout de même place aux réactions d'élimination interne (Figure 1).

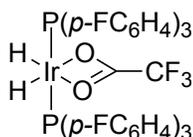


Figure 1: Catalyseur d'iridium de Crabtree faisant la déshydrogénation catalytique des alcanes

Dans le cas de l'hexane, par exemple, il y avait formation d'un mélange de hex-1-ène, *trans*-hex-2-ène, *cis*-hex-2-ène, *trans*-hex-3-ène et *cis*-hex-3-ène. Un problème similaire a été obtenu par Goldman : son complexe était sélectif pour la déshydrogénation terminale des alcanes dans un temps de réaction très court, mais des temps de réaction plus longs menaient à l'isomérisation des alcènes obtenus⁴.

Un exemple où une telle réaction serait particulièrement désirable est l'oxydation partielle du méthane en méthanol. En effet, le méthane est le principal constituant du gaz naturel, dont plusieurs milliards de litres sont extraits chaque année⁵. Le problème est que cet hydrocarbure est un gaz, incolore et inodore. Pour transporter cette ressource naturelle, il faut donc construire des gazoducs, qui sont coûteux et qui défigurent le paysage, ce qui est très mal perçu par la population en général. Vient ensuite le problème de l'entreposage; le méthane étant un gaz, il faut le comprimer à hautes pressions, ce qui engendre encore des coûts, et même sous sa forme comprimée le gaz occupe un volume important. Enfin, la nature gazeuse du méthane en limite l'utilisation. Il est facile de s'imaginer qu'un véhicule fonctionnant au méthane serait un danger considérable, lors d'une collision par exemple. Par contre, si l'on oxyde le méthane en méthanol, on forme alors un liquide, qui prend beaucoup moins d'espace que le méthane, est beaucoup plus sécuritaire à utiliser, et pourrait être employé dans les moteurs à combustion actuels sans opérer de changement majeur⁶. Cela donnerait une nouvelle vie à l'extraction de cette ressource importante en lui ouvrant de nouvelles utilités.

Un autre domaine où la fonctionnalisation directe des hydrocarbures possède un potentiel important est la synthèse de surfactants. Il serait possible de synthétiser ces derniers en partant des hydrocarbures de masse moyenne à lourde, qui sont déjà un produit de la distillation du pétrole. Enfin, cela permettrait de former des molécules utiles pour la synthèse chimique sans avoir à passer par des processus industriels fonctionnant à haute pression et à haute température, ce qui permettrait d'épargner temps, énergie et ressources.

Malgré l'intérêt manifeste pour une telle transformation et une recherche de longue date sur le sujet, peu des catalyseurs et des procédés industriels qui ont été développés possèdent une activité et une sélectivité suffisantes pour présenter un réel intérêt industriel. Une des premières activations du lien carbone-hydrogène a été rapportée par Bergman en 1982 en utilisant un complexe d'iridium⁷ (Schéma 1a). Ce complexe, lors d'une exposition à la lumière ultra-violette, procédait à l'élimination réductrice d'une molécule d'hydrogène pour former un intermédiaire réactif d'iridium(I). Cet intermédiaire réagissait alors avec une molécule de néopentane pour former le produit d'activation du lien C-H. Similairement, Graham a rapporté la même année un complexe très similaire d'iridium(I) qui pouvait procéder à la même activation C-H lors d'une irradiation similaire, via la perte d'une molécule de monoxyde de carbone⁸ (Schéma 1b). L'année suivante, un nouveau complexe organométallique fut rapporté par Jones et Feher permettant de faire l'activation C-H du propane⁹ (Schéma 1c). Ce dernier complexe fonctionnait selon le même principe que le complexe d'iridium de Bergman, sauf que l'activation de l'hydrocarbure se faisait à -55 °C, ce qui est très bas et montre une activité très importante. Notons que dans ces trois cas, les complexes sont remarquablement similaires : tous trois sont des complexes de métaux nobles de la 9^e famille de degré d'oxydation un et tous comportent le motif Cp*.

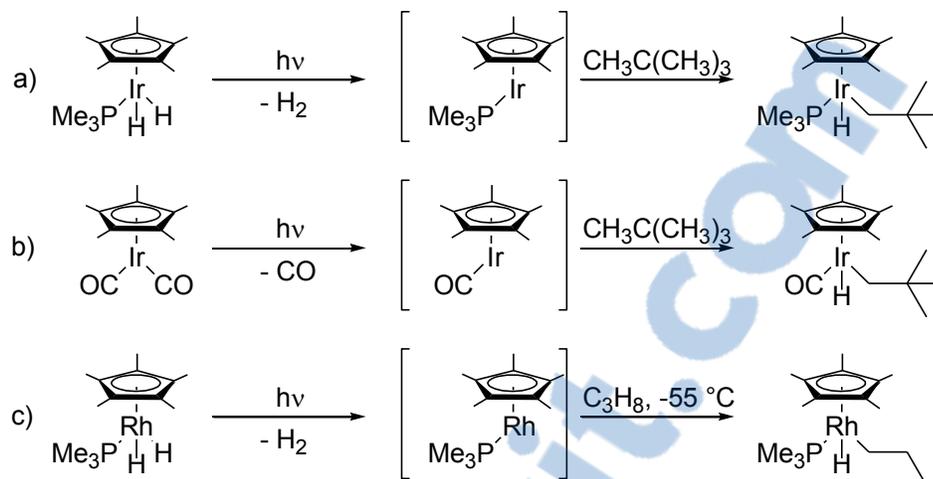


Schéma 1: Exemples d'activation C-H de Bergman, Graham et Jones

Bien que ces complexes soient actifs pour l'activation d'hydrocarbures saturés, quelques problèmes limitent leur utilisation au niveau industriel. Tout d'abord, la formation de ces complexes ne permet pas de transformation subséquente des hydrocarbures; il est donc impossible de former, à partir du produit d'activation de la liaison C-H, un produit à valeur ajoutée. Par ailleurs, et c'est peut-être là le plus gros problème de ces complexes, la réaction est stœchiométrique en métaux nobles. Ces réactions deviennent donc rapidement très coûteuses lorsque l'on pense à les appliquer à des échelles du gramme ou du kilogramme. Pour que de tels complexes puissent être utilisés de façon viable à l'échelle de l'industrie ou du laboratoire, il faut nécessairement que la transformation effectuée soit de nature catalytique.

Un complexe de rhodium(I) permettant la transformation catalytique régiosélective des alcanes a été rapporté par Tanaka en 1987¹⁰. Ce complexe, $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, permettait de faire la carboxylation directe du pentane de façon sélective en position terminale. Bien qu'une telle transformation soit particulièrement intéressante d'un point de vue des applications industrielles potentielles et de la douceur des conditions dans lesquelles il s'emploie (température pièce, pression normale), ce catalyseur souffre d'une faible performance catalytique. On note en effet qu'en 16.5 h de réaction, on arrive à peine à dépasser un TON de 27, ce qui représente une fréquence de cycle d'à peine plus de 1 h^{-1} . Il est intéressant de noter que le complexe de Tanaka nécessite absolument une irradiation ultra-violette afin d'être actif. Cela n'est pas sans rappeler le complexe de Jones, et il est donc probable que le mécanisme soit similaire. On remarque cependant l'absence du motif Cp^* , qui semblait auparavant essentiel à l'activation C-H. Cela semble indiquer que le rôle de ce ligand est plus électronique que stérique, et que l'important pour cette étape d'activation soit d'avoir un centre métallique riche en électrons. Dans le cas du complexe de Tanaka, on peut supposer que ce rôle de forte donation soit rempli par les ligands triméthylphosphine.

Parmi les molécules rapportées qui permettent effectivement de faire l'activation catalytique d'alcane saturés, on dénote également celui qui a été synthétisé par Periana en 1998¹¹ en se basant sur les travaux de Shilov¹². Ce complexe permettait de faire la conversion du méthane en méthanol en utilisant l'acide sulfurique comme oxydant. Le produit de la réaction catalytique est de l'hydrogénosulfate de méthane ($\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$), qui réagit rapidement et spontanément avec de l'eau pour former du méthanol. Bien que de nombreux complexes de métaux aient été essayés, le platine a été considéré comme le meilleur choix pour effectuer la catalyse, notamment pour des raisons de réoxydation plus facile avec ce métal qu'avec l'or, par exemple.

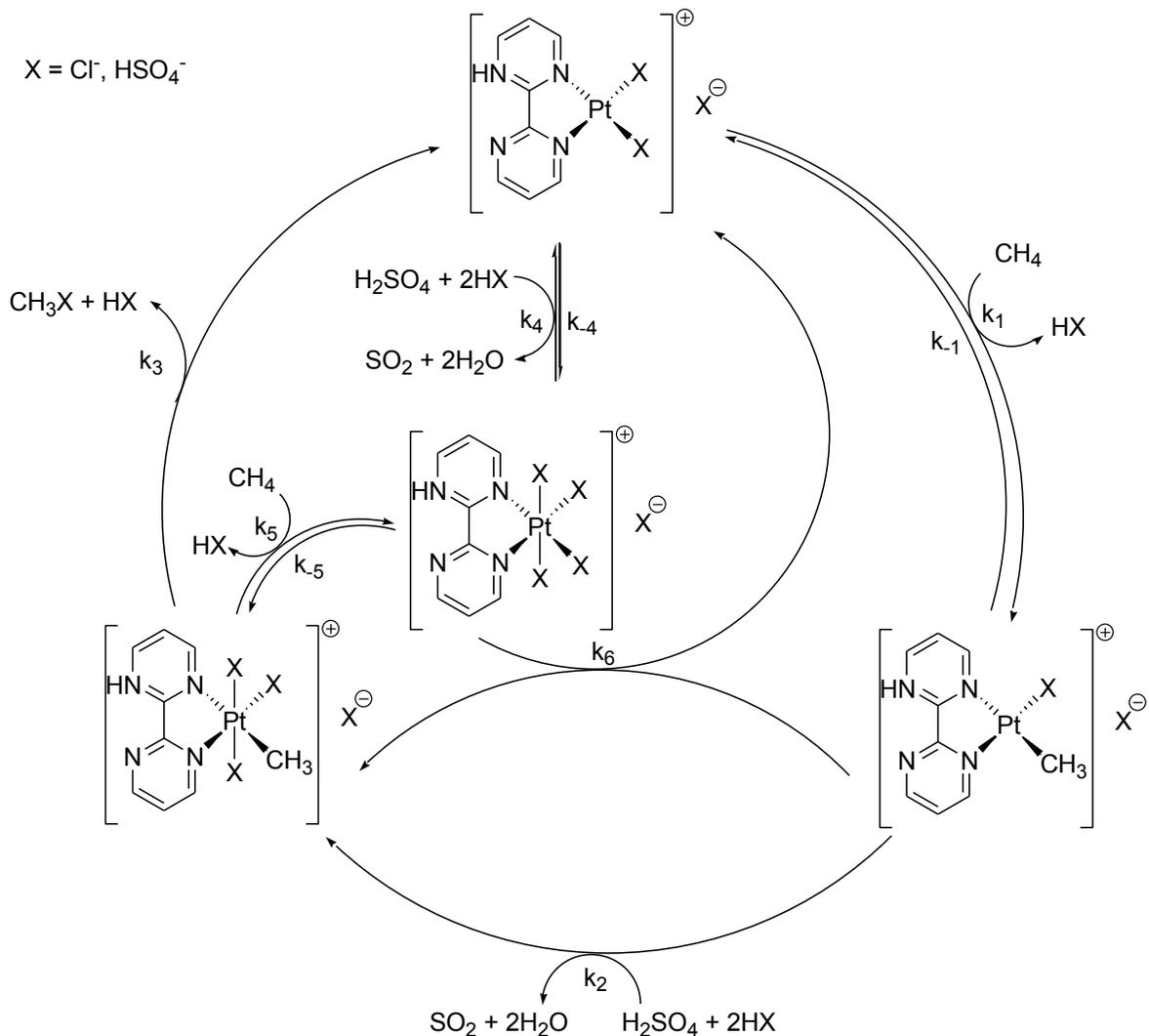


Schéma 2: Mécanisme de l'oxydation du méthane par le catalyseur de Periana

Un autre problème que Periana a dû régler est la stabilité du complexe dans des conditions aussi sévères que sous acide sulfurique concentré. Pour régler ce problème, un ligand bidentate bipyrimidyle a été utilisé pour

stabiliser l'espèce cationique de platine générée lors de la réaction. Il aura fallu près de 15 ans à Periana pour élucider le mécanisme d'action de son catalyseur; le mécanisme présenté ci-dessus (Schéma 2) a été publié l'an dernier¹³.

Bien que ce catalyseur présente une activité relativement intéressante (TON > 500, TOF = 10⁻² s⁻¹) et soit à la fois sélectif et efficace, les conditions dans lesquelles la réaction est effectuée sont loin d'être douces. En effet, la réaction se déroule dans un milieu d'acide sulfurique concentré, avec une pression de méthane de 3.4 MPa et à une température de 180 °C. La réaction est donc toujours extrêmement énergivore, ce qui en diminue nettement l'intérêt économique et écologique. De plus, bien que le catalyseur semble parfaitement sélectif pour la conversion du méthane en méthanol, aucune étude ne semble mentionner que cette espèce soit capable d'effectuer une transformation similaire avec des alcanes de masse plus élevée.

En se basant sur les résultats des travaux de Bergman, Graham et Jones, Hartwig a publié en 2000 un catalyseur étant capable de faire une transformation similaire sur un alcane de masse plus lourde, le n-octane¹⁴ (Schéma 3). En effet, le catalyseur de Hartwig est un complexe de rhodium comportant le motif Cp*, qui est bien connu pour faire l'activation du lien C-H. Le reste du catalyseur est extrêmement simple, constitué seulement du ligand très labile hexaméthylbenzène-η⁴.

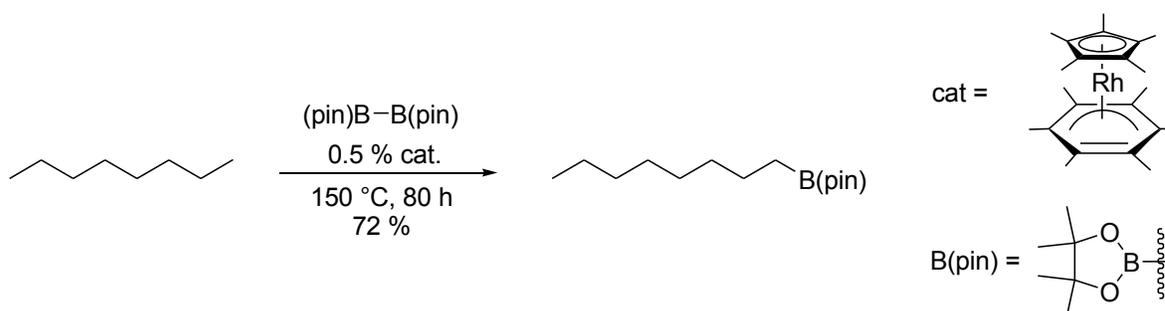


Schéma 3: Activation catalytique des liens C-H rapportée par Hartwig

Cette réaction se produit dans des conditions beaucoup plus douces que celles du catalyseur de Periana : dans l'octane, qui est à la fois le solvant et le substrat, à une température de 150 °C dans une bombe. Une pression atmosphérique normale est instaurée au début de la réaction, mais le chauffage à cette température de l'octane ($t_{eb} = 125\text{ °C}$) vient augmenter sensiblement cette pression. Bien que les conditions soient relativement douces, l'activité catalytique de cette espèce de rhodium est somme toute faible. Un TON de 144 en un temps de 80 heures lui confère un TOF d'environ 1.8 h^{-1} . C'est cependant la haute sélectivité et l'intérêt que présente le produit de la catalyse qui rendent cette réaction extrêmement intéressante. Le produit de borylation obtenu est exclusivement le produit terminal, et ce malgré le fait que la fonctionnalisation des alcanes soit généralement thermodynamiquement favorisée en position interne. Cela indique donc une sélectivité cinétique, probablement



basée sur l'encombrement stérique autour du centre métallique, ce qui favorise le produit terminal. Par ailleurs, le produit formé est un précurseur de plusieurs types de fonctions intéressantes. Les esters boroniques d'alkyles peuvent être rapidement convertis en alcools, amines et alcènes, entre autres¹⁵, et peuvent également servir de substrats pour le couplage de Suzuki-Miyaura¹⁶.

Le complexe synthétisé par Hartwig diffère de celui de Jones par l'absence d'un ligand neutre supplémentaire, la triméthylphosphine dans son cas. Cette différence est extrêmement importante, puisqu'elle règle le problème de saturation électronique qu'avait le complexe de Jones, qui empêchait une transformation subséquente à l'activation du lien C-H. L'élimination de ce ligand libère un site de coordination sur le rhodium, site que peut donc occuper un substrat avant de fonctionnaliser l'alcane activé (Schéma 4).

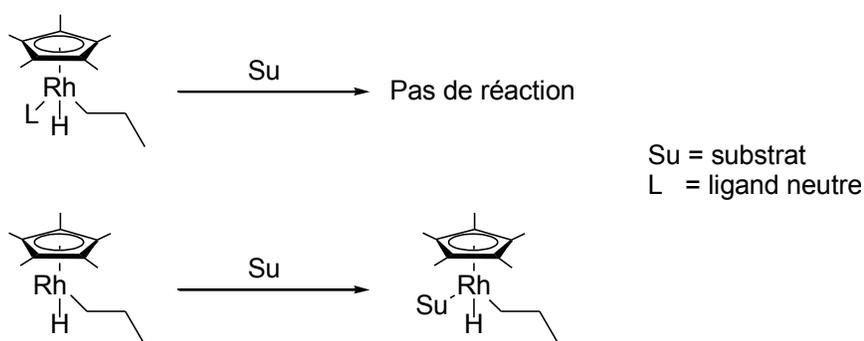


Schéma 4: Différence de réaction entre des complexes de Rh(III) possédant un ligand neutre et ceux n'en possédant pas

La présence ou l'absence de ce site semble donc être critique pour l'obtention un cycle catalytique fonctionnel. Le complexe à 18 électrons ne pouvant pas accommoder de ligand supplémentaire, la réaction se termine. À l'inverse, le complexe à 16 électrons peut accommoder un ligand supplémentaire, ce qui permet une transformation ultérieure. C'est pour cette raison que nous croyons que l'utilisation de molécules amphiphiles pourrait être bénéfique dans un tel système.

Molécules amphiphiles

Les molécules amphiphiles sont présentement un sujet très étudié dans la communauté scientifique en raison de leurs intéressantes propriétés. Avant de parler de ces dites propriétés, il convient cependant de définir ce que l'on entend par «molécule amphiphile». Une telle molécule est une structure chimique comportant à la fois une fonction acide de Lewis et une fonction base de Lewis (Figure 2). Dans ce type de molécule, plusieurs techniques sont couramment utilisées afin d'écranter les fonctions cibles l'une de l'autre.

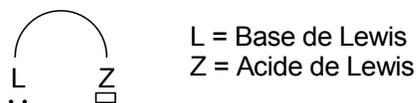


Figure 2: Représentation générale d'une molécule ambiphile

La nature des différents constituants d'une molécule ambiphile est très variable. L'acide de Lewis doit être un atome comportant une lacune électronique, soit une orbitale de valence inoccupée. Pour cette raison, l'acide de Lewis est très généralement un atome du groupe 13, comme le bore¹⁷, l'aluminium¹⁸ ou le gallium¹⁹. Le bore est probablement l'atome le plus commun pour occuper cette position²⁰. La ou les bases de Lewis sont généralement neutres, quoique plusieurs exemples aient été rapportés de molécules ambiphiles où la base de Lewis est de type anionique, et consiste généralement en un hétéroatome. Ainsi, les bases de Lewis les plus fréquemment utilisées sont les amines, les éthers, les thioéthers, les carbonyles, mais plus que tout autre, les phosphines. Ces dernières sont sans contredit les bases de Lewis les plus utilisées, en raison de la grande diversité possible de leurs propriétés électroniques et stériques. Enfin, l'espaceur peut être une variété extrêmement importante d'atomes ou de groupes d'atomes. Les plus populaires sont probablement les espaceurs organiques.

Quelle que soit la forme qu'ont ces molécules ambiphiles, leur utilisation peut généralement se séparer en deux grandes catégories : l'activation de petites molécules et la complexation de métaux de transition.

Activation de petites molécules

Bien que les molécules ambiphiles aient été rapportées il y a plusieurs années, l'intérêt de la communauté scientifique envers elles a carrément explosé en 2006 lorsque Stephan a rapporté l'activation réversible du dihydrogène sans métal en utilisant une de ces molécules²¹ (Schéma 5). Il a alors introduit le concept de FLP, ou paire de Lewis frustrée.

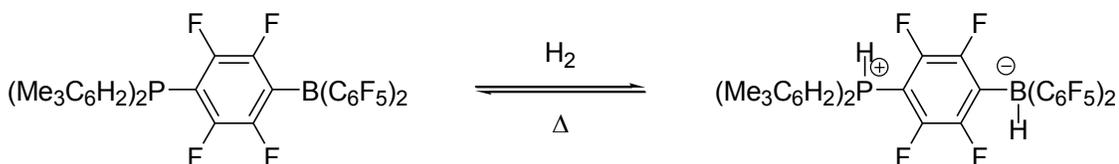


Schéma 5: Activation réversible de l'hydrogène par le FLP de Stephan

Le fonctionnement de cette molécule a été expliqué par l'action coopérative des fragments acide et base de Lewis; la séparation hétérolytique du dihydrogène produit un proton et un hydrure. Le proton réagit alors avec la base de Lewis, dans ce cas la phosphine, et l'hydrure avec l'acide le Lewis, le bore. C'est cette complémentarité qui expliquerait en partie la réactivité avec l'hydrogène, qui est quelque peu surprenante quand on pense que le K_a de

l'hydrogène moléculaire est de 10^{-35} . Stephan indique cependant également que le caractère frustré de la paire acide-base de Lewis exacerberait cette réactivité. En effet, les groupements placés sur la phosphine et le borane sont stériquement très encombrés, ce qui empêche une interaction intermoléculaire directe entre deux molécules. Il y a donc une certaine force qui pousse la phosphine et le borane à réagir ensemble, réaction qui est empêchée par l'encombrement stérique. La réaction avec l'hydrogène vient régler cette situation, en comblant la lacune électronique du borane et en captant la paire d'électrons libres sur la phosphine. C'est cet effet de manque à réagir que Stephan a nommé «FLP».

Depuis lors, de très nombreux articles sont parus concernant la réactivité des molécules ambiphiles avec les petites molécules et leur utilité potentielle en synthèse de produits à valeur ajoutée. Un exemple d'une telle réaction est celui rapporté par Erker, qui a utilisé une molécule ambiphile de type phosphine-borane et a fait son addition de façon régiosélective sur un alcène²² (Schéma 6).

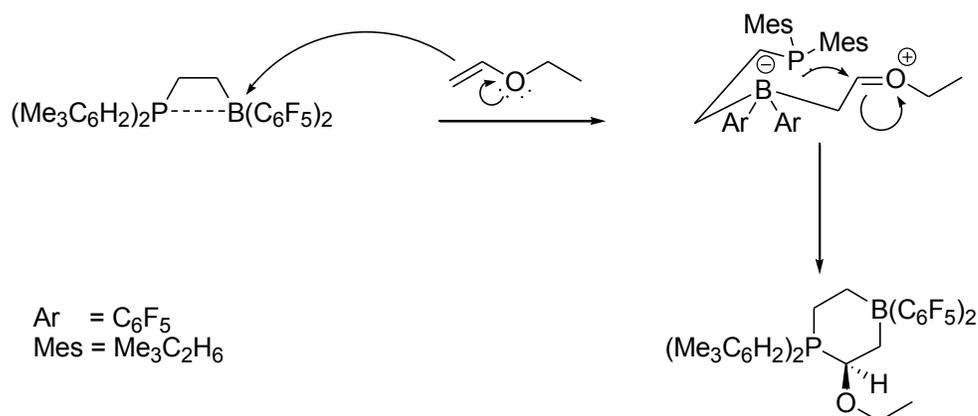


Schéma 6: Addition stéréosélective d'une phosphine-borane sur un alcène

Par effet de résonance sur l'alcène, on voit clairement que la charge négative est principalement centrée sur la position en β de l'oxygène. Cela explique la grande préférence du borane pour cette position. On génère alors un intermédiaire en forme chaise, qui est la plus stable pour les cycles à six atomes, et l'attaque de la phosphine sur le carbone se fait donc selon la régiosélectivité obtenue.

Bien que l'exemple rapporté par Erker soit l'un des rares cas où l'addition sur l'alcène soit régiosélective, la réaction des molécules ambiphiles avec les alcènes est relativement commune²³. Notons que jusqu'à présent, les phosphines-boranes présentées montrent des substituants identiques sur le bore et le phosphore : des groupements mésityles sur la phosphine et des groupements perfluoroaryles sur le bore. L'utilisation des mésityles se justifie par le désir déjà exprimé d'avoir un système encombré défavorisant l'interaction directe bore-phosphore; les groupements perfluoroaryles, quant à eux, sont présents pour leur forte électronégativité. Cet effet renforce l'acidité de Lewis naturelle du bore, ce qui augmente la réactivité de la molécule. Ce motif est extrêmement

fréquent dans la chimie des molécules phosphines-boranes. Une stratégie alternative consiste à utiliser une autre fonction, qui est naturellement un meilleur acide de Lewis. Un des exemples les plus communs est l'aluminium.

Un de ces cas est celui des phosphines-alanes géminales de Uhl^{18a}. Ces molécules sont très intéressantes, car elles sont très simples à synthétiser; il suffit de partir de l'alcynylphosphine correspondante et de procéder à l'hydroalumination avec l'alkylaluminium désiré. De plus, l'hybridation sp^2 du carbone pontant les fonctions acide et base de Lewis confère aux molécules amphiphiles de ce type une rigidité importante, ce qui peut être un avantage dans plusieurs cas.

La grande acidité de Lewis de l'aluminium, dans le cas des molécules de Uhl, permet de générer et de stabiliser un fragment alcynyle à partir d'un alcyne terminal. Cet état n'est cependant pas très stable et se réarrange rapidement à 70 °C pour former un produit cyclique (Schéma 7).

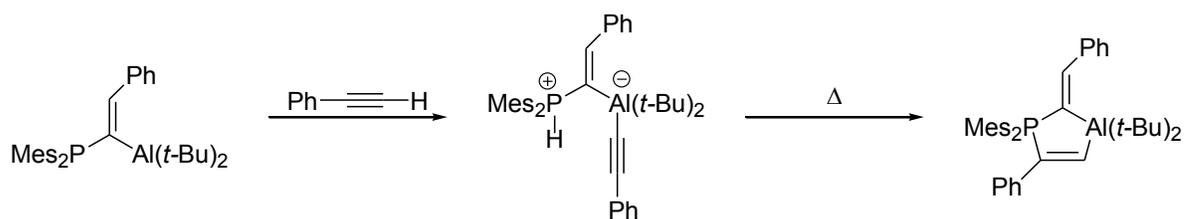


Schéma 7: Réaction entre la phosphine-alane de Uhl et le phénylacétylène

Cette réactivité, bien qu'intéressante, ne permet pas de former en soi un produit utile. Elle a cependant donné à Uhl l'idée de faire réagir sa molécule amphiphile avec le dioxyde de carbone, concept intéressant, car le produit d'activation brise la linéarité de la molécule et permet ensuite de penser la fonctionnaliser. Il avait déjà été rapporté que l'activation du dioxyde de carbone était possible en utilisant les molécules amphiphiles : Stephan et Erker avaient montré une réactivité similaire en utilisant des systèmes phosphines-boranes²⁴. L'adduit CO_2 formé par Uhl est cependant beaucoup plus stable que ceux de Stephan et Erker, qui éliminaient leur dioxyde de carbone à des températures de 80 °C sous vide dans un cas et à -20 °C à pression normale dans un autre. Celui de Uhl, lui, nécessite un chauffage de 135 °C sous vide pour que l'élimination du CO_2 soit observée. Cela pourrait être attribué à la grande acidité de Lewis de l'aluminium.

Au cours de la même année, un autre adduit entre une molécule amphiphile de type phosphine-alane et le dioxyde de carbone a été publié. En effet, Fontaine a rapporté la réaction entre le CO_2 et la phosphine-alane synthétisée par Karsch et Müller en 1985^{18b}. Cette molécule amphiphile, qui se présente sous la forme d'un dimère en raison de son faible encombrement stérique, s'ouvrait pour réagir avec le CO_2 ²⁵, comportement qui était jusqu'alors attribué à la réaction avec un acide ou une base de Lewis suffisamment fort pour supplanter la force du lien datif aluminium-phosphore (Schéma 8). L'adduit formé réagissait alors rapidement avec lui-même, pour former un

produit d'insertion. Ce dernier est alors trop stable pour réagir et aucune transformation subséquente du CO₂ n'est possible.

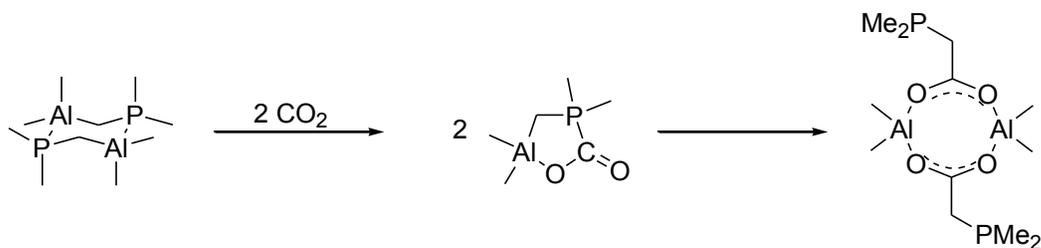


Schéma 8: Réaction de Fontaine entre la phosphine-alane de Karsch et le CO₂

Ce dernier exemple se distingue des autres par un point fort intéressant : l'encombrement stérique sur les substituants acide et base de Lewis est minimal. En fait, il est suffisamment faible pour que la molécule ambiphile forme un dimère, et non un «FLP». Cela signifie que, si la complémentarité entre la molécule ambiphile et le substrat auquel on désire le coordonner est suffisante, le caractère frustré du couple acide-base n'est pas essentiel.

Fontaine a par ailleurs rapporté récemment un catalyseur sans métal se basant sur cette complémentarité ambiphile pour faire la réduction du CO₂ en méthanol²⁶ en utilisant le borohydure diméthylsulfure (Schéma 9).

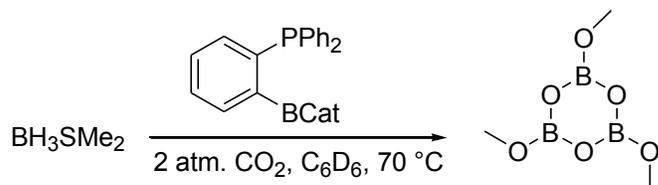


Schéma 9: Réduction du CO₂ par le catalyseur phosphine-borane de Fontaine

Ce catalyseur a montré une activité remarquable. En seulement quatre heures, le réducteur est presque totalement consommé, ce qui indique un nombre de cycles de près de 3000 et une fréquence de cycle d'environ 740 h⁻¹, ce qui va au-delà de ce que les catalyseurs comportant des métaux de transition ont été rapportés capables de faire pour cette réaction²⁷. Le mécanisme d'action détaillé du catalyseur n'est cependant pas encore totalement connu et est toujours à l'étude.

On note donc que les molécules ambiphiles possèdent une forte tendance à activer de petites molécules, ce qui leur confère un intérêt important dans le domaine de la catalyse. Il n'est donc pas surprenant qu'un domaine d'étude dominant de cette chimie soit la coordination de ces molécules aux métaux de transition. En effet, outre

l'intérêt fondamental de l'interaction entre les molécules amphiphiles et ces éléments, on pourrait penser coupler leur capacité d'activation aux performances catalytiques bien connues des complexes de métaux de transition.

Complexes métalliques

La coordination des molécules amphiphiles, ou ligands amphiphiles dans ce cas, à des éléments de transition est un sujet intéressant et complexe. Il existe plusieurs façons de lier ces ligands avec des métaux des périodes 4 à 6, et chacune de ces façons mène à des propriétés chimiques et structurales variées, qui dépendent entre autres choses de la nature du ligand amphiphile, de la nature des autres ligands, du métal de transition étudié et de son degré d'oxydation²⁰. Il convient donc de faire un tour d'horizon de ces différents modes de coordination et de leurs propriétés inhérentes.

Complexes possédant un acide de Lewis pendant

Le premier type de complexe auquel on pense lorsque l'on parle de coordonner une molécule amphiphile à un métal de transition est celui où la base de Lewis est coordonnée au métal et où l'acide de Lewis est seulement rattaché au complexe par l'espaceur utilisé (Figure 3).



Figure 3: Représentation d'une molécule amphiphile coordonnée à un métal comportant un acide de Lewis pendant

Plusieurs complexes possédant une telle structure sont présents dans la littérature. Parmi les plus anciens, on note le complexe cationique de rhodium rapporté indépendamment par Kagan²⁸ et Jacobsen²⁹ (Figure 4), la seule différence entre leurs molécules étant le contre-anion : PF_6^- pour Kagan et ClO_4^- pour Jacobsen. Dans ces exemples, l'absence d'interaction directe entre le métal et l'acide de Lewis est vraisemblablement due à la rigidité de l'espaceur, qui prévient le rapprochement entre les deux atomes.

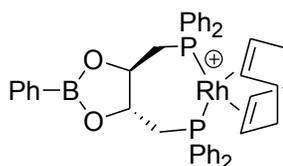


Figure 4: Complexe cationique de rhodium rapporté indépendamment par Kagan et Jacobsen

Jacobsen a par ailleurs poursuivi les études sur son complexe afin de vérifier si l'acide de Lewis pouvait être utilisé de façon coopérative pour approcher un ligand comportant une base de Lewis du centre métallique. En ajoutant au complexe le 5-hexène-1-amine, et en comparant la même réaction avec l'analogue non boré, il a pu observer un déplacement chimique à plus haut champ des protons de l'alcène, ce qu'il a attribué à la coopération entre le métal et l'acide de Lewis pour la coordination du substrat. Mentionnons également au passage que Jacobsen a rapporté, dans le même article, la synthèse des analogues de palladium et de platine.

Dans ce dernier cas, l'absence d'interaction entre le complexe et l'acide de Lewis est principalement due à la rigidité du ligand. C'est là une façon de réduire ces interactions. Dans d'autres cas, des groupements stériquement encombrés sont utilisés pour limiter l'interaction. C'est le cas, entre autres, du complexe de palladium rapporté par Bourissou³⁰, qui se basait sur un ligand ambiphile de type ortho-phénylène ou ortho-aryle (Schéma 10).

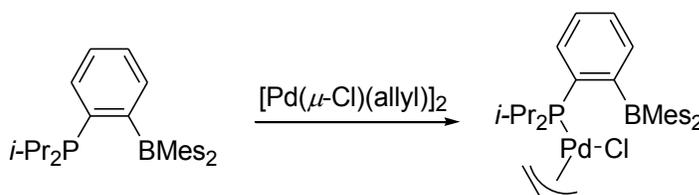


Schéma 10: Complexe de palladium de Bourissou comportant un acide de Lewis pendant

Bien qu'une liaison entre le borane et le chlorure formerait dans ce cas un cycle à six membres, l'encombrement stérique important causé par les groupements mésityles défavorise cette interaction. La molécule analogue comportant des groupements cyclohexyles plutôt que mésityles présente quant à elle une courte distance bore-chlore, indicatrice d'une interaction importante entre les deux atomes. Il est également intéressant de mentionner que l'analogue cyclohexyle forme lui aussi un complexe comportant un borane pendant lorsqu'on le fait réagir avec du chlorure de cuivre(I)³¹.

Il serait trop long de discuter ici de tous les complexes de ce type qui ont été rapportés jusqu'à présent. Mentionnons toutefois au passage les travaux de Braunschweig sur les complexes de chrome, de fer et de manganèse³², les travaux de Emslie sur les complexes comportant des groupements siloxanes³³, les travaux de Labinger et Bercaw sur le rhenium³⁴ ainsi que les travaux de Peters^{17a}, pour ne nommer que ceux-ci.

Complexes zwitterioniques

Cette seconde catégorie de complexes est particulièrement intéressante dans le domaine de la catalyse, où les complexes zwitterioniques sont reconnus pour avoir une bonne réactivité, notamment pour la chimie des oléfines.

Les molécules amphiphiles permettent la synthèse de tels complexes de par le potentiel de l'acide de Lewis à abstraire un des ligands anioniques coordonnés au métal (Schéma 11).

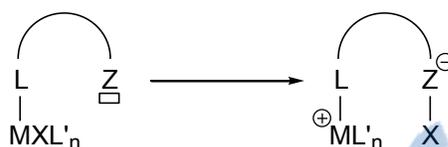


Schéma 11: Formation d'un complexe zwitterionique par une molécule comportant un ligand amphiphile

Ce type de réactivité a été mis en évidence par les travaux de Fontaine et Zargarian sur le nickel pour la polymérisation des silanes³⁵. En utilisant la molécule ambiphile phosphine-alane rapportée précédemment par Karsch^{18b} et en se basant sur leurs travaux précédents sur le nickel³⁶ ils ont synthétisé un analogue d'un catalyseur à l'activité connue pour cette polymérisation. Cela leur a permis d'évaluer l'effet de l'intégration de l'acide de Lewis à la sphère de coordination du métal plutôt qu'en tant que cocatalyseur.

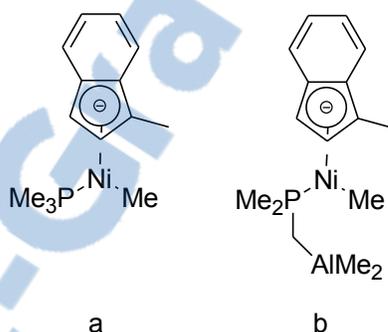


Figure 5: Complexes de nickel de Fontaine et Zargarian comportant un ligand ambiphile et n'en comportant pas

La différence de réactivité entre ces deux espèces est très intéressante. Alors que le complexe de nickel sans acide de Lewis (Figure 5a) arrive à générer des dimères et des trimères de phénylsilanes, l'activité catalytique est très faible avec un TOF de 11 h⁻¹. Le complexe intégrant le ligand ambiphile phosphine-alane (Figure 5b), quant à lui, présente une activité beaucoup plus élevée avec une fréquence de cycle de 554 h⁻¹ dans les mêmes conditions, ce qui est une augmentation de près de deux ordres de grandeur. De plus, le produit obtenu est plus proche d'un polysilane, avec une masse molaire moyenne de 474 g/mol. Ce qui est étonnant, c'est que l'ajout de triméthylaluminium au catalyseur sans ligand ambiphile, loin d'augmenter les performances catalytiques, vient inhiber toute réaction. Il a été proposé que l'espèce active dans cette réaction soit l'espèce zwitterionique (Schéma 12).

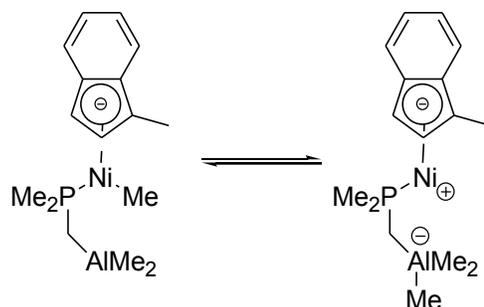


Schéma 12: Complexe zwitterionique proposé par Fontaine et Zargarian

Cette structure expliquerait la différence de réactivité, car la formation du complexe zwitterionique libère un site de coordination sur le nickel, alors qu'il est plausible, d'après certains travaux³⁷, que le triméthylaluminium forme un complexe de type $\text{Ni}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$, ce qui occupe un site de plus sur le complexe, inhibant ainsi la réaction.

Fontaine et collaborateurs ont par ailleurs continué à étudier ce type d'interaction en synthétisant un complexe de rhodium comportant le même ligand phosphine-alane³⁸ (Schéma 13).

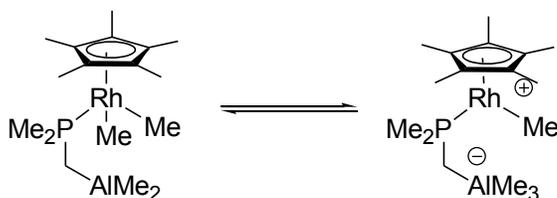


Schéma 13: Complexe zwitterionique de rhodium synthétisé par Fontaine et collaborateurs

Bien que l'espèce zwitterionique en elle-même n'ait pas pu être isolée, les expériences RMN à température variable effectuées sur le complexe suggèrent fortement son existence.

Il y a également bien sûr d'autres complexes zwitterioniques ne présentant pas d'activité catalytique connue. On pourrait par exemple penser au complexe d'or de Bourissou³⁹ qui comporte une phosphine-alane bidentate, ou aux complexes de nickel phosphine-borane de Tilley⁴⁰. Ces complexes, bien que structurellement intéressants, possèdent une réactivité moins complexe dont il n'est donc pas nécessaire de discuter de façon extensive.

Complexes possédant une interaction entre l'acide de Lewis et un ligand du métal

Ces complexes peuvent être considérés comme la limite entre les deux formes d'interactions discutées précédemment (Figure 6). Les exemples de ce type d'interaction sont relativement rares.

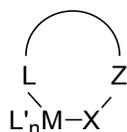


Figure 6: Représentation d'un complexe possédant une interaction entre l'acide de Lewis et un ligand du métal

Le premier exemple de ce type de complexe à avoir été rapporté est celui de Baker et Marder, qui ont synthétisé une famille de complexes de ruthénium et d'osmium comportant chacun un ligand phosphine-borane⁴¹ (Schéma 14). Ces molécules possèdent une liaison de type trois centres deux électrons dans chaque cas. Le bore et le métal se partagent donc les deux électrons de l'hydruure. Il est également intéressant de noter qu'il y a dans chaque cas un équilibre entre deux formes des complexes : celle où le borane est lié à l'hydruure en position *cis* et celle où il est lié en position *trans*.

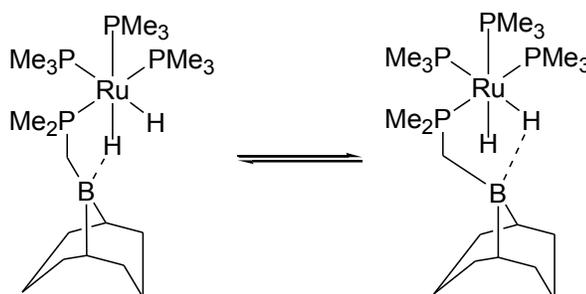


Schéma 14: Exemple de la famille de composés synthétisés par Baker et Marder

Un autre exemple de composé montrant un tel type de liaison a déjà été mentionné dans la section sur les complexes comportant des acides de Lewis pendants; l'analogie de la molécule présentée (Schéma 10) ayant des groupements cyclohexyles sur le borane fait en effet un lien de ce type avec le chlorure³⁰. Il est par ailleurs intéressant de noter que cette liaison B-Cl-Pd est relativement robuste, car ce composé peut être traité avec un excès d'acide chlorhydrique pour pousser la formation du dimère sans qu'il y ait bris de l'interaction.

Il est également possible de lier l'acide de Lewis à un ligand neutre plutôt qu'à un ligand anionique, tel que démontré par Emslie lors de la coordination du palladium dibenzalacétone à un ligand amphiphile⁴² (Figure 7). Dans ce cas particulier, la liaison de l'acide de Lewis à l'oxygène vient changer le type de liaison que la dibenzalacétone fait habituellement⁴³ avec le palladium d'un lien η^2 vers un lien η^3 .



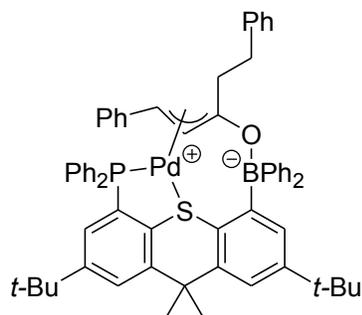


Figure 7: Complexe d'Emslie comportant un lien entre l'acide de Lewis et un ligand neutre

Tout comme les complexes zwitterioniques, les complexes présentant ce type d'interaction dative présentent un intérêt pour la catalyse, car cette liaison suggère la labilisation du ligand lié à l'acide de Lewis. On pourrait donc s'attendre à ce qu'une substitution soit plus facile dans ce cas que dans le cas de l'analogue sans acide de Lewis, ouvrant ainsi la voie à la coordination d'un substrat pouvant entrer dans un cycle catalytique.

Complexes présentant une liaison entre le métal et l'acide de Lewis

Ce quatrième et dernier mode de coordination des ligands amphiphiles est plus intéressant du point de vue fondamental que pour de possibles applications. Dans ce cas, l'acide de Lewis agit envers le métal comme un accepteur σ (Figure 8). On réfère généralement aux ligands exhibant ce type de comportement comme étant les ligands «Z», par opposition par exemple aux donneurs σ neutres (ligands «L») ou aux donneurs σ anioniques (ligands «X») ⁴⁴. Ces liaisons sont généralement rares, surtout si elles ne sont pas supportées. Pour cette raison, elles sont souvent observées avec des molécules amphiphiles, où le fragment base de Lewis agit comme une ancre pour garder le fragment acide de Lewis près du métal, favorisant ainsi la liaison.

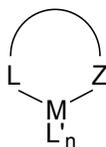


Figure 8: Représentation d'une liaison entre un métal et un acide de Lewis supporté

Le premier exemple de ce type de composé à l'état solide a été rapporté au départ par Hill avec la synthèse de son métallaboratrane ⁴⁵ (Figure 9). Son ligand était en fait un composé de type L_3Z dont la structure forçait le rapprochement exclusif entre le bore et le métal, le ruthénium dans ce cas. Il a par la suite poursuivi cette étude en synthétisant une variété d'autres complexes métallaboratranes ⁴⁶.

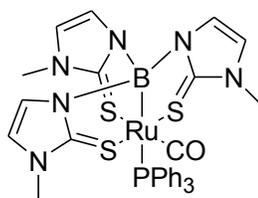


Figure 9: Premier métallaborane de Hill

La plupart des exemples montrant une liaison entre un métal de transition et un acide de Lewis sont des complexes bidentates ou tridentates. Il y a très peu d'exemples de complexes monodentates supportant une telle liaison. Un de ces rares composés est le complexe phosphine-borane-or rapporté par Bourissou⁴⁷ (Figure 10), qui a été synthétisé en utilisant le même ligand que mentionné précédemment.

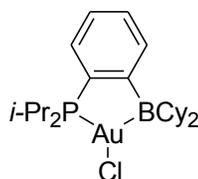


Figure 10: Complexe monodentate d'or comportant une liaison métal-bore synthétisé par Bourissou

Cela démontre bien que la nature du métal joue un rôle extrêmement important dans le type d'interaction observé lors de la coordination de molécules amphiphiles.

Bourissou a par ailleurs été capable d'isoler un complexe comportant une liaison entre l'or et un atome de gallium en utilisant une structure semblable à celle des métallaboranes^{19b}. Cet exemple est une rare démonstration de ce type de liaison avec un acide de Lewis autre qu'un borane. Dans ce cas, la présence des trois phosphines s'est avérée nécessaire pour isoler la forme possédant l'interaction gallium-or. En effet, l'analogie avec seulement deux phosphines se présente à l'équilibre avec la forme zwitterionique obtenue lors de l'abstraction d'un chlorure par le gallium. Cependant, la réaction de la molécule triphosphine-gallium avec le chlorure d'or diméthylsulfure donne les deux produits sous une forme cinétiquement stable, ce qui permet de les isoler l'une de l'autre.

Projet

Maintenant que les propriétés des complexes activant les alcanes et celles des molécules amphiphiles ont été démontrées, il est maintenant temps de parler de la façon dont ces deux sujets se rejoignent l'un l'autre. Comme l'ont montré Jones⁹ et Hartwig¹⁴, le motif pentaméthylcyclopentadiényle rhodium(I) est particulièrement efficace pour faire l'activation de la liaison C-H terminale des alcanes. Il est par ailleurs bien connu que le rhodium(III) peut faire l'élimination réductrice de fragments alkyles⁴⁸. Le problème est que ce système riche en électrons est facilement saturé, ce qui empêche un cycle catalytique de prendre place. Afin de régler ce problème, nous suggérons l'inclusion à ce motif d'une molécule amphiphile. Ce faisant, nous inclurons à la sphère de coordination

du métal un fragment acide de Lewis, qui pourrait effectuer l'abstraction d'un des groupements anioniques présents sur le rhodium après l'activation C-H. Cette abstraction libérerait alors un site de coordination sur le rhodium, qui pourrait ainsi accommoder un substrat supplémentaire. Un cycle catalytique pourrait alors prendre place.

Plus spécifiquement, nous proposons l'utilisation d'un ligand phosphine-alane à cet usage. Le fragment phosphine est bien connu en chimie organométallique pour être un bon ligand et la vaste gamme de précurseurs de phosphines disponible commercialement en fait un choix sensé d'un point de vue de la simplicité de synthèse. L'utilisation de l'aluminium comme fragment acide de Lewis, quant à elle, se justifie par la forte acidité de Lewis inhérente à ce métal, laquelle lui permet aisément de stabiliser les fragments de type alkyles tout en les gardant hautement réactifs. Par ailleurs, les organoaluminiums les plus simples comportent l'avantage sur les organoboranes du même type d'être liquides plutôt que gazeux. Enfin, l'expertise présente dans le laboratoire du professeur Fontaine rend ce choix naturel.

On s'attend donc à ce qu'un tel complexe prenne la forme générale du schéma suivant (Schéma 15). Il y a alors deux voies de réactions possibles : celle où le substrat subit une attaque nucléophile du fragment alkyle avant que l'élimination réductrice ne redonne le catalyseur de départ et celle où le substrat s'insère dans le lien métal-hydrure avant le retour du fragment alkyle et une élimination réductrice similaire.

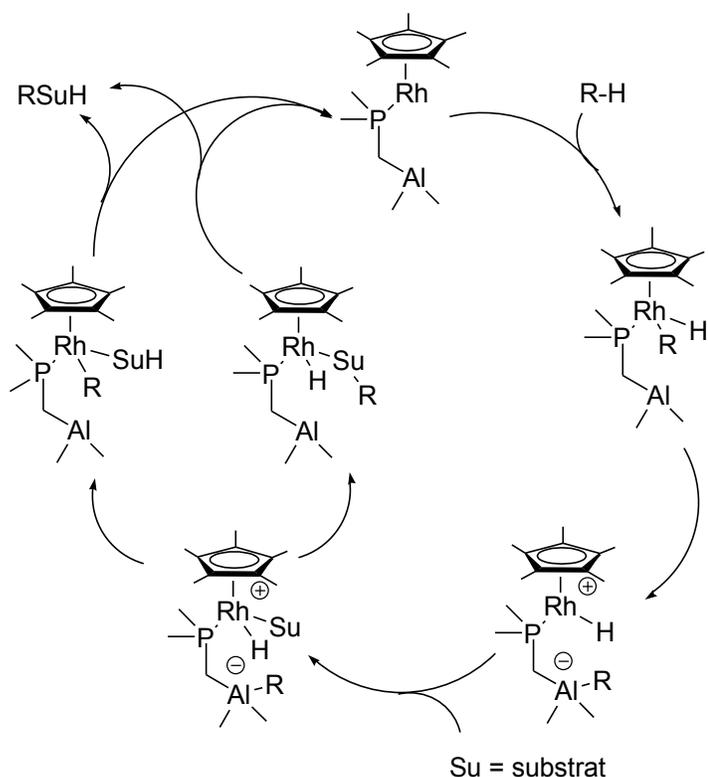


Schéma 15: Système catalytique proposé

Il est difficile de prévoir laquelle de ces deux voies sera la plus facile car, typiquement, l'insertion dans l'hydrure est cinétiquement favorisée, mais thermodynamiquement moins favorable. Quoiqu'il en soit, le système donne le même produit final.

Des travaux ont déjà été effectués par le passé dans le laboratoire sur ce projet. En effet, la docteure Josée Boudreau a consacré sa thèse de doctorat⁴⁹ à ce projet. Ses travaux ont montré que le système envisagé ne fonctionnait pas pour le complexe rapporté en 2007³⁸. Deux raisons expliquent cette absence d'activité catalytique (Figure 11) : l'une est la terminaison du cycle par la dégradation du ligand ambiphile de façon à former un dimère de rhodium (Figure 11a). Cette voie de terminaison a pu être vérifiée par l'isolation dudit dimère de rhodium. L'autre voie de terminaison, un peu plus surprenante, n'a pas pu être vérifiée expérimentalement de façon certaine, bien que plusieurs observations supportent cette hypothèse computationnelle. Dans ce dernier cas, il y aurait une série de réactions stœchiométriques entre le complexe à l'étude et les différentes molécules présentes dans le milieu réactionnel pour donner au final un composé de rhodium(I) comportant un ligand ambiphile formant un lien rhodium-aluminium extrêmement fort (Figure 11b). Cet intermédiaire est d'autant plus surprenant qu'aucun composé comportant une telle liaison n'a pu être isolé. Les calculs DFT effectués prédisent pourtant pour ce complexe une stabilité thermodynamique exceptionnelle, avec une énergie libre de Gibbs près de 147 kJ/mol plus stable que celle du produit de départ.

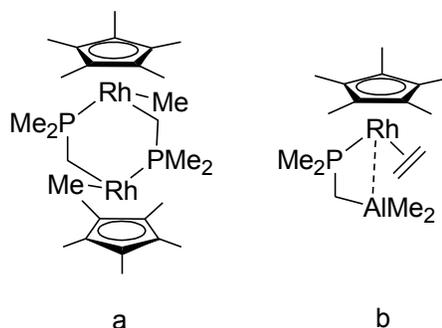


Figure 11: Voies de terminaison suggérées du système catalytique

Il est relativement surprenant qu'avec une telle stabilité thermodynamique prédite il ait été impossible d'isoler ce complexe. Cela suggère une instabilité cinétique du produit plutôt que thermodynamique; malgré le fait qu'il soit stable, une voie de décomposition est facilement accessible, et cette dernière est rapidement empruntée par le produit de façon irréversible.

Objectifs

C'est dans ce contexte que se situe le présent travail. Puisqu'apparemment le ligand ambiphile étudié jusqu'à présent semble éprouver des difficultés de stabilité, la solution logique serait d'en changer la nature. Le premier problème est la dégradation du ligand, qui est probablement due à la trop grande nucléophilicité de l'espaceur méthylène. Changer d'espaceur pourrait sans doute améliorer cet état de fait. Le second problème est la trop grande affinité de l'aluminium pour le rhodium(I). Afin de défavoriser cette interaction, nous avons décidé d'utiliser un espaceur rigide, éloignant ainsi les deux centres métalliques. Les deux problèmes semblent donc pouvoir se régler en remplaçant le méthylène par un espaceur rigide non nucléophile.

Le premier ligand que nous avons décidé de synthétiser est une molécule phosphine-alane monodentate de type *o*-aryle, inspirée des travaux de Bourissou. La formation d'une charge négative sur le cycle benzénique étant énergétiquement défavorisée, nous croyons que cet espaceur sera beaucoup moins nucléophile que le méthylène et que cela évitera la voie de décomposition menant au produit illustré à la figure 11a. De plus, un tel motif augmente la distance entre les atomes acide et base de Lewis, la faisant passer d'un carbone à deux. Cette augmentation pourrait avoir pour effet de distancer l'aluminium du rhodium, réduisant ainsi la force de l'interaction. Par ailleurs, dans une telle molécule, l'aluminium et le phosphore se trouvent être conjugués l'un à l'autre à travers le cycle aromatique. Cette conjugaison devrait réduire le caractère acide de Lewis de l'aluminium et le caractère base de Lewis du phosphore. Bien que cet effet aille quelque peu à l'encontre de la coordination de la phosphine au rhodium, il permet aussi de diminuer la densité électronique sur le métal tout en augmentant celle sur l'aluminium, ce qui devrait, encore une fois, limiter l'interaction entre les deux.

La première molécule cible de ce projet est donc la 2-(diphénylphosphino)-(diméthylalumino)benzène (Figure 12). Outre la nature de l'espaceur, la nature des groupements a été choisie pour des raisons éminemment pratiques : la diphénylphosphine est l'une des phosphines les moins coûteuses et les plus faciles à manipuler sans être trop encombrée pour se lier au métal. Le fragment diméthylaluminium, lui, a été choisi non seulement pour des raisons de coûts, mais également en raison de sa simplicité structurale et de sa forte acidité de Lewis.

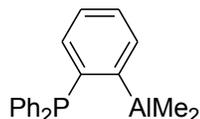


Figure 12: Première molécule cible du projet, 2-(diphénylphosphino)-(diméthylalumino)benzène

Le deuxième ligand que nous avons souhaité synthétiser est une molécule du type alcénique géminale (Figure 13), similaire à celles rapportées par Uhl^{18a}. Nous pensons que le motif alcénique géminale permettra une très faible flexibilité du ligand en fixant, par le carbone sp^2 , l'angle P-C-Al à 120° , ce qui diminuerait probablement fortement la possible interaction entre le rhodium et l'aluminium. Ce même carbone devrait également être plus robuste que le méthylène du ligand de Karsch, offrant ainsi une plus grande stabilité vis-à-vis la décomposition du ligand. Par ailleurs, la structure électronique de ce ligand est intéressante; bien que le phosphore et l'aluminium soient tous deux conjugués avec l'alcène, ils ne sont pas conjugués l'un avec l'autre. L'aluminium ne diminue donc pas la basicité de Lewis du phosphore, et ce dernier ne nuit pas à l'acidité de Lewis de l'aluminium. Par rapport au ligand de type *o*-aryle, on peut donc s'attendre à une plus grande réactivité.

Plus concrètement, l'espaceur sur lequel nous avons décidé de nous concentrer est le phényléthène. Puisque la synthèse de ce type de ligand passe par une réaction d'hydroalumination, le choix de ce motif permet l'utilisation du phénylacétylène comme produit de départ, ce qui présente des avantages de coûts et de facilité de manipulation. La phosphine sélectionnée est toujours la diphénylphosphine, pour les mêmes raisons que dans le cas du ligand *o*-aryle. Par contre, l'acide de Lewis choisi pour ce ligand est le diisobutylaluminium. Là encore, ce choix est basé beaucoup plus sur la simplicité d'opération que sur les propriétés de ces chaînes alkyles : puisqu'une hydroalumination est requise, nous avons choisi d'utiliser le DIBAL, réactif bien connu, couramment utilisé et relativement peu coûteux. Les chaînes isobutyles présentent par ailleurs l'avantage d'être beaucoup plus encombrées que les méthyles, ce qui devrait encore une fois défavoriser l'interaction avec le rhodium.

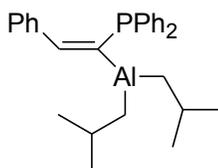


Figure 13: Deuxième molécule cible, E-1-diphénylphosphino-1-diisobutylalumino-2-phényléthène

Après avoir rempli ces deux objectifs, nous pourrions finalement tenter la coordination de ces molécules au rhodium pour obtenir des complexes intéressants. Bien sûr, le motif d'intérêt prioritaire est celui comportant le motif pentaméthylcyclopentadiényle, puisque c'est celui qui présente le potentiel le plus prometteur pour l'activation C-H, mais la coordination à un atome de rhodium autrement substitué présente tout de même un certain intérêt dans l'optique de l'étude de la liaison rhodium-aluminium.

En résumé, les objectifs du projet sont :

1. La synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands ambiphiles;
2. L'étude des propriétés de ces ligands;
3. La synthèse de complexes de rhodium intégrant ces ligands;
4. L'analyse des propriétés structurales et chimiques de ces complexes.

Chapitre 2 : Méthode expérimentale

Cette section est dédiée à la description des différentes techniques qui seront utilisées pour répondre aux objectifs du projet. Les différents appareils et montages sont décrits avec les explications sommaires sur leur fonctionnement et les raisons qui ont amené à la décision d'utiliser cet appareillage.

Synthèse en conditions inertes

La plupart des composés cibles, des produits de synthèse et des réactifs utilisés sont sensibles à l'eau et à l'air. Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser un appareillage et une technique de travail appropriés. Deux principales techniques ont été utilisées dans le cadre de ce projet, soit le travail sous ligne de Schlenk et la manipulation sous boîte à gants.

Une ligne de Schlenk (Figure 14) est un montage en verre constitué de deux tubes parallèles reliés entre eux par une série de valves bidirectionnelles. Ces valves permettent de connecter une même sortie à chacun de ces deux tubes en alternance. L'un des tubes est lié, à son entrée, à une pompe à vide, tandis que l'autre tube est lié à une source d'argon ou, comme dans notre cas, d'azote ultra pur. Finalement, les deux tubes sont liés chacun à un bulleur de mercure, permettant de s'assurer de la pression dans chacun des tubes de façon constante. Ce montage permet d'alterner, dans le milieu placé à la valve de sortie, entre le vide et une légère surpression d'azote (généralement 4 à 7 kPa) sans jamais exposer le milieu à l'atmosphère externe. Le fait de travailler sous une surpression d'azote permet de maintenir les infiltrations d'air au minimum lors des manipulations et ajouts de produits. Enfin, des trappes à solvant baignées dans l'azote liquide sont placées entre la ligne de vide et la pompe et permettent de se débarrasser des substances volatiles lorsque désiré.

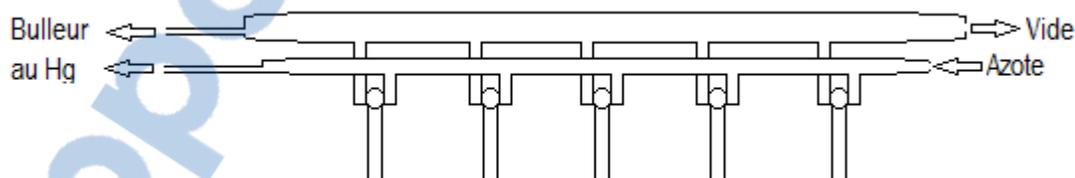


Figure 14: Représentation sommaire d'une ligne de Schlenk

Pour l'entrepôt des produits sensibles et leur manipulation plus libre, on utilise plutôt une boîte à gants. Comme son nom l'indique, cet appareil est une caisse étanche munie d'une vitre en plastique sertie d'une ou plusieurs paires de gants en néoprène. Cette boîte est constamment alimentée par un flux contrôlé de gaz inerte, généralement l'azote, et maintenue en surpression de ce gaz afin d'éviter toute infiltration d'air. Elle est également munie d'un sas, qui permet d'entrer et de sortir sans perturber l'atmosphère de travail. Une boîte à gants est

également munie d'un système de recirculation, qui filtre en continu l'atmosphère de la boîte de façon à éliminer toute trace d'eau ou d'oxygène via des catalyseurs.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique d'analyse moléculaire extrêmement puissante. Elle permet, en étudiant le comportement des noyaux dans un champ magnétique intense, de déterminer l'environnement chimique de ces noyaux. Ce faisant, il est possible d'avoir une idée des atomes auxquels les noyaux étudiés sont chimiquement liés.

Il est possible d'étudier par spectroscopie RMN tous les noyaux ayant un spin non nul. Cependant, cette étude peut être compliquée par des facteurs intrinsèques aux noyaux, comme la sensibilité à la technique, l'abondance naturelle et la nature de polarité du noyau (dipolaire ou quadripolaire). Quelques-uns des atomes les plus fréquemment étudiés par spectroscopie RMN sont l'hydrogène, le carbone, le phosphore, le fluor et le bore. Le tableau suivant (Tableau 1) présente les données physiques propres aux isotopes traditionnellement étudiés de ces noyaux et pour le rhodium, qui est moins étudié mais utile dans le cadre de ce projet.

Isotope étudié	Précession de Larmor ¹ (MHz)	Spin	Abondance naturelle (%)	Sensibilité (relative à ¹ H)
¹ H	500	1/2	99.98	1
¹¹ B	160	3/2	80.17	0.17
¹³ C	126	1/2	1.11	1.59 X 10 ⁻²
¹⁹ F	470	1/2	100	0.83
³¹ P	202	1/2	100	6.63 X 10 ⁻²
¹⁰³ Rh	16	1/2	100	3.17 X 10 ⁻⁵

Tableau 1: Données physiques de quelques isotopes actifs en RMN

Bien que les études spécifiques à chaque noyau soient très utiles pour caractériser les molécules, c'est en fait la spectroscopie RMN multidimensionnelle qui est particulièrement utile dans la détermination des structures moléculaires. En effet, en utilisant des séquences d'impulsions de radiofréquences précises, il est possible de corrélérer le déplacement chimique d'un noyau à un noyau adjacent, que ce soit chimiquement ou spatialement. Cette corrélation est très utile, car elle permet de résoudre des structures complexes en mettant en évidence les diverses relations entre les atomes présents.

Une caractéristique qu'il faut garder en tête lorsque l'on fait l'étude de produits par RMN est qu'on étudie le comportement et la structure de ce produit lorsqu'il est en solution. Il est donc possible de voir certains processus dynamiques, dans les cas où ces processus sont suffisamment lents pour qu'on puisse les différencier à l'échelle de temps de la RMN (une à quelques secondes). Dans le cas contraire, seule la valeur moyenne sera observée. Cette propriété est particulièrement utile pour étudier les processus fluxionnels tels qu'un équilibre ou un

¹ Dans un champ de 11.75 T

intermédiaire réactionnel. Afin d'étudier ces processus, il est parfois nécessaire de les ralentir, afin de les amener à l'échelle de temps nécessaire. Pour ce faire, on procède à une expérience à température variable; en refroidissant graduellement, on peut arriver à ralentir suffisamment le processus pour séparer deux formes qui sont dans un équilibre dynamique.

La spectroscopie RMN permet donc l'étude en profondeur de la structure et du comportement en solution. Il est également possible d'étudier la forme solide de composés, mais cette étude est compliquée par l'absence de l'isotropie présente en solution. Pour étudier la structure à l'état solide, on préfère l'utilisation de la diffraction des rayons X de monocristaux.

Diffraction des rayons X de monocristaux (DRX)

Les cristaux sont des structures solides très ordonnées. Dans un cristal, la distance et l'orientation entre les molécules sont extrêmement régulières. Cette régularité permet, en bombardant le cristal de rayons X, d'observer un patron d'interférence de diffraction. Ce patron d'interférence de diffraction est prédit par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

où n est un nombre entier, λ la longueur d'onde du rayon incident, d la distance entre deux plans réticulaires et θ l'angle d'incidence du rayon X. En termes simples, pour qu'il y ait interférence constructive, la différence de distance entre deux rayons doit être un multiple de la longueur d'onde du rayon. Cette situation est illustrée dans la figure suivante.

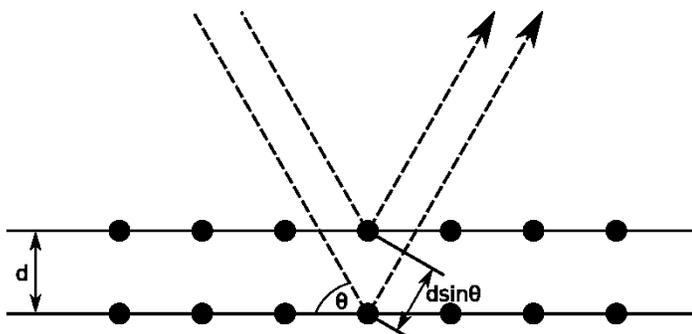


Figure 15: Représentation de la loi de Bragg

Dans les cas contraires, il y a interférence destructive. Dans un contexte pratique, le cristal étudié est bombardé avec une longueur d'onde spécifique pendant qu'on le tourne pour modifier l'angle d'incidence. En le tournant dans tous les sens, il est possible d'obtenir le patron d'interférence dans les trois dimensions. La résolution de ce patron d'interférence permet ensuite d'obtenir la structure à l'état solide du composé étudié.



Le principal désavantage de cette technique est qu'elle nécessite des cristaux de qualité, ce qui est parfois difficile à obtenir. Plusieurs techniques existent pour pousser une cristallisation à se produire, telle que l'évaporation lente, la diffusion de vapeurs et le refroidissement d'une solution saturée. Il y a cependant un important travail d'optimisation à faire pour chaque molécule afin de trouver les conditions de croissance de cristaux de qualité.

Chapitre 3 : Synthèse et étude des ligands

Dans cette section, les voies utilisées pour la synthèse des différents ligands étudiés sont présentées avec la caractérisation et l'étude des propriétés de chaque ligand. En particulier, on présente la structure des molécules obtenues ainsi que leur réactivité dans différentes conditions. Pour ce qui est de la molécule ambiphile *o*-aryle tridentate **1**, les résultats ont été publiés dans un article paru en 2013 dans le journal *Organometallics*⁵⁰.

Ligands *o*-aryles

Pour effectuer la synthèse de ces ligands, nous avons choisi de partir de la molécule de dibromobenzène et de suivre tout d'abord la synthèse rapportée par Harder⁵¹ pour la synthèse du 2-(diphénylphosphino)phényllithium étherate (Schéma 16). La première étape de cette synthèse est la monolithiation d'une molécule de dibromobenzène suivie de la réaction *in situ* avec un équivalent de chlorodiphénylphosphine.

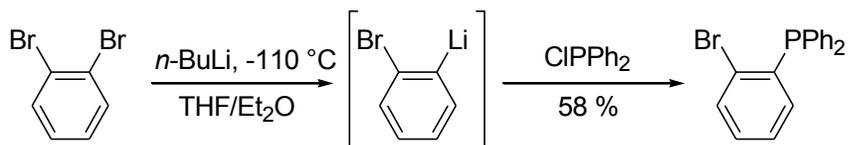


Schéma 16: Synthèse de la 2-(diphénylphosphino)bromobenzène rapportée par Harder

Cette synthèse est relativement délicate, car l'intermédiaire 2-bromophényllithium est très instable. Il doit être gardé à très basse température de façon constante, sans quoi il se décompose rapidement en éliminant un équivalent de bromure de lithium pour former du benzyne, qui est très instable et mène par la suite à divers produits de décomposition mal définis. Il est assez facile de noter la formation de benzyne en solution, car ce produit présente une forte coloration rouge, alors que la molécule cible est incolore. Malgré cette voie de décomposition rapide, les rendements de cette réaction sont généralement acceptables, tournant autour de 58 %.

La deuxième étape de cette synthèse est la formation du sel de lithien étherate par l'échange halogène lithium sur le produit de l'étape précédente (Schéma 17). Ce produit est beaucoup plus stable que le produit intermédiaire 2-bromophényllithium, car la voie de décomposition par le benzyne n'est pas favorisée par la création d'un sel insoluble et que -PPh_2 est un moins bon groupe partant que Br. Il est donc possible d'isoler ce produit.

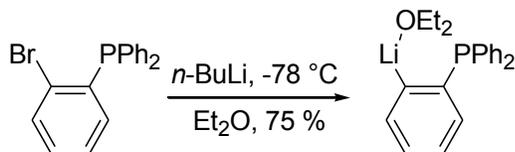


Schéma 17: Synthèse du 2-(diphénylphosphino)phényllithium étherate rapportée par Harder

L'utilisation de l'éther est nécessaire dans cette réaction, car la coordination de l'oxygène à l'atome de lithium dans le produit permet sa stabilisation lors de l'entassement moléculaire en augmentant la densité électronique sur le lithium, ce qui rend l'isolation du produit sous forme solide possible. Le rendement pour cette réaction est relativement bon, typiquement aux environs de 75 %. L'utilisation de THF plutôt que l'éther mène à la décomposition rapide du produit même à une température de -20 °C.

Le choix d'isoler le lithien étherate plutôt que de seulement faire l'échange halogène lithium *in situ* comme lors de l'étape précédente se justifie par la difficulté à purifier les espèces amphiphiles phosphines-alanes. Il est donc nécessaire de partir du produit le plus pur possible, afin de minimiser la quantité d'espèces présentes et de simplifier la séparation. Le lithien étherate présenté (Schéma 17) sert donc de produit de départ pour tous les ligands de type *o*-aryle.

Ligand *o*-aryle monodentate

La synthèse utilisée pour ce ligand consiste tout simplement en la transmétallation entre le chlorure sur un organoaluminium et le phényle de notre lithien étherate (Schéma 18). Il s'agit d'une réaction très simple, qui est favorisée par la précipitation du chlorure de lithium ainsi formé. L'organoaluminium choisi dans ce cas est le chlorodiméthylaluminium.

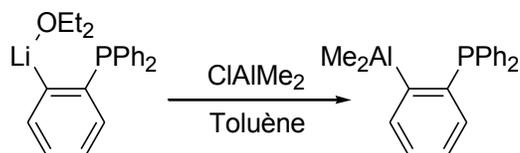


Schéma 18: Synthèse du 2-(diphénylphosphino)diméthylaluminobenzène

Malheureusement, toute tentative d'isolation de ce produit s'est soldée par un échec. Il semblerait que le produit de cette réaction, même s'il s'est formé avec un rendement que l'on estime à environ 60 %, est instable et réagit avec lui-même pour donner un produit tridentate thermodynamiquement plus stable. Le rendement est estimé par la quantité de produit tridentate obtenue. Des cristaux de ce produit ont d'ailleurs pu être recueillis et analysés (voir section suivante); nous suggérons, sur la base des résultats de cette analyse, le réarrangement stœchiométrique suivant :

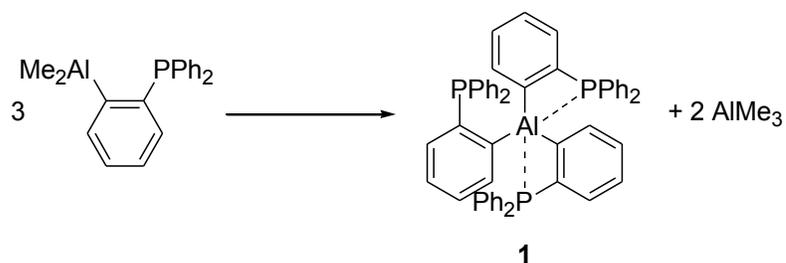


Schéma 19: Décomposition du ligand o-aryle monodentate en o-aryle tridentate 1

Il est intéressant de noter que d'un côté à l'autre de la réaction on conserve le même nombre de liens de chaque sorte avec l'aluminium; aucun gain de lien aryle-aluminium ou alkyle-aluminium n'est fait. De plus, si l'on suppose une interaction entre la phosphine et l'aluminium dans le ligand monodentate (ce qui est plausible, car cette interaction est confirmée dans le ligand **1**), on arrive à un bilan thermodynamique pour cette transformation qui est neutre. On peut donc se demander quelle est la force motrice qui pousse cette transformation à se produire.

En se fiant à la réactivité connue des différentes parties de la molécule étudiée^{38, 52}, on peut supposer la série de réactions suivante (Schéma 20): premièrement, une deuxième molécule s'approche du ligand monodentate d'intérêt et vient se coordonner à l'aluminium par le phosphore. Cette coordination vient augmenter la densité électronique sur l'aluminium et ainsi rend les méthyles plus nucléophiles. Viendrait ensuite le transfert d'un de ces méthyles sur l'aluminium de la deuxième molécule, qui pourrait éliminer son fragment aryle, lequel viendrait attaquer le premier aluminium. Une deuxième itération de ce processus viendrait fournir le produit observé.

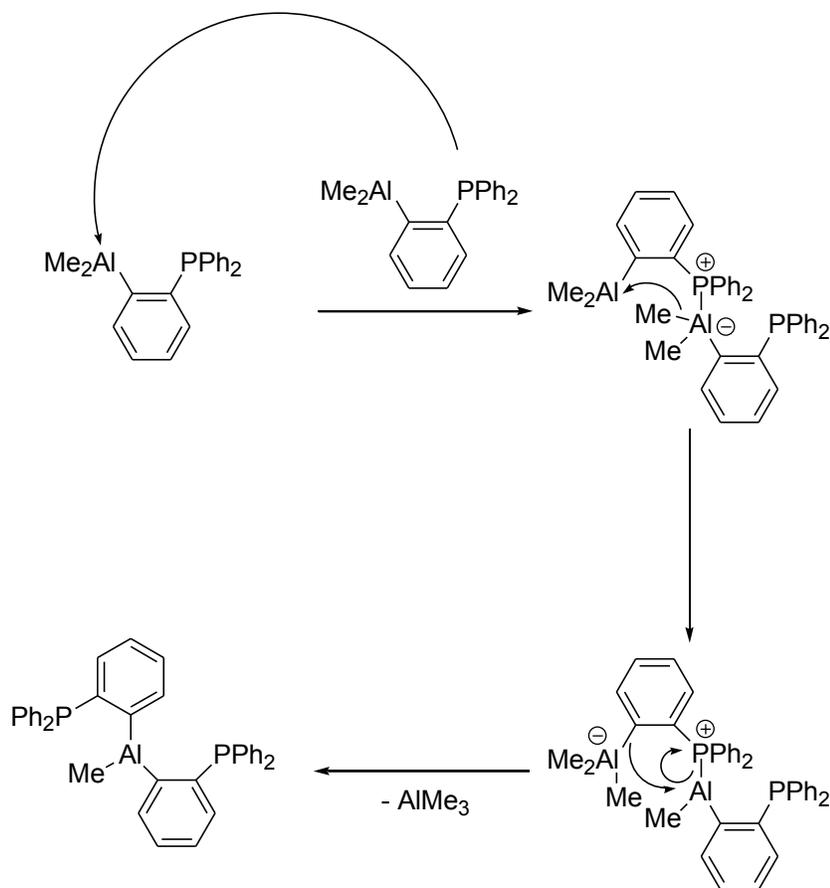


Schéma 20: Mécanisme proposé pour la décomposition du ligand o-aryle monodentate en o-aryle tridentate 1

Nous nous sommes donc intéressés à ce qui se passerait si nous utilisions, en lieu et place des fragments alkyles, des chlorures. Étant donné que la liaison chlore-aluminium est beaucoup plus forte que la liaison carbone-aluminium (408 kJ/mol vs 255 kJ/mol)⁵³, il est raisonnable de supposer que cette réaction sera à tout le moins ralentie. Par ailleurs, le bon recouvrement entre les chlorures et l'aluminium rendra moins favorable la coordination du phosphore, et les chlorures sont mieux capables de stabiliser des charges négatives. Ils seront donc moins prompts à réagir que les fragments alkyles.

Les résultats obtenus lors de tests cinétiques ne permettent cependant pas de vérifier cette tendance, le premier spectre pris présentant déjà le produit majoritaire comme étant la molécule **1** dans les deux cas. Les autres produits présents peuvent être attribués à la liaison entre l'acide de Lewis libéré et une contamination de triphénylphosphine, difficilement évitable lors de cette synthèse. S'il y a une différence de vitesse lors de la réaction, la mesure par une technique plus rapide, par exemple l'infrarouge, serait sans doute nécessaire pour le confirmer. Effectuer les réactions à basse température serait également une bonne façon de procéder, de façon à ralentir le plus possible les réactions.

Considérant que la création du produit **1** passe nécessairement par le produit bidentate et que celui-ci n'a pas pu être observé, il a été jugé inutile de tenter cette synthèse. Cette conclusion est en apparent contraste avec le fait que Bourissou ait réussi à synthétiser et à caractériser une espèce chloroaluminium bidentate³⁹. Cela peut s'expliquer par l'effet stérique : alors que l'angle de Tolman d'une triphényl phosphine est de 145°, celui autour d'une triisopropylphosphine est de 160°⁵⁴. On peut donc supposer que, dans le cas de la phosphine-alane de Bourissou, l'encombrement stérique autour de l'aluminium est suffisant pour empêcher la formation d'un ligand tridentate.

Ligand *o*-aryle tridentate **1**

Tout comme pour son analogue monodentate, on procède à la transmétallation avec un chlorure sur un centre d'aluminium. La seule différence est le substrat utilisé qui, dans ce cas, est un tiers d'équivalent de chlorure d'aluminium (Schéma 21).

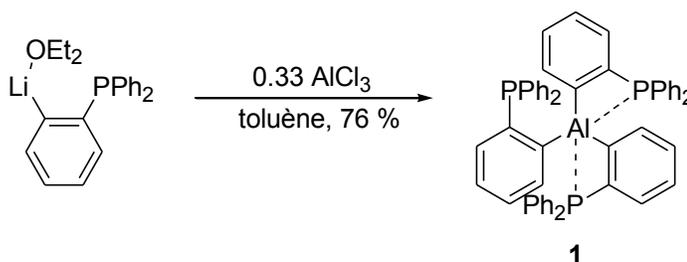


Schéma 21: Synthèse du ligand **1**

Cette réaction procède extrêmement bien et permet d'isoler le produit par recristallisation avec un rendement de 76 %. Il a été possible d'isoler de cette recristallisation des cristaux de qualité suffisante pour procéder à la diffraction des rayons X (Figure 16). Le produit cristallise sous le groupe spatial P₋₁ avec deux molécules par maille. Sous sa forme solide, la molécule adopte une géométrie bipyramidale trigonale déformée qui contient deux cycles Al-C-C-P dans sa structure. Dans la première de ces deux molécules (la moins déformée), on retrouve deux liaisons aluminium-phosphore formelles, qui sont respectivement d'une longueur de 2.630(1) et 2.820(1) Å. L'angle P-Al-P est de 153.56(3)°, ce qui est loin de la valeur idéale de 180° attendue pour cette géométrie lorsqu'elle n'est pas déformée. Le troisième atome de phosphore de la structure se trouve à une distance de 3.408(1) Å du centre aluminium, distance trop grande pour laisser croire à une quelconque interaction. Dans la seconde molécule, la principale différence vient de la longueur des liaisons Al-P. La longueur des liaisons Al-P formelles est réduite (2.726(1) vs 2.820(1) Å), tandis que la distance entre l'aluminium et le phosphore non lié est allongée (3.438(1) vs 3.408(1) Å).

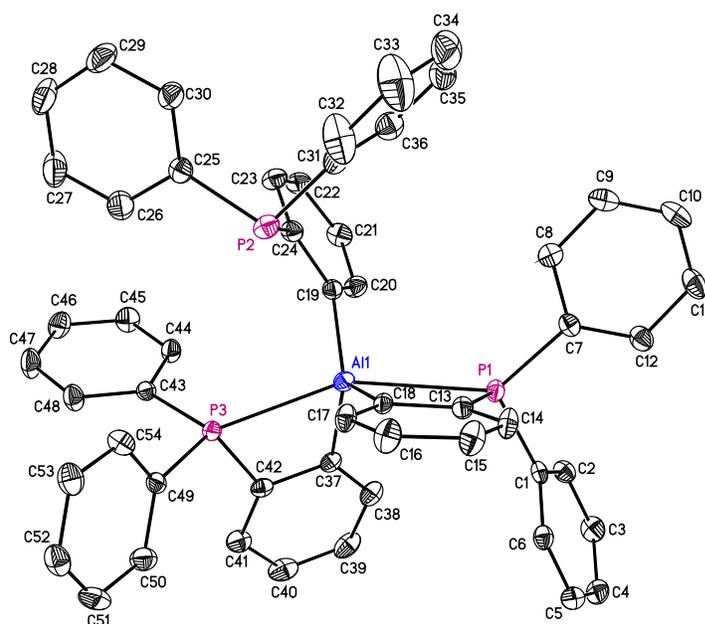


Figure 16: Structure ORTEP de la première molécule de la maille du cristal de la phosphine-alane 1

Les trois phosphines sont donc dans un environnement différent à l'état solide, avec l'une d'entre elles très loin des deux autres. Toutefois, une analyse RMN du phosphore ne permet l'observation que d'un seul pic, un singulet vers -1.5 ppm. Cela contraste avec la structure cristalline et suggère un mouvement fluxionnel rapide en solution. Afin de vérifier cette hypothèse, des spectres RMN ont été pris à basse température dans le toluène- d_8 . À $-90\text{ }^\circ\text{C}$, nous avons observé la coalescence entre les deux pics phosphore attendus. Malheureusement, il nous a été impossible d'observer la séparation des pics en tant que telle, car à plus basse température la solubilité du composé devenait très faible et le signal disparaissait. Cette observation prouve néanmoins le caractère fluxionnel des liaisons aluminium-phosphore de la molécule 1.

Avec ces informations en tête, nous avons comparé notre composé tridentate à un composé similaire rapporté par Müller en 1992⁵⁵. Plutôt que d'utiliser un espaceur aryle, ce dernier a plutôt utilisé un espaceur benzyle pour séparer les phosphines de l'aluminium. Les cycles obtenus par Müller sont donc des cycles à 5 membres, plutôt que des cycles à 4 membres, et sont ainsi beaucoup moins tendus. Dans ce cas, la molécule se présente également dans une géométrie bipyramidale trigonale déformée, avec un angle P-Al-P de $164.8(1)^\circ$, soit un peu moins déformée que dans notre cas. On remarque également que les distances aluminium-phosphore sont similaires dans les deux cas pour les phosphines liées à l'aluminium, mais que la distance avec la phosphine non liée est beaucoup plus importante dans le cas de Müller ($4.440(6)\text{ \AA}$). Enfin, on peut comparer la température de coalescence de chaque composé; pour la molécule comportant l'espaceur de type benzyle, la température de

coalescence observée est de -80 °C, ce qui témoigne d'un caractère fluxionnel moins grand que dans notre cas. Toutes ces différences peuvent être attribuées à la taille des cycles et à la tension que génère cette dernière lors de la liaison des phosphines à l'aluminium. Le tableau suivant résume ces comparaisons.

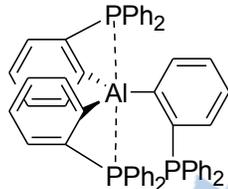
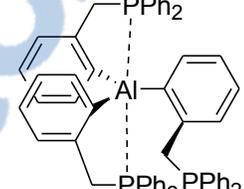
Paramètres structurels		
Distance Al-P (lié) /Å	2.630(1) et 2.820(1)	2.676(3) et 2.782(2)
Distance Al-P (non lié) /Å	3.408(1)	4.440(6)
Angle P-Al-P	153.56(3)°	164.8(1)°
Température de coalescence /°C	-90	-80

Tableau 2: Comparaison entre le ligand 1 et la molécule tridentate de Müller⁵⁵

Ce caractère fluxionnel nous a poussés à étudier la réactivité de cette molécule avec le dioxyde de carbone. Lorsqu'on l'expose à ce gaz, le composé réagit immédiatement dans le benzène pour former un adduit, tel que montré par la séparation des pics en RMN ³¹P {¹H}. En effet, on observe que le singulet à -1.5 ppm se sépare en un doublet à -5.1 ppm intégrant pour 2 et un triplet à -6.2 ppm intégrant pour 1, avec des constantes de couplage de 3.2 Hz. Par ailleurs, l'analyse du spectre carbone en présence de ¹³CO₂ permet de voir un pic correspondant au dioxyde de carbone activé, à 159.5 ppm, avec un couplage ¹J_{P-C} de 102 Hz. De plus, lorsqu'on laisse cette réaction sous une atmosphère d'azote pendant 24 h, on retrouve quantitativement le produit de départ, ce qui indique une liaison faible entre la molécule de gaz et la molécule ambiphile (Schéma 22).

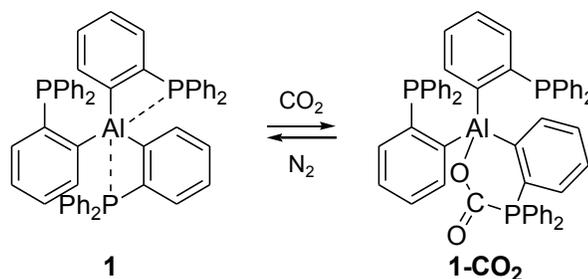


Schéma 22: Activation du CO₂ par la molécule ambiphile o-aryle tridentate

Il est intéressant de noter au passage que le couplage observé dans le spectre phosphore de l'adduit **1-CO₂** est un couplage d'ordre ⁶J, c'est-à-dire que six atomes séparent les phosphores couplant entre eux. L'observation d'un tel couplage est peu commune et relativement surprenante; on ne détecte généralement plus aucun couplage passé

4 atomes. Il est possible que l'atome d'aluminium agisse comme une sorte d'antenne pour amplifier le couplage entre les atomes de phosphore qui lui sont conjugués; malheureusement, nous manquons d'observations pour pouvoir affirmer une telle chose de façon catégorique.

La faible force de la liaison entre la molécule amphiphile et le CO₂ dans **1-CO₂** nous a incités à étudier la possibilité d'effectuer la réduction catalytique de ce gaz. En effet, étant donné que la molécule de dioxyde de carbone est faiblement attachée, nous avons pensé qu'elle serait susceptible à l'attaque d'un hydrure. En utilisant le cathécolborane (HBCat) comme réducteur, nous avons réussi à obtenir la conversion catalytique du CO₂ en méthoxycathécolborane (CH₃OBCat), qui forme du méthanol au contact de l'eau. La figure suivante illustre cette transformation; on y voit la molécule **1** seule (Figure 17a), avec ajout de réducteur (Figure 17b) et après 24 h sous CO₂ à 70 °C (Figure 17c).

On voit clairement qu'il y a conversion totale de l'excès de réducteur présent en solution. Cependant, on note également que les pics correspondant à la molécule amphiphile de départ sont absents du spectre final. Or, l'ajout à cette solution de cathécolborane supplémentaire permet de reprendre la catalyse. Cela indique donc que la molécule amphiphile de départ n'est pas le catalyseur de la réaction, mais bien plutôt un pré-catalyseur, l'espèce responsable de la catalyse étant formée au début de la réaction. Il a été possible d'isoler des cristaux de cette espèce catalytique, qui s'est révélée être l'espèce phosphine-borane que notre groupe avait déjà rapportée comme étant un catalyseur hautement actif pour la réduction du CO₂ en méthanol²⁶ (Schéma 9).

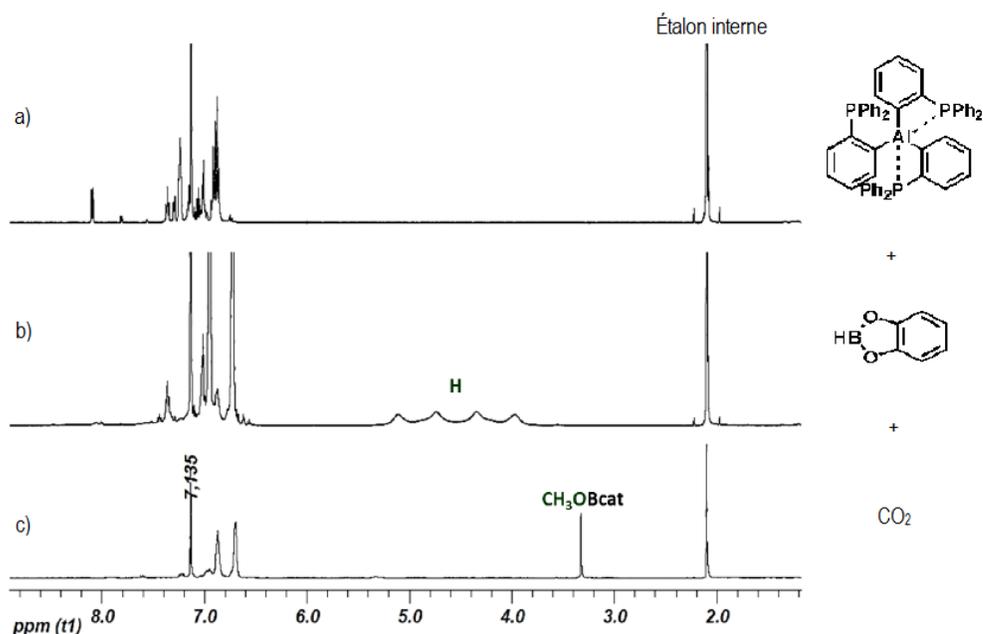


Figure 17: Spectre RMN ¹H de la molécule amphiphile, avec le CH₃OBCat et après 24 h sous CO₂ à 70 °C

Nous avons cherché à comprendre la réaction qui menait à la formation de l'espèce active. Nous avons émis l'hypothèse que la transformation s'effectuait lors de la génération d'une espèce borate formée lors de l'adduit entre le cathécolborane et une des phosphines de 1. La réaction suivante supporte cette hypothèse (Schéma 23).

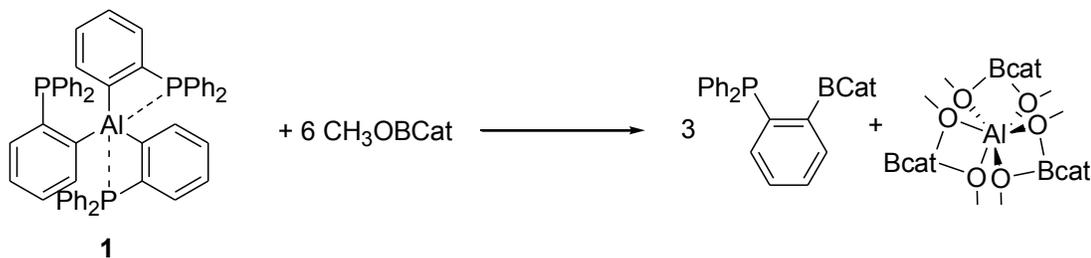


Schéma 23: Formation proposée de l'espèce active en catalyse pour la réduction du CO₂ en CH₃OBCat

Cette réactivité démontre l'instabilité relative des espèces aryle-aluminium. Étant donné la forte affinité de l'aluminium pour l'oxygène, il est peu probable d'arriver à faire une telle espèce qui soit stable en présence d'un produit de réduction du CO₂.

Ligand alcényle géminé (2)

Comme il a été mentionné plus tôt, la synthèse de ces molécules passe par l'hydroalumination d'une molécule de type alcynylphosphine. Il s'agit donc là de la première étape de notre synthèse. Deux voies ont été utilisées pour générer cette molécule. La première est une voie analogue à celle utilisée par Uhl pour la synthèse de ses ligands^{18a}, dans laquelle on substitue simplement la diméthylchlorophosphine par la diphénylchlorophosphine (Schéma 24).

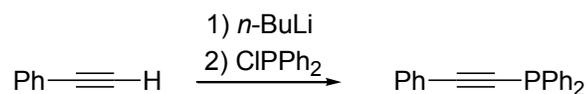


Schéma 24: Première voie de synthèse de la phénylacétylènediphénylphosphine

Cette voie est extrêmement simple et procède rapidement; on obtient la molécule désirée après seulement 1 h de réaction. Cependant, elle présente le désavantage de nécessiter une purification par colonne chromatographique pour obtenir le produit pur. Nonobstant, il est possible de faire toutes ces étapes en une seule journée et d'obtenir un rendement de 86 %, ce qui est très convenable.

La seconde voie de synthèse qui a été utilisée est tirée directement d'un article paru en 2011 dans le journal Synlett⁵⁶. Dans ce cas, la réaction est effectuée en utilisant la triéthylamine comme base pour former un cuprate *in*



situ (Schéma 25). Le cuivre est utilisé de façon catalytique, et peut ensuite être retiré par extraction liquide-liquide avec une solution d'ammoniaque.

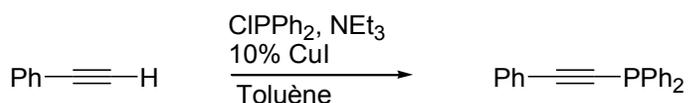


Schéma 25: Deuxième voie de synthèse pour la phénylacétylènediphénylphosphine

Malheureusement, suite à une erreur systématique de manipulation, chaque tentative de synthèse par cette voie n'a donné qu'un faible rendement du complexe entre le produit et un mélange d'iodure de cuivre et de chlorure de cuivre. Selon la masse de cuivre utilisée et le rendement obtenu, ce complexe serait probablement formé de trois phosphines coordonnées au cuivre, similairement au complexe $(\text{PhCCPPh}_2)_3\text{CuCl}$ rapporté par King et Efraty⁵⁷. Ce complexe a cependant pu être utilisé comme précurseur au même titre que la phosphine libre. Il est intéressant de noter que, peu importe la voie de synthèse choisie, le produit obtenu est stable à l'air dans sa forme isolée, ce qui rend sa manipulation très aisée.

La deuxième étape de la synthèse est l'hydroalumination de cette phosphine. L'hydroalumination des alcynes est une réaction bien connue dans la littérature et reconnue pour être extrêmement rapide. Dans notre cas, il est attendu qu'il y ait précoordination de l'aluminium à la phosphine, ce qui dirigerait la régiochimie de la réaction. Puisque l'hydroalumination est une réaction d'addition concertée, on ne peut ainsi obtenir qu'un seul produit, qui est celui attendu (Schéma 26).

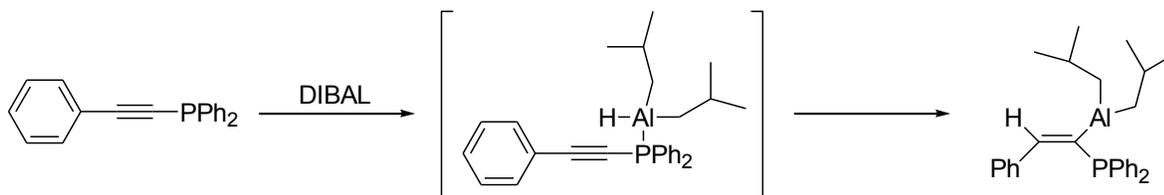


Schéma 26: Réaction attendue entre la phénylacétylènediphénylphosphine et DIBAL

Toutefois, les essais ont démontré que, peu importe les conditions de réaction, un emploi d'un seul équivalent de DIBAL ne donnait qu'une conversion du produit final de 50 %. Il s'est avéré nécessaire d'utiliser un deuxième équivalent de réducteur pour arriver à une conversion complète du produit de départ. Cette nécessité est quelque peu surprenante et ne correspond pas à la stœchiométrie de la réaction désirée.

Pourtant, le spectre RMN proton du produit de la réaction, avec un ou deux équivalents, présente un doublet dans la région de 8.5 ppm avec une constante de couplage de 54 Hz, ce qui est très typique d'un couplage 3J trans entre une phosphine et un proton alcénique. La réaction de réduction a donc bel et bien lieu, mais le fait de retrouver 50 % du produit de départ intact, lorsqu'on utilise un seul équivalent de DIBAL, incite à croire qu'une

seconde réaction a lieu avec ce réducteur plus rapidement que l'hydroalumination. Un article récemment publié par Uhl explore cette réaction⁵⁸; lorsque l'encombrement stérique autour des substituants le permet, il est favorable de former un adduit entre l'hydruure d'aluminium et la molécule ambiphile synthétisée. Dans cet adduit, on observe un lien aluminium-phosphore datif et un lien aluminium-hydrure-aluminium pontant (Figure 18).

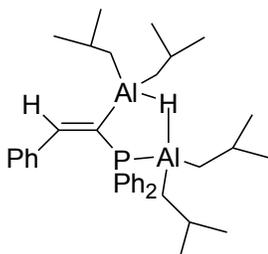


Figure 18: Produit suggéré de la réaction d'hydroalumination

Cet adduit explique la nécessité du deuxième équivalent pour que la conversion du produit de départ soit complète. Cela pose cependant un problème majeur, car il est par la suite très difficile de se débarrasser du deuxième équivalent de DIBAL sans dégrader la molécule ambiphile.

Malgré ce problème, il nous a été possible d'obtenir la molécule cible, tel que démontré par l'analyse de cristaux. Pour ce faire, nous avons utilisé le complexe d'iodure de cuivre. Il semblerait que la coordination des phosphines au cuivre inhibe la formation de l'adduit avec le DIBAL, mais permette tout de même l'orientation du réducteur pour la régiosélectivité de la réaction. En effet, aucun produit n'a été détecté par RMN outre le produit où l'aluminium et le phosphore sont en position géminale l'un par rapport à l'autre.

Les cristaux qui ont été isolés présentent la molécule ambiphile désirée sous forme de dimère (Figure 19). Cela est intéressant, car il s'agit du premier exemple de molécule ambiphile de type alcényle géminale qui forme un dimère. Bien sûr, cela est attribuable à l'encombrement stérique réduit sur les fonctions acide et base de Lewis, ce qui n'est normalement pas le cas de ces molécules.

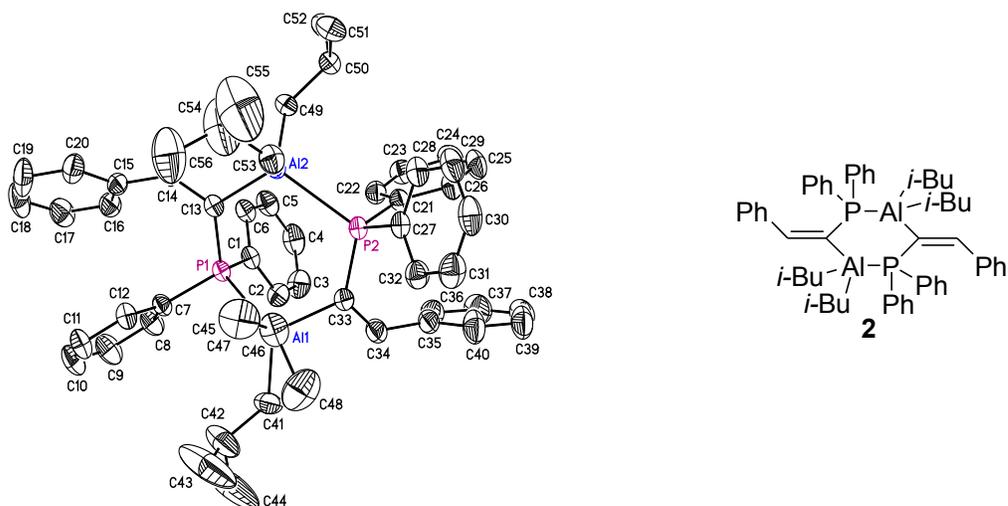


Figure 19: Structure cristalline du dimère de la molécule ambiphile alcényle géminale 2

La structure élucidée par diffraction des rayons X présente quelques propriétés intéressantes. Tout d'abord, on note les angles aluminium-carbone-phosphore, qui sont respectivement de $120.79(14)$ et $120.64(13)^\circ$. Ces valeurs sont extrêmement proches de la valeur théorique d'un carbone hybridé sp^2 , ce qui est en contraste marqué avec les molécules rapportées par Uhl^{18a}. Dans ce cas, les angles sont bien plus fermés, 111.0° dans le cas des phosphine-alanes mésityles-néopentyles. Cela suggère une interaction marquée entre le phosphore et l'aluminium. Dans notre cas, il est possible que la formation d'un dimère rende cette interaction moins importante pour la stabilité du composé.

Une autre caractéristique surprenante de ce composé est la forme sous laquelle se présente le cycle à six membres. Comme on peut le voir sur la figure suivante, le cycle ne prend pas la conformation de type chaise généralement obtenue lors de la formation d'un tel cycle, mais plutôt une conformation de type demi-chaise (Figure 20). Cela est relativement étonnant, car cette forme est généralement considérée comme étant la moins stable des différentes conformations possibles que peut adopter un cycle à six membres⁵⁹. Ce comportement surprenant est probablement dû à une tentative d'accommoder les groupements isobutyles présents sur le cycle. Il est également certain que l'hybridation sp^2 des carbones contribue à cette conformation de façon importante.

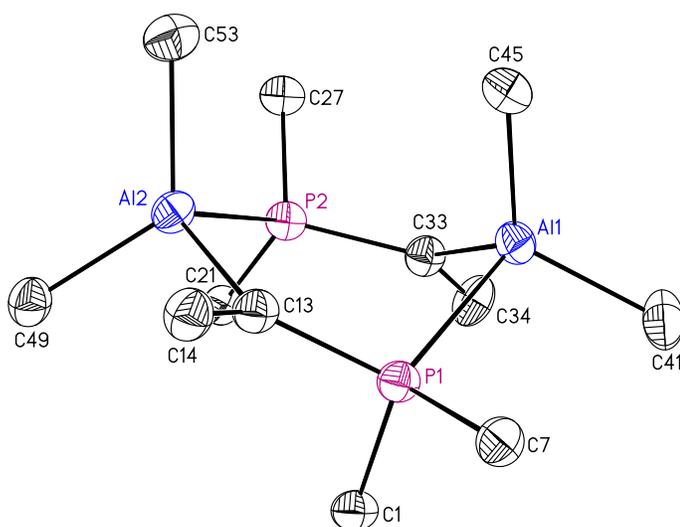


Figure 20: Structure ORTEP du cycle de la molécule amphiphile 2

Outre ces différences marquées, le reste des paramètres structuraux obtenus par l'élucidation du patron de diffraction des rayons X est similaire à ce qui est attendu pour un tel composé. Les distances aluminium-phosphore sont respectivement de 2.4707(9) Å et 2.5496(10) Å. Ces distances sont similaires à celles présentes dans le cycle rapporté par Fontaine²⁵ (Figure 21), malgré le fait que l'encombrement stérique soit bien moindre dans ce dernier cas. Le reste de la molécule est un cadre organique très standard, avec des distances et des angles peu surprenants.

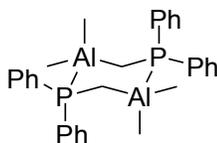


Figure 21: Analogue de Karsch rapporté par Fontaine²⁵

Le comportement de cette molécule en solution est également inusité. Lorsqu'on passe en solution dans le benzène deutéré les cristaux obtenus, on observe par RMN du proton et du phosphore un dédoublement des signaux attendus. Cette analyse suggère un équilibre en solution entre les formes dimériques et monomériques (Schéma 27). L'établissement spontané d'un tel équilibre en solution est très particulier; dans les cas des molécules dimériques de Karsch et Fontaine, il est nécessaire d'ajouter un acide ou une base de Lewis pour ouvrir le cycle. Par ailleurs, la dilution de la solution de cette molécule permet d'observer une variation de l'intensité relative des paires de pics, ce qui est très caractéristique d'un équilibre thermodynamique. L'ajout de THF à la

solution permet en outre d'observer une importante variation du déplacement chimique, faisant passer le pic de -16.4 à -4.0 ppm. Ces espèces sont probablement le dimère et le monomère coordonné au THF, respectivement.

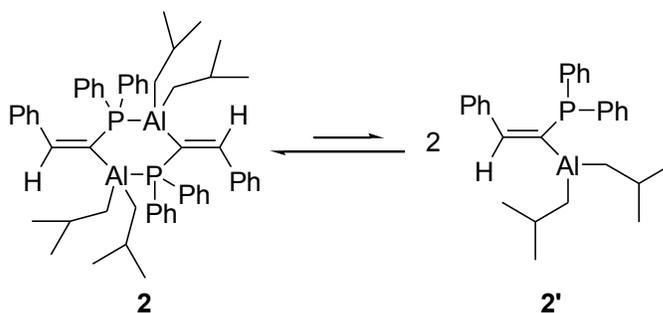


Schéma 27: Équilibre entre les formes fermées et ouvertes du ligand alcényle géminé

Cette propriété est très intéressante dans le cadre d'une coordination à un métal de transition, car la formation spontanée de **2'** en solution évite l'utilisation d'un acide ou d'une base de Lewis pour ouvrir le dimère, ce qui simplifie les conditions réactionnelles et donc l'analyse des résultats. Il serait sans doute possible, advenant l'isolation en quantité mesurable de ce produit, de faire la mesure de la constante d'équilibre de cette séparation.

Le comportement de la section aliphatique des spectres RMN ^1H de ce composé est relativement simple. Tout d'abord, on note qu'à très basse concentration on voit très peu de monomère sur le spectre, moins de 6 %. On observe pour le dimère le patron classique attendu des fragments isobutyles, avec sa paire de doublets intégrant chacun pour 6, le nonuplet intégrant pour 2 et le doublet intégrant pour 4. L'analyse est plus difficile lorsqu'on regarde la même région du spectre à concentration plus élevée, car on voit alors la superposition des signaux du monomère et du dimère. Bien que cela ne pose en théorie aucun problème, la multitude de pics résultants est très difficile à analyser.

Un problème majeur qui est venu complexifier l'analyse des résultats est le manque de reproductibilité de la synthèse. En effet, l'obtention des premiers cristaux de cette espèce ambiphile s'est faite après plusieurs tentatives de synthèse de ce produit, et la répétition des étapes effectuées n'a pas mené à la reproduction des résultats. Comme indiqué plus haut, il semblerait que l'utilisation d'un complexe de cuivre soit nécessaire pour que la réaction donne des résultats probants. Toutefois, l'utilisation de l'iodure ou du bromure de cuivre ont donné des résultats plutôt mitigés, avec une quantité très importante de précipité foncé dans le fond du mélange réactionnel. Si le test de la flamme indique que ce précipité contient du cuivre, la nature exacte de ce produit est inconnue. Étant donné la couleur, il semble plausible que le sel de cuivre réagisse avec DIBAL pour donner un produit de réduction insoluble.

Il semble nécessaire, pour qu'une réaction ait lieu, d'utiliser un bain sonore. Cela est probablement dû à la très faible solubilité du complexe de cuivre utilisé. Toute tentative de synthèse sans l'utilisation de cet appareil s'est avérée avoir un taux de conversion très faible, voire nul dans la plupart des cas. Le fait de chauffer la solution ne permet pas d'améliorer les choses. Au contraire, il semble même que de chauffer le mélange accélère la réaction de réduction qui semble avoir lieu dans les conditions réactionnelles.

Cette réaction semble plus rapide avec le bromure de cuivre qu'avec l'iodure de cuivre. Cela pourrait s'expliquer par la plus grande facilité qu'a l'aluminium à se lier avec le bromure qu'avec l'iodure. Ce n'est toutefois qu'une théorie, car le mécanisme d'action du DIBAL sur ce mélange est inconnu, et les produits de réaction le sont aussi. Toutefois, la faible quantité de produit récolté à la fin de la réaction semble indiquer que le dépôt contient une quantité importante de matières organiques.

Afin de pallier à ce problème, la réaction a été effectuée dans un bain de glace sous ondes soniques. Dans ces conditions, le précipité noir n'a pas été observé. Cependant, le produit obtenu après filtration s'est dégradé à température pièce pour donner le même composé noir et les spectres RMN du composé isolé ne correspondent pas au ligand **2**.

Chapitre 4 : Synthèse et étude des complexes de rhodium

Cette section se divise en deux parties. Dans un premier temps sont décrits les divers précurseurs de rhodium qui ont été synthétisés dans le but de les faire réagir avec les ligands ambiphiles précédemment décrits. On explique aussi les raisons qui ont justifié le choix de ces précurseurs. Dans un deuxième temps, on décrit les résultats des tentatives de coordination des ligands ambiphiles à ces précurseurs.

Synthèse des précurseurs

Dans la plupart des cas, les précurseurs de rhodium synthétisés l'ont été à partir du dimère $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, afin d'avoir le motif pentaméthylcyclopentadiényle désiré. Celui-ci a été fait à partir d'une réaction rapportée auparavant dans la littérature⁶⁰.

$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Ce composé a été préparé en utilisant une voie de synthèse déjà décrite dans la littérature⁶¹, en utilisant une solution dans l'éthanol. Dans ce cas, le solvant sert aussi de réducteur, et les sous-produits formés sont l'acétaldéhyde et l'acide chlorhydrique. Cette réaction est effectuée dans des conditions relativement douces, mais des précautions particulières doivent être prises lors du travail avec l'éthylène.

Les raisons qui justifient l'utilisation de ce composé (Figure 22) comme précurseur sont nombreuses. Tout d'abord, les ligands éthylènes sont réputés comme étant des groupements relativement labiles. Lorsque la substitution est effectuée, on relâche une molécule de gaz, ce qui empêche la réaction inverse d'avoir lieu. De plus, la synthèse de ce composé est simple et assez peu coûteuse, tout en fournissant de bons rendements. La purification du produit est aisée car ce précurseur se sublime. Cependant, la principale raison qui a mené à l'utilisation de ce précurseur est sa ressemblance avec le produit de terminaison de cycle catalytique calculé dans les études computationnelles (Figure 11). On est en effet à un substituant près de ce complexe, qu'il serait très intéressant d'isoler afin de pouvoir caractériser de façon concrète la nature de la liaison rhodium-aluminium.

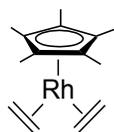


Figure 22: Précurseur de rhodium $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Il est par ailleurs intéressant de noter que ce produit est extrêmement facile à travailler. La sublimation permet de l'obtenir sous forme de cristaux faciles à peser et qui sont, qui plus est, stables à l'air. Enfin, le dernier avantage de ce composé est sa simplicité spectrale. Le spectre RMN proton ne comporte que deux types de pics, tous situés

dans la région des aliphatiques. Il est donc très facile de juger d'un seul coup d'œil de la pureté du produit. Par ailleurs, le déplacement chimique des protons situés sur le pentaméthylcyclopentadiényle est très sensible à la densité électronique sur le centre métallique, ce qui est très pratique pour voir les effets d'une substitution.

$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{TMS})_2$

Ce précurseur (Figure 23) est très similaire au précédent, la seule différence étant la substitution d'un hydrogène pour un groupement triméthylsilane sur chacun des éthylènes. Cette modification augmente la densité électronique présente à la base sur ces ligands, et donc leur capacité à donner des électrons au métal. Notre hypothèse est cependant que cette modification rend ces ligands plus labiles, tant pour des raisons électroniques que stériques. En effet, l'augmentation de la densité électronique sur les éthylènes vient défavoriser la rétroliaison du métal dans les orbitales antiliantes du ligand, ce qui affaiblit la liaison. De plus, la présence de groupements stériquement encombrés favorise la décooordination du ligand.

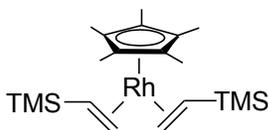


Figure 23: Précurseur de rhodium $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{TMS})_2$

Il y a cependant plusieurs désavantages à travailler avec ce composé. Tout d'abord, le vinyltriméthylsilane est un liquide plutôt qu'un gaz. Lors de sa décooordination, le produit reste donc en solution et peut effectuer la réaction inverse si la thermodynamique et la cinétique le permettent. Ensuite, ce précurseur est plus difficile à purifier que son analogue sans TMS. En effet, la purification de cette molécule a nécessité le passage sur une colonne d'alumine afin de pouvoir séparer le produit désiré des contaminants. Enfin, le rendement de cette synthèse est moins bon que celle où le ligand utilisé est l'éthylène, ce qui est problématique, car le rhodium est un métal relativement précieux.

$\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$

Mieux connu sous le nom de catalyseur de Wilkinson, ce composé est disponible commercialement à un coût raisonnable. Bien qu'il ne possède pas le motif pentaméthylcyclopentadiényle d'intérêt, ce composé présente d'énormes avantages. Premièrement, le fait qu'il soit disponible de façon commerciale limite les pertes de ce précieux métal qui pourraient se produire au cours des manipulations menant à la synthèse de ce précurseur. Ensuite, le comportement de cette espèce a été très étudié dans la littérature en raison des nombreuses réactions catalytiques dans lesquelles il est impliqué. Il est donc bien connu que cette espèce, dans un solvant organique peu polaire, libérera un ligand triphénylphosphine, ce qui ouvre un site de coordination pour un nouveau ligand.

Pour ce qui est de ses propriétés électroniques et stériques, ce composé se démarque également des autres précurseurs envisagés. Au niveau électronique, l'absence du ligand pentaméthylcyclopentadiényle signifie une moins grande densité électronique sur le métal, ce qui diminue sa tendance à donner dans une orbitale vide, par exemple en rétroliaison π ou en donation σ dans un acide de Lewis. Par contre, ce changement permet également au rhodium d'accommoder un plus grand nombre de ligands donneurs, car le chlorure ne donne qu'un seul électron plutôt que les cinq du Cp^* . Au niveau stérique, le chlorure est beaucoup moins volumineux que le ligand η^5 . Cette propriété, combinée à la dissociation spontanée d'une des triphénylphosphines, facilite grandement l'approche et la liaison d'une des molécules amphiphiles d'intérêt.

$[\text{ClRh}(\text{CO})_2]_2$

Également commercial, ce composé (Figure 24) se présente comme une alternative à l'utilisation du catalyseur de Wilkinson comme précurseur de rhodium. Bien qu'il ne possède pas la même propriété de dissociation d'un de ses ligands en solution, les ligands carbonyles sont reconnus dans la littérature comme étant de bons groupes partants. Même dans le cas des complexes où la rétroliaison dans les orbitales anti-liantes des carbonyles est extrêmement forte, la dissociation de ces derniers peut être facilitée par l'irradiation ultra-violette. Les ligands libres étant des gaz, ils sortent alors du milieu de façon spontanée, tout comme dans le cas des éthylènes. Le principal désavantage de ce ligand est sa forte toxicité, même à des concentrations relativement basses, qui rend nécessaire une excellente circulation d'air lors de son emploi. Dans le cas des réactions tests que nous effectuons, des quantités excédant 2 mg sont rarement utilisées; ce problème ne se pose donc pas.

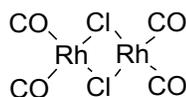


Figure 24: Précurseur de rhodium $[\text{ClRh}(\text{CO})_2]_2$

Au niveau électronique, ce précurseur est plus pauvre encore en électrons que le catalyseur de Wilkinson, les carbonyles absorbant une partie de la densité électronique du centre métallique. Il est donc attendu qu'un ligand neutre donneur puisse facilement substituer un des carbonyles, de façon à augmenter la charge partielle négative sur le métal et ainsi stabiliser le deuxième carbonyle. On s'attend également, dans ce cas, à ce que la deuxième substitution soit moins favorable, pour les mêmes raisons. Au point de vue stérique, on s'attend à ce que l'encombrement soit moindre dans ce cas que dans celui du catalyseur de Wilkinson en solution, car les carbonyles sont linéaires et peu encombrants.

Synthèse des complexes de molécules amphiphiles

Dans cette section est décrit le résultat des différentes tentatives effectuées pour faire réagir les molécules amphiphiles étudiées avec les différents précurseurs de rhodium décrits dans la section précédente. Bien que le

chapitre trois ne mentionne que deux nouvelles molécules ambiphiles étudiées, les tests ont en fait été effectués en utilisant trois ligands différents, le troisième étant le dimère rapporté par Karsch^{18b}. Puisque dans la plupart des cas les résultats sont peu probants, les différentes hypothèses expliquant l'absence de réactivité intéressante sont présentées.

Ligand phosphine-alane de Karsch

Il semble naturel d'étudier le comportement de cette molécule lors de son interaction avec le rhodium étant donné les résultats des calculs décrits dans le chapitre un. C'est d'ailleurs en se basant sur ces calculs que nous avons décidé de faire tout d'abord réagir ce ligand avec le précurseur de rhodium biséthylène. Nous espérons ainsi obtenir le composé de terminaison de cycle catalytique décrit dans l'introduction (Figure 11). Malheureusement, la mise en présence de ces deux composés l'un avec l'autre ne permet d'observer par RMN que la superposition des spectres de chacun de ces produits, suggérant une absence totale de réaction. L'ajout de THF à cette solution, dans le but d'ouvrir le dimère sous lequel se présente la phosphine-alane de Karsch, n'a eu d'influence que sur la partie du spectre correspondant à cette molécule, la changeant pour le spectre de l'adduit THF.

Puisqu'aucune réaction ne semblait se produire dans ces conditions, nous avons supposé que la force des liaisons rhodium-éthylène était trop grande par rapport à la liaison phosphine-rhodium qui serait créée par une réaction. Il est plausible que la forte densité électronique sur le métal induite par le fort caractère donneur du ligand pentaméthylcyclopentadiényle soit à l'origine d'un grand caractère de rétroliaison dans les orbitales antiliantes des ligands éthylènes. Ceux-ci obtiendraient alors plutôt un caractère de ligands éthanes- η^2 , qui sont beaucoup moins labiles étant donné deux liaisons formelles σ carbone-rhodium (Figure 25). Afin de favoriser la décooordination d'une de ces molécules, nous avons décidé de chauffer le mélange réactionnel, ce qui n'a toujours eu aucun effet notable.

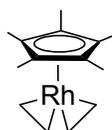


Figure 25: Forme limite du $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ présentant un maximum de rétroliaison (ligands éthanes- η^2)

Nous avons donc décidé d'utiliser plutôt l'analogue vinyltriméthylsilane de cette molécule, étant donnée la plus grande labilité de ces ligands. Bien qu'à température pièce aucune réaction ne se soit plus produite que dans le cas de la molécule biséthylène, l'exposition des composés dans le benzène- d_6 à une ampoule de 60 watts avec une goutte de THF a permis d'observer par RMN du phosphore au moins un nouveau produit, plus vraisemblablement de deux. On observe en effet sur le spectre deux séries de doublets entre 3 et 8 ppm, ainsi que du ligand résiduel vers -40 ppm. Ces doublets sont d'une intensité environ équivalente; il est difficile d'en juger de façon exacte étant donné le faible ratio signal sur bruit. Les constantes de couplage, qui sont de 189.6 et 200.9 Hz,

sont dans l'ordre de ce qu'on pourrait attendre d'un couplage phosphore-rhodium(I). La conversion de cette réaction est basse, estimée à environ 30 %, et il est donc difficile d'analyser les spectres. On peut voir sur le spectre proton la présence de vinyltriméthylsilane libre et l'apparition de quelques pics qui peuvent être attribués à une réaction. La solution contenant un mélange de produits, il a malheureusement été impossible d'attribuer chacun de ces nouveaux pics à une espèce en particulier. Notons que le chauffage prolongé de ce mélange réactionnel mène à la formation de nombreux produits de décomposition.

Il est fortement improbable que cette série de doublets provienne d'une seule et même molécule, les distances entre eux étant différentes au même titre que leurs constantes de couplage. Il est toutefois très difficile de se prononcer sur la nature exacte des espèces présentes. Notons que lorsque la réaction est effectuée en la chauffant plutôt qu'en l'exposant à la lumière visible, on observe les mêmes produits accompagnés d'une autre série de doublets en phosphore, apparaissant dans la même région du spectre. Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figure 26) est alors beaucoup plus complexe et très difficile à analyser. On note cependant que la conversion est meilleure dans ce cas.

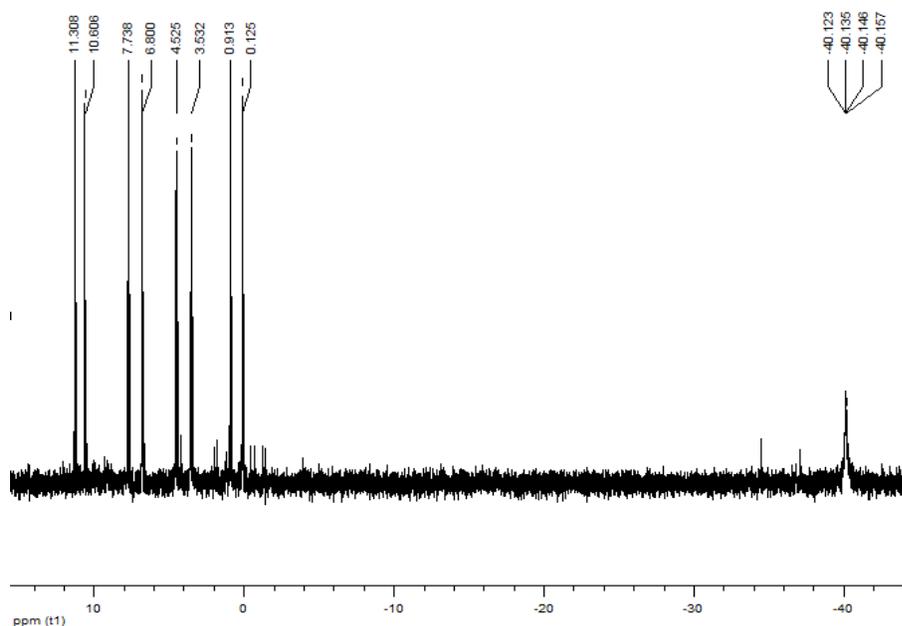


Figure 26: Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réaction entre le ligand de type géminé et $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{TMS})_2$ lors du chauffage

Ligand phosphine-alane 1

La réaction de cette molécule avec le précurseur de rhodium biséthylène donne un produit qui présente une coloration rouge intense. La couleur s'estompe cependant très rapidement pour donner un précipité jaune, insoluble dans le benzène ou le toluène. Malgré plusieurs tentatives, il nous a été impossible de recristalliser le produit ainsi obtenu. Compte tenu de la capacité du ligand à donner six électrons et de la limitation à quatre

imposée par le compte électronique du motif Cp*Rh, il est possible que le produit formé soit composé d'oligomères de rhodium, ce qui expliquerait la faible solubilité du produit. Sans aucune donnée spectrale, cette réaction n'est pas très intéressante.

Un essai qui a également été tenté avec cette molécule est de partir directement du précurseur pentaméthylcyclopentadiényle-dichlororhodium et de procéder à sa réduction avec un excès de zinc en présence de ce ligand. Nous espérons ainsi pousser la coordination du ligand en générant l'intermédiaire de rhodium très réactif lors de la réduction. Le résultat a été un solide jaune-orangé qui, selon les spectres RMN du proton, contient une grande quantité de THF, et ce malgré un séchage prolongé. Le reste du spectre est difficile à caractériser. On note sur le spectre phosphore la présence de deux doublets de doublets, l'un à 64.3 et l'autre à 41.7 ppm. Les constantes de couplages sont rigoureusement identiques, soit 29.6 et 169.7 Hz. Ce dernier couplage est très caractéristique de la liaison Rh-P. Malheureusement, on note aussi une grande variété d'autres produits, ce qui rend une analyse plus détaillée difficile.

Comme indiqué plus tôt, le motif Cp*Rh comporte déjà trop d'électrons pour penser y coordonner les trois phosphines présentes sur notre ligand ambiphile. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser le catalyseur de Wilkinson comme précurseur. Étant donné que les phosphines sur notre ligand **1** sont situées sur la même molécule, nous comptons sur l'effet de chélation intramoléculaire pour favoriser la réaction et minimiser la quantité de produits de réaction partielle. Lors de la mise en présence des composés l'un avec l'autre, aucun changement de coloration n'est observable. Cependant, on note une augmentation de la solubilité du complexe de rhodium. Le spectre obtenu est complexe, avec plusieurs espèces très différentes présentes en phosphore. Le faible ratio signal sur bruit des spectres nuit par ailleurs à une analyse détaillée.

Il nous est apparu complexe d'étudier un produit contenant un atome d'aluminium dans des conditions où de la triphénylphosphine libre est présente en solution. Nous avons donc choisi d'effectuer la même réaction sur un le précurseur de rhodium biscarbonyle. Dès l'ajout de la solution contenant notre ligand à celle contenant le rhodium, la solution est passée d'un jaune clair à un rouge brun très prononcé. Ce changement de couleur tend à faire croire à un changement de géométrie, passant d'une forme plan carrée à une géométrie non planaire. Le spectre RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de cette réaction est complexe; on voit le produit majoritaire qui se présente sous la forme d'un doublet à 43.4 ppm et deux autres paires de pics dans la même région. Il est intéressant de noter que cette région correspond à celle dans laquelle les phosphines du catalyseur de Wilkinson se trouvent.

Dans ces deux cas, connaissant la forte affinité de l'aluminium envers les chlorures, il serait peu surprenant de découvrir que l'aluminium a fait l'abstraction du chlorure sur le rhodium pour former un complexe zwitterionique (Figure 27). Coordonné par les trois phosphines, ce ligand deviendrait alors un analogue du cyclopentadiényle, au même titre que la molécule trispyrazolylborate. On aurait donc un analogue de la molécule rapporté par

Trofimenko⁶², qui a été identifiée par Graham⁶³ comme étant capable d'activer stœchiométriquement les alcanes saturés.

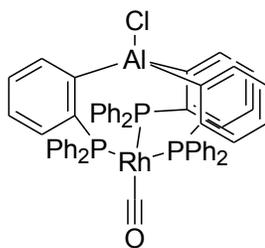


Figure 27: Structure proposée pour le produit de la réaction entre le précurseur biscarbonyle et le ligand *o*-aryle tridentate

Un tel complexe présenterait vraisemblablement une tendance fluxionnelle dans la liaison des phosphines au rhodium, un peu à la façon du catalyseur de Wilkinson. Dans ce cas, la phosphine ne serait cependant pas totalement libre, étant attachée au reste du complexe par l'aluminium. Cela pourrait expliquer en partie la complexité du spectre observé.

Une tentative a également été faite pour réduire le produit de cette dernière réaction en utilisant l'amalgame sodium-mercure. Cette réaction a causé la dégradation du produit en un solide noir insoluble dans tous les solvants essayés. Il est probable que ces conditions soient un peu trop fortes pour ce complexe, peut-être à cause de la faiblesse des liens aryle-aluminium.

Ligand phosphine-alane 2

Les tests effectués sur ce ligand sont malheureusement très peu nombreux, étant donné la grande difficulté que nous avons eue à reproduire sa synthèse. Il a cependant été possible d'effectuer quelques tests RMN sur la faible quantité que nous avons en notre possession. Le principal test à avoir été effectué est celui sur le précurseur de rhodium biséthylène. En chauffant celui-ci en présence du monomère adduit à une molécule de THF, il a été possible de voir l'apparition de nouveaux produits. On note en effet sur le spectre phosphore l'apparition de deux pics importants d'intensité relative un pour un, respectivement situés à -3.2 et 4.7 ppm. Il est impensable que ces pics soient des doublets, car ils sont séparés par plus de 1400 Hz.

Un doublet est cependant visible sur le même spectre à 23.8 ppm, présentant une constante de couplage de 154.7 Hz, ce qui est dans les environs de ce qui est attendu pour un couplage phosphore-rhodium d'ordre un. Ce produit n'est toutefois pas le produit majoritaire, ce qui rend l'analyse complexe. Puisqu'on note également une grande quantité de produit de départ résiduelle, le chauffage de la solution a été poursuivi. Cela a eu un important effet de dégradation, générant de nombreux produits secondaires qui n'ont fait que complexifier l'analyse.

Chapitre 5 : Conclusion et perspectives

Retour sur les objectifs

Lors du début de ce projet, nous avons fixé quatre objectifs, soit la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands ambiphiles, l'étude des propriétés de ces ligands, la synthèse de nouveaux complexes de rhodium comportant ces ligands ainsi que l'étude des propriétés structurales et chimiques de ces complexes. Il semble évident maintenant que les deux premiers objectifs ont été atteints avec la synthèse et l'étude des molécules phosphine-alane de type *o*-aryle et de type géminale. Néanmoins, le composé **1** a pu être entièrement caractérisé par RMN et par sa structure cristalline. La caractérisation du composé **2** est moins complète, car il manque le spectre RMN du carbone. Il est difficile de prendre ce spectre, car il nécessite une concentration élevée de produit, et à concentration élevée le composé se sépare selon l'équilibre présenté.

Il est très malheureux que la synthèse du composé géminale n'ait pas pu être reproduite malgré tous les essais effectués. Il semble évident que la présence du cuivre ait joué pour beaucoup dans la réussite de cette synthèse, mais les raisons qui ont mené à la séparation du cuivre résiduel et du composé désiré sont mystérieuses. L'isolation du cristal de ce composé montre cependant qu'il est possible d'isoler ce produit.

Il semble raisonnable de conclure que le troisième objectif n'a été qu'à moitié rempli; si des complexes de rhodium comportant des ligands ambiphiles ont été synthétisés, il n'existe pas de données spectrales permettant de déterminer leur structure de façon certaine. Bien que l'apparition de nouveaux pics sur les spectres semble suggérer la synthèse de nouveaux composés, des tests supplémentaires et l'obtention d'une structure cristallographique seraient nécessaires afin de pouvoir affirmer que cet objectif a été atteint.

De toute évidence, le quatrième objectif n'a pas pu être atteint. Il aurait fallu pouvoir caractériser de façon complète au moins un des complexes de rhodium synthétisés pour pouvoir étudier ses propriétés chimiques et structurales.

Les perspectives envisageables pour les résultats des objectifs qui ont été atteints sont cependant assez intéressantes. Bien sûr, dans le cas de la phosphine-alane de type géminale, les possibilités sont limitées par la difficulté à synthétiser le produit, mais les possibles modes d'interaction de ce ligand sont intéressants, car contrairement aux autres ligands de ce type rapporté par Uhl^{18a}, l'encombrement stérique autour des atomes est suffisamment faible pour permettre la coordination à un métal. Le ligand *o*-aryle tridentate, lui, est beaucoup plus simple à synthétiser, et possède lui aussi une chimie possiblement très intéressante. Il y a par ailleurs plusieurs choses à essayer avec ce ligand.

Perspectives pour le ligand o-aryle tridentate

Comme il a déjà été mentionné, la forte capacité de l'aluminium à abstraire un chlorure d'un métal fait de cette molécule un analogue au ligand trispyrazolylborate. Comme nous le savons, ce ligand a été utilisé à l'origine pour faire des métalloboratrane. Il serait donc logique de penser utiliser ce ligand dans une perspective similaire. La difficulté restant à résoudre est le procédé à utiliser pour arriver à cette fin : vaut-il mieux utiliser le ligand neutre sur un métal de transition comportant des ligands chlorures et espérer l'abstraction, ou serait-il préférable de plutôt synthétiser directement l'aluminate pour faire par la suite une transmétallation? Si l'on créait par exemple un analogue du ferrocène, on aurait donc les choix suivants :

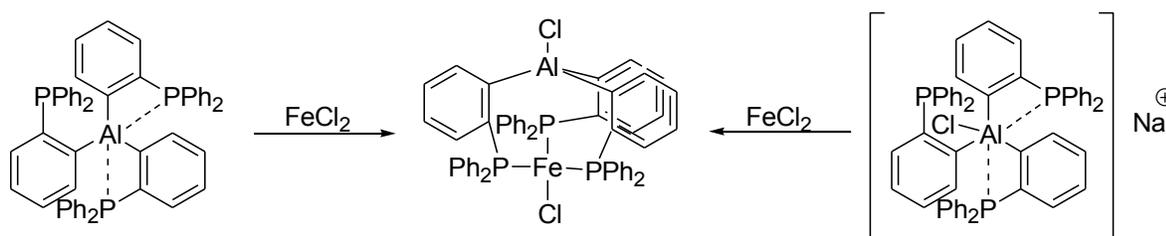


Schéma 28: Voies possibles pour générer un analogue du ferrocène

Ces réactions ne sont bien sûr qu'un exemple; on voit que l'encombrement stérique autour d'un tel complexe serait extrême et qu'on peut difficilement imaginer placer deux de ces ligands sur un même centre métallique. Un tel complexe est relativement intéressant en soi, mais le produit de sa réduction, qui donnerait un métal de degré d'oxydation zéro à proximité d'un acide de Lewis, serait plus intéressant encore. La difficulté restante serait de choisir un réducteur suffisamment puissant pour effectuer cette réduction, mais suffisamment doux pour préserver l'intégrité structurale du ligand.

Par rapport au complexe de rhodium-carbonyle qui est présenté comme étant le résultat probable de la réaction entre notre ligand et le précurseur $[ClRh(CO)_2]_2$, il serait théoriquement possible de faire la même chose pour pouvoir observer la liaison rhodium-aluminium. Il faudrait seulement trouver un réducteur approprié. Une autre réaction possible serait simplement d'abstraire le chlorure avec un sel d'argent et de balancer la charge avec un ion non coordonnant, le perfluoroarylborate par exemple (Schéma 29). Cela permettrait de conserver la charge sur le rhodium tout en libérant le site acide de Lewis sur l'aluminium, ce qui pourrait forcer l'interaction entre le rhodium et l'aluminium. La principale difficulté est de choisir le contre ion approprié, qui aurait le moins d'interactions possibles avec l'aluminium et qui serait stable dans les conditions d'utilisation, ce qui dans ce cas signifie probablement l'ion ayant le moins d'interactions possibles avec l'aluminium.

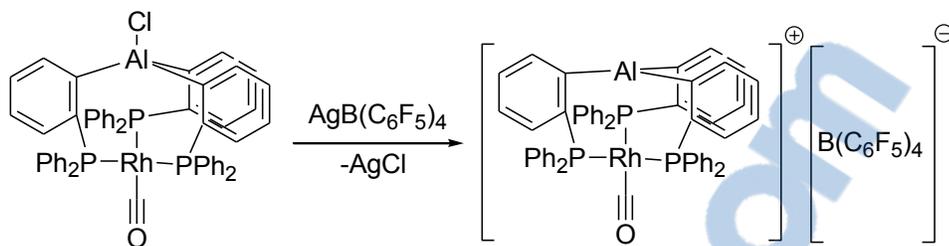


Schéma 29: Exemple d'abstraction du chlorure par un sel d'argent sur le complexe proposé

Perspectives pour le ligand géminé

Le ligand rapporté dans ce document présente un intérêt en soi comme étant le ligand de ce type le moins encombré rapporté jusqu'à présent. Cependant, afin de pouvoir étudier et utiliser ce ligand, il faut trouver un moyen reproductible de le synthétiser. L'obtention de ce composé semble indiquer que la complexation de la phénylacétylène diphénylphosphine au cuivre peut agir dans certaines conditions comme groupement protecteur permettant d'effectuer cette réaction. Il ne resterait qu'à trouver les conditions optimales pour isoler ce composé.

Une autre alternative serait de générer ce ligand *in situ* sur le rhodium. Il a été possible, suite à des manipulations infructueuses, d'isoler le cristal d'un composé de rhodium dans lequel quatre molécules de phénylacétylène diphénylphosphines étaient coordonnées à un centre de rhodium. Bien que ce composé soit peu intéressant en soi, il met en évidence la forte capacité de ces phosphines à se coordonner au rhodium. On pourrait donc imaginer utiliser un précurseur de rhodium biscarbonyle, substituer ces carbonyles par les phosphines et procéder ensuite à l'hydroaluminium (Schéma 30).

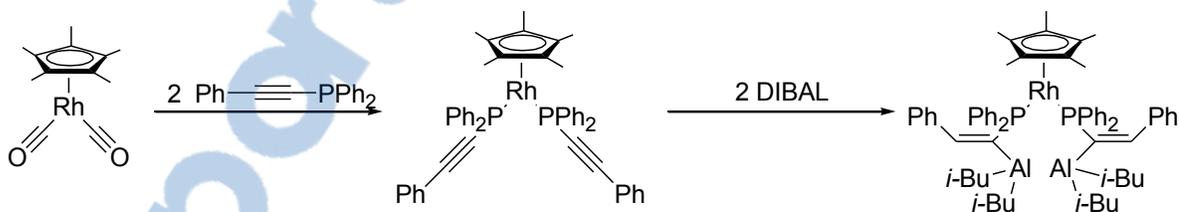


Schéma 30: Proposition d'une voie alternative pour la synthèse d'un complexe de rhodium comportant un ligand de type géminé

On pourrait même imaginer par la suite déplacer ce rhodium avec un ligand très fortement coordonnant pour récupérer le ligand seul, afin de pouvoir faire les études sur ces propriétés d'échange dynamique entre la forme dimérique et la forme monomérique. Cela n'est cependant pas la façon la plus économique de procéder, cette synthèse étant stœchiométrique en rhodium. Pour les études dynamiques, il vaudrait donc mieux passer par le cuivre, qui est bien meilleur marché.

Autres types de ligands

Bien que les ligands présentés dans ces travaux présentent un grand intérêt, d'autres types de ligands rapportés dans la littérature se présentent comme des candidats intéressants à étudier. Un de ces exemples est la molécule phosphine-borane espacée par un atome d'oxygène rapportée par Synotadski⁶⁴. Ces molécules seraient intéressantes à étudier en soi, car l'atome d'oxygène forme un lien très fort avec l'atome de bore, en plus de modifier considérablement les propriétés électroniques de l'acide et de la base de Lewis. Par contre, peut-être encore plus intéressant serait d'arriver à synthétiser un analogue des molécules synthétisées par Synotadski avec un aluminium à la place du bore, ce qui n'a jamais été rapporté (Figure 28).



Figure 28: Molécule amphiphile rapportée par Synotadski⁶⁴ et son analogue phosphine-alane proposé

La synthèse d'une telle molécule représente toutefois en soi un défi synthétique colossale, car l'aluminium a une grande affinité à la fois pour l'oxygène et pour le phosphore. Il ne serait donc pas surprenant de voir cette espèce former des agrégats difficiles à caractériser. Des tests ont été faits pour vérifier la possibilité d'une telle synthèse, mais les travaux sont trop préliminaires pour pouvoir conclure quoi que ce soit.

Conclusion

Bien que ce soit la façon classique de terminer, je ne crois pas qu'on puisse parler de conclusions dans le cas de ce projet. Toutes les découvertes et tous les résultats ne font qu'ouvrir de nouvelles voies de réaction qu'il faudrait tester et donner de nouvelles idées pour l'application de cette chimie fondamentale. Il semble évident que cette chimie est riche et variée, bien que la difficulté causée par la grande réactivité de l'aluminium pose un défi de taille à son étude.

La synthèse de complexes de rhodium pouvant faire l'activation de liaisons C-H pose par ailleurs un défi supplémentaire à cette chimie, car il est toujours possible que la molécule cible soit bel et bien formée lors de la réaction, mais que cette dernière réagisse avec le solvant pour former un produit d'activation instable qui subira par la suite une décomposition. Il est donc très difficile de mélanger ces deux chimies complexes.

Malgré toutes ces difficultés, ces travaux se sont présentés comme extrêmement intéressants, si tant est qu'on aime les défis. Il reste encore beaucoup à faire avant de penser pouvoir affirmer que l'on maîtrise la chimie de l'aluminium. Je crois cependant que cette réactivité riche vaut la peine d'être pleinement étudiée, non seulement pour des raisons évidentes d'intérêt fondamental, mais également et surtout pour le potentiel qu'elle présente. Le contrôle d'une réactivité aussi importante présente un intérêt certain pour la chimie.

En lieu et place de conclusion, je crois donc préférable de parler d'ouverture. J'ai bon espoir que les travaux effectués au cours de ma maîtrise débouchent sur d'autres résultats, que ce soit dans le cadre de ce projet ou dans le cadre d'un autre.

Chapitre 6 : Partie expérimentale

Général

À moins d'indications contraires, toutes les manipulations décrites dans cette section ont été effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant une boîte à gants ou une ligne de Schlenk, telles que décrites au chapitre 2 : *Méthode expérimentale*. Les réactions à l'échelle RMN ont été faites dans des tubes de type J-Young, et les réactions à plus grande échelle ont été effectuées dans de la verrerie de type Schlenk préalablement séchée à la flamme. Tous les solvants ont été séchés sur sodium-benzophénone et distillés sous atmosphère d'azote ultra-haute pureté. Le benzène- d_6 et le toluène- d_8 ont été séchés sur un amalgame sodium-potassium (NaK) avant d'être purifiés à l'aide d'une distillation par transfert de vapeur. Le dioxyde de carbone a été acheté chez Praxair, grade «Bone dry», et utilisé comme tel. Les précurseurs de rhodium $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ⁶⁵, $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ⁶¹ et $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{TMS})_2$ ⁶⁶ ont été préparés selon des méthodes rapportées dans la littérature. Le catalyseur de Wilkinson et le trichlorure de rhodium ont été achetés de la compagnie Sigma-Aldrich et utilisés comme tels. Le précurseur $[\text{ClRh}(\text{CO})_2]_2$ a été acheté chez Strem Chemicals et utilisé sans purification préalable.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Agilent Technologies à 500 MHz (^1H), 125.758 MHz (^{13}C), 202.456 MHz (^{31}P) ou sur un spectromètre RMN Varian Inova AS400, à 400 MHz (^1H), 100.580 MHz (^{13}C) et 161.923 MHz (^{31}P). Le signal résiduel des solvants deutérés utilisés sert de référence pour le déplacement chimique des espèces étudiées. Les expériences de RMN à température variable ont été faites en mesurant la température à l'aide d'un thermocouple situé à l'intérieur de la sonde, lequel avait auparavant été calibré avec du méthanol. La multiplicité est rapportée sous forme de singulet (s), singulet large (br s), doublet (d), triplet (t), nonuplet (n), multiplet (m) ou multiplet large (br m). Les déplacements chimiques sont rapportés en ppm et les constantes de couplage sont rapportées en Hz. Les expériences gHSQC, gHMQC, NOESY 2D, COSY et $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ appropriées ont été effectuées afin d'assigner correctement les signaux.

Les données cristallographiques ont été obtenues en montant les monocristaux des espèces correspondantes sur une boucle cryogénique à l'aide de Paratone-N. Les données de diffraction ont été collectées sur un appareil Bruker SMART APEX II muni d'un détecteur CCD avec une radiation $\text{MoK}\alpha$ isolée à l'aide d'un monochromateur au graphite. L'acquisition des données s'est faite à l'aide de scans de ω et φ comptés pour un total de 20 secondes par acquisition. La matrice d'orientation correspondant aux données disponibles en annexe a été obtenue en utilisant la méthode des moindres carrés. Le programme utilisé pour trouver les paramètres de maille pour la collecte des données est APEX 2⁶⁷. Les données ont été intégrées et réduites en utilisant le logiciel SAINT⁶⁸ et la correction de l'absorption multi-scan a été effectuée en utilisant SADABS. Les structures ont été résolues par la méthode directe en utilisant SHELXS-97 et raffinées en utilisant la suite SHELXTL6.14⁶⁹. Tous les atomes, hormis les hydrogènes, ont été raffinés de façon anisotropique. Les atomes ont été placés à leur position

idéale et cette position a été raffinée en «riding mode». Dans le cas de **1**, une molécule de toluène hautement désordonnée a été retirée de la structure en utilisant la routine SQUEEZE de Platon.

Préparation et caractérisation des ligands

$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2))_3$ (**1**)

Du 2-(diphénylphosphino)phényllithium diéthylétherate (1.035 g, 3.00 mmol) a été placé dans un tube Schlenk avec 134 mg de AlCl_3 (134 mg, 1.00 mmol). Le toluène (c.a. 20 mL) a par la suite été ajouté directement sur les réactifs solides, action accompagnée par une soudaine augmentation de la température, indiquant une réaction exothermique. Le mélange a par la suite été chauffé pendant 12h à 50 °C. Les matières insolubles ont été retirées via filtration sur canule et le filtrat a été concentré *in vacuo*, donnant 640 mg du produit sous la forme d'un solide incolore (76 % de rendement). Le produit a pu être davantage purifié en le dissolvant dans le toluène, filtrant et laissant à -40 °C pendant 3 jours, à la suite de quoi le produit a précipité sous forme de cristaux incolores de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X. (330 mg, 39 % de rendement).

RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6): δ 8.11 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 7.36–7.51 (br m, 1H), 7.30–7.33 (m, 3H), 7.26 (m, 12H), 7.17–7.18 (m, 2H), 7.06–7.09 (m, 3H), 6.88–6.95 (m, 18H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, benzène- d_6): 144.6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.4$ Hz), 144.6 (dd, $^2J_{\text{P-C}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{P-C}} = 1.0$ Hz), 144.6 (s), 138.9 (ddd, $^2J_{\text{P-C}} = 21.6$ Hz, $^2J_{\text{P-C}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{P-C}} = 2.4$ Hz), 136.7 (s), 134.2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 19.6$ Hz), 133.6 (dd, $^2J_{\text{P-C}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{P-C}} = 5.2$ Hz), 132.0 (s), 129.3 (s), 128.9 (s), 128.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 6.7$ Hz), 128.7 (br s, largeur 8.5 Hz), 128.6 (s), 128.5 (dd, $^3J_{\text{P-C}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{P-C}} = 2.4$ Hz), 128.4 (br s, largeur 6.6 Hz). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (203 MHz, benzène- d_6): δ -1.5 (s).

$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-PPh}_2))_3(\text{CO}_2)$ (**1-CO₂**)

Une solution de la molécule amphiphile *o*-aryle tripodale dans le benzène- d_6 (2.8 mg dans ca. 0.6 mL, 5.7 mmol/L) a été placée dans un tube RMN de type *J-Young*. Ce tube a été gelé dans l'azote liquide sur la ligne de Schlenk et été placé sous vide pendant 30 minutes. Une atmosphère de CO_2 a alors été laissée emplir le tube pendant 5 à 10 secondes, puis le tube a été refermé. Le bain d'azote liquide a alors été graduellement retiré pour laisser la solution fondre lentement. Le rendement, calculé par intégration RMN, est de 96 %.

RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6): δ 8.48 (br s, 1H), 8.01 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 7.41–7.32 (m, 12H), 7.26 (br s, 1H), 7.11–6.92 (m, 18H), 6.90–6.85 (m, 2H), 6.80–6.62 (m, 6H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, benzène- d_6): δ 145.3 (s), 141.7 (dt, $^2J_{\text{P-C}} = 19.7$ Hz, $^3J_{\text{P-C}} = 7.7$ Hz), 140.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 13.1$ Hz), 139.9 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 12.2$ Hz), 139.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 25.9$ Hz), 134.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 9.9$ Hz), 134.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 17.5$ Hz), 133.8 (s), 133.7 (s), 133.6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.7$ Hz), 132.6 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 13.3$ Hz), 131.1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.8$ Hz), 129.4 (s), 127.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11.0$ Hz), 127.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 12.6$ Hz), 120.9 ($^1J_{\text{P-C}} = 78$ Hz). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (203 MHz, benzène- d_6): -5.1 (d, 2P, $^6J_{\text{P-P}} = 3.2$ Hz); -6.2 (t, 1P, $^6J_{\text{P-P}} = 3.2$ Hz).

PhHC=C(PPh₂)(Al(*i*-Bu)₂) (2)

Le complexe d'iodure de cuivre de phénylacétylènediphénylphosphine (100 mg, 95 µmol) a été placé en suspension dans l'hexane (ca 20 mL) en utilisant un bain sonore pendant 5 minutes. À cette suspension a été ajoutée la solution de DIBAL 1.0 M dans l'heptane (0.35 mL, 0.35 mmol, 3.7 éq.). La solution a ensuite été agitée pendant 18 heures pour donner une solution jaune. Le solvant a été retiré *in vacuo* pour donner une huile jaune épaisse. Cette huile a été mise en solution dans le benzène puis chauffée à 60 °C pendant 3 jours. Le benzène a été retiré *in vacuo*, puis le produit a été dissout dans l'hexane avant d'être placé à -5 °C pendant une semaine, à la suite de quoi le produit a cristallisé. Le rendement n'a pas pu être calculé en raison de la quantité trop faible de produit récolté.

RMN ¹H (500 MHz, benzène-d₆) : δ 8.50 (d, 1H, ³J_{P-H} = 50.7 Hz), 7.47-7.44 (m, 4H), 6.95-6.93 (m, 6H), 6.85 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 6.66 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz), 6.57 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz), 2.05 (n, 2H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.20 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 1.12 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 0.47-0.45 (m, 4H). RMN ³¹P {¹H} (202 MHz, benzène-d₆) : δ -16.5 (s).

Synthèse des complexes de rhodium

Réaction entre le ligand de Karsch et le Cp*Rh(C₂H₄)₂

Dans un tube RMN de type *J-Young* a été placée une solution dans le toluène-d₈ (ca 0.7 mL) contenant le Cp*Rh(C₂H₄)₂ (2 mg, 7 µmol) et le dimère de Karsch (0.5 mg, 0.35 µmol, 0.25 éq.). Cette solution a été chauffée à 70 °C pendant 18 heures. Le spectre RMN présente une superposition des spectres des produits de départ. Conversion nulle.

Réaction entre le ligand de Karsch et le Cp*Rh(C₂H₃TMS)₂

Une solution dans le benzène-d₆ (ca 0.7 mL) contenant le Cp*Rh(C₂H₃TMS)₂ (13 mg, 30 µmol) et le dimère de Karsch (4 mg, 15 µmol, 0.5 éq.) a été placée dans un tube RMN de type *J-Young*. À la solution orange résultante est ajoutée une goutte de THF, puis la solution est exposée à la lumière d'une ampoule 60W pendant 18h, à la suite de quoi la solution est analysée par spectre RMN. Conversion par RMN du phosphore : 31 %.

RMN ¹H (500 MHz, benzène-d₆) δ 2.01 (s), 1.89 (s), 1.57 (s), 1.50 (s), 0.40 (d, J = 7.5 Hz), 0.05 (s), -0.41 (s), -0.46 (s). RMN ³¹P (202 MHz, benzène-d₆) δ 7.3 (d, ¹J_{P-Rh} = 189.6 Hz), 4.0 (d, ¹J_{P-Rh} = 200.9 Hz).

Réaction entre le ligand 1 et le [Cp*RhCl₂]₂

Dans un petit schlenk, mélanger le [Cp*RhCl₂]₂ (11 mg, 16 µmol) et la poudre de zinc (20 mg, 172 µmol, 11 éq.). Dans un deuxième schlenk, préparer une solution de ligand *o*-aryle tridentate dans ca 5 mL de THF (13 mg, 16 µmol, 1 éq.). Ajouter la solution au schlenk contenant les solides et laisser agiter 18h. La solution passe du rouge à

l'orangé au cours de cette période. La solution résultante est filtrée sur canule et le liquide est évaporé pour donner un solide jaune.

Réaction entre le ligand **1** et le catalyseur de Wilkinson

Le catalyseur de Wilkinson (5 mg, 5.4 μmol) a été mis en solution dans un vial de toluène (ca 1 mL). À cette solution a été ajouté le ligand ambiphile (4.4 mg, 5.4 μmol , 1 éq.). La solution a par la suite été laissée reposée à 0 °C pendant 18 h. La solution est par la suite insérée dans un tube RMN de type *J-Young*, puis le solvant est évaporé *in vacuo*. L'huile jaune résultante est passée en solution dans le benzène- d_6 pour analyses RMN.

Réaction entre le ligand **1** et le $[\text{CIRh}(\text{CO})_2]_2$

Une solution contenant 5.7 μmol de ligand a été fraîchement préparée en faisant réagir le lithien diéthérate de la phosphine ortho-bromée (5.8 mg, 17.0 μmol) avec le trichlorure d'aluminium (1.2 mg, 9.0 μmol , 0.53 éq.) dans le benzène- d_6 pendant 1h, à la suite de quoi la conversion en ligand est complète par RMN. La solution est alors filtrée et ajoutée à une solution contenant le $[\text{CIRh}(\text{CO})_2]_2$ (1.9 mg, 4.9 μmol , 0.86 éq.). La coloration passe rapidement du jaune au rouge. La réaction est analysée par RMN.

Réaction entre le ligand **2** et le $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Dans un tube RMN de type *J-Young* est placé le $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (4 mg, 14 μmol) en solution dans le benzène- d_6 . Le ligand **2** est ajouté à cette solution (6 mg, 7 μmol , 0.5 éq.) avec une goutte de THF. Le tube est alors chauffé à 70 °C pendant 72 h. La réaction est observée par RMN.

Bibliographie

1. Pauling, L., *The nature of chemical bond*. Cornwell university press: 1960; 644 pages.
2. (a) Baudry, D.; Ephritikine, M.; Felkin, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1243-1244; (b) Baudry, D.; Ephritikine, M.; Felkin, H.; Holmes-Smith, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 788; (c) Crabtree, R. H.; Mihelcic, J. M.; Mellea, M. F.; Quirk, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 107-113; (d) Crabtree, R. H.; Mihelcic, J. M.; Quirk, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738-7739; (e) Crabtree, R. H.; Parnell, C. P.; Uriarte, R. J., *Organometallics* **1987**, *7*, 696-699; (f) Xu, W.-w.; Rosini, G. P.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S.; Gupta, M.; Jensen, C. M.; Kaska, W. C., *Chem. Commun.* **1997**, 2273-2274; (g) Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840-841; (h) Liu, F.; Goldman, A. S., *Chem. Commun.* **1999**, 655-656.
3. Burk, M. J.; Crabtree, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8025-8032.
4. Liu, F.; Pak, E. B.; Singh, B.; Jensen, C. M.; Goldman, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086-4087.
5. U.S. Energy Information Administration: Natural Gas Gross Withdrawals and Production. <http://www.eia.gov> (consultée le 9 janvier 2014).
6. Olah, G. A.; Goeppert, A.; Prakash, G. K. S., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. éd. 2; Wiley-VCH: Weinheim, Allemagne, 2009; 334 pages.
7. Janowicz, A. H.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352-354.
8. Hoyano, J. K.; Graham, W. A. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723-3725.
9. Jones, W. D.; Feher, F. J., *Organometallics* **1983**, *2*, 563-565.
10. Sakakura, T.; Tanaka, M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 758-759.
11. Periana, R. A.; Taube, D. J.; Gamble, S.; Taube, H.; Satoh, T.; Fujii, H., *Science* **1998**, *280*, 560-564.
12. Shilov, A. E., *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*. éd. 1; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, Holland, 1984; 203 pages.
13. Mironov, O. A.; Bischof, S. M.; Konnick, M. M.; Hashiguchi, B. G.; Ziatdinov, V. R.; Goddard, W. A.; Ahlquist, M.; Periana, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14644-14658.
14. Chen, H.; Schlecht, S.; Semple, T. C.; Hartwig, J. F., *Science* **2000**, *287*, 1995-1997.
15. (a) Brown, H. C., *Organic Synthesis via Boranes*. éd. Wiley: New York, U.S.A., 1975; 283 pages; (b) Pelter, A.; Smith, K.; Brown, H. C., *Borane Reagents*. éd. Academic Press: New York, U.S.A., 1988; 503 pages.
16. Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A., *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1405-1408.
17. (a) Thomas, J. C.; Peters, J. C.; Polyhedron 2004, 2901., *Polyhedron* **2004**, *23*, 2901-2913; (b) Dureen, M. A.; Stephan, D. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396-8397; (c) Rathke, J.; Schaeffer, R., *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1150-1151.
18. (a) Appelt, C.; Westenberg, H.; Bertini, F.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K.; Uhl, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925-3928; (b) Karsch, H. H.; Applet, A.; Köhler, F. H.; Müller, G., *Organometallics* **1985**, *4*, 231-238; (c) Labinger, J. A.; Miller, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6856-6858.
19. (a) Winkelhaus, D.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitze, N. W., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9143-9150; (b) Sircoglou, M.; Mercy, M.; Saffon, N.; Coppel, Y.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3454-3457.
20. Bouhadir, G.; Amgoune, A.; Bourissou, D., *Adv. Organomet. Chem.* **2010**, *58*, 1-107.
21. Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W., *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
22. Mömming, C. M.; Frömel, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280-12289.
23. (a) Stephan, D. W.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76; (b) Sajid, M.; Stute, A.; Cardenas, A. J. P.; Culotta, B. J.; Hepperle, J. A. M.; Warren, T. H.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Studer, A.; Daniliuc, C. G.; Fröhlich, R.; Petersen, J. L.; Kehr, G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10156-10168.
24. Mömming, C. M.; Otten, E.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646.
25. Boudreau, J.; Courtemanche, M.-A.; Fontaine, F.-G., *Chem. Commun.* **2011**, 11131-11133.
26. Courtemanche, M.-A.; Légaré, M.-A.; Maron, L.; Fontaine, F. r.-G., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326-9329.

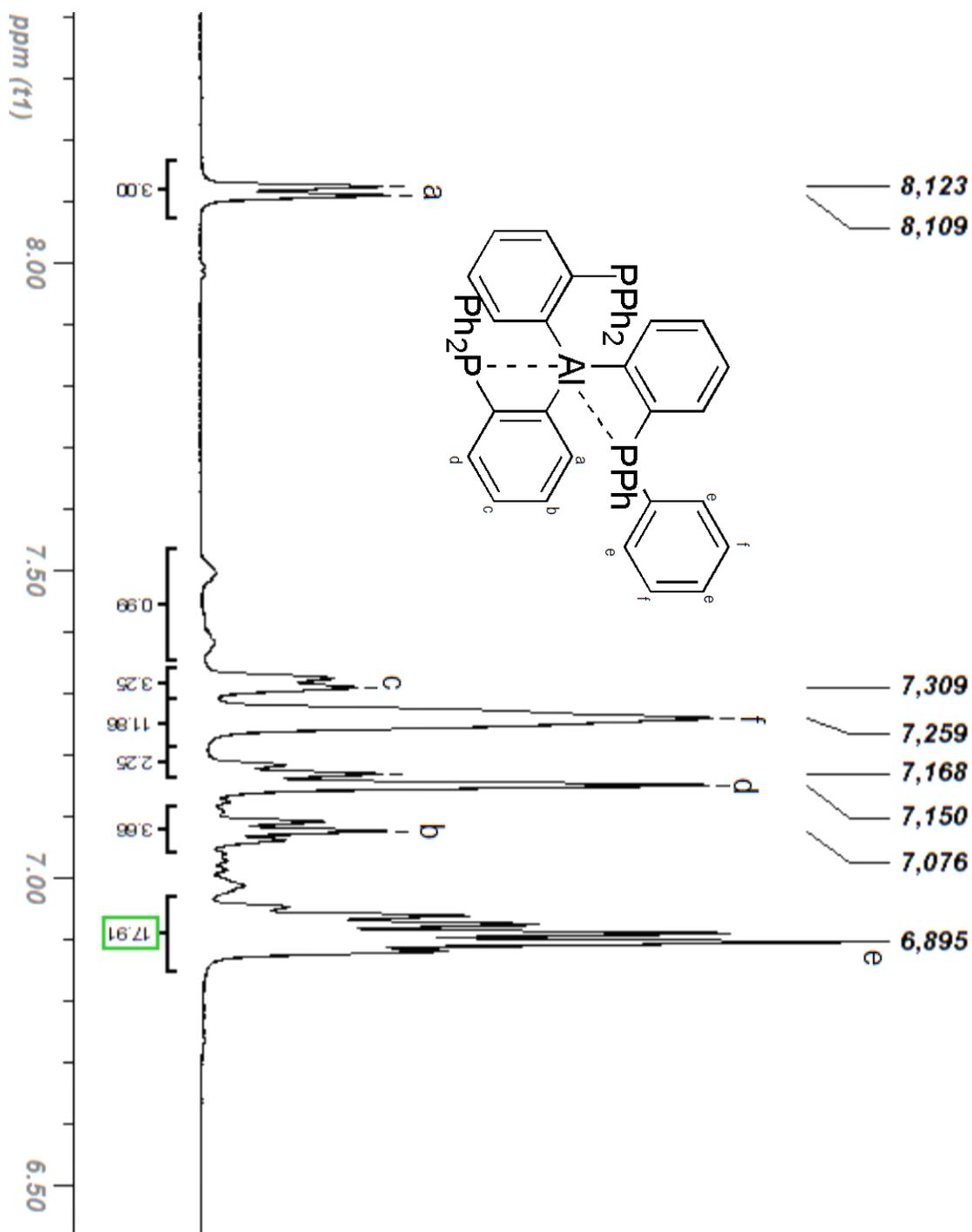
27. (a) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873; (b) Park, S.; Bézier, D.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*; (c) Shintani, R.; Nozaki, K., *Organometallics* **2013**, *32*, 2459-2462; (d) Zhang, L.; Cheng, J.; Hou, Z., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782-4784.
28. Boerner, A.; Ward, J.; Kortus, K.; Kagan, H., *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2219-2228.
29. Fields, L. B.; Jacobsen, E. N., *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2229-2240.
30. Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Apperley, D. C.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D., *Chem. Asian. J.* **2009**, *4*, 428-435.
31. Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Miqueu, K.; Ladeira, S.; Saffon, N.; Maron, L.; Bouhadir, G.; Bourissou, D., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3983-3990.
32. Braunschweig, H.; Dirk, R.; Ganter, B., *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 257-266.
33. Emslie, D. J. H.; Harrington, L. E.; Jenkins, H. A.; Robertson, C. M.; Britten, J. F., *Organometallics* **2008**, *27*, 5317-5325.
34. (a) Miller, A. J. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *11874*; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11874-11875; (b) Miller, A. J. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3301-3303.
35. Fontaine, F.-G.; Zargarian, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786-8794.
36. (a) Fontaine, F.-G.; Zargarian, D., *Organometallics* **2002**, *21*, 401-408; (b) Fontaine, F.-G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D., *Chem. Commun.* **1998**, 1253-1254.
37. Klimpel, M. G.; Eppinger, J.; Sirsch, P.; Scherer, W.; Anwander, R., *Organometallics* **2002**, *21*, 4021-4023.
38. Thibault, M.-H.; Boudreau, J.; Mathiotte, S.; Drouin, F.; Sigouin, O.; Michaud, A.; Fontaine, F.-G., *Organometallics* **2007**, *26*, 3807-3815.
39. Sircoglou, M.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bourissou, D., *Organometallics* **2008**, *27*, 1675-1678.
40. Fischbach, A.; Bazinet, P. R.; Waterman, R.; Tilley, T. D., *Organometallics* **2008**, *27*, 1135-1139.
41. Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Westcott, S. A.; Marder, T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8777-8784.
42. Emslie, D. J. H.; Blackwell, J. M.; Britten, J. F.; Harrington, L. E., *Organometallics* **2006**, *25*, 2412-2414.
43. Pierpont, C. G.; Mazza, M. C., *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1891-1895.
44. Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127-148.
45. Hill, A. F.; Owen, G. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759-2761.
46. (a) Crossley, I. R.; Foreman, M. R. S.-J.; Hill, A. F.; Owen, G. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Willis, A. C., *Organometallics* **2008**, *27*, 381-386; (b) Crossley, I. R.; Foreman, M. R. S.-J.; Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Chem. Commun.* **2005**, 221-223; (c) Crossley, I. R.; Hill, A. F., *Organometallics* **2004**, *23*, 5656-5658; (d) Crossley, I. R.; Hill, A. F., *Dalton Trans.* **2008**, 201-203; (e) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Humphrey, E. R.; Willis, A. C., *Organometallics* **2005**, *24*, 4083-4086; (f) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C., *Organometallics* **2008**, *27*, 312-315; (g) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C., *Organometallics* **2010**, *29*, 326-336; (h) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C., *Organometallics* **2007**, *26*, 3891-3895; (i) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C., *Organometallics* **2005**, *24*, 4889-4892; (j) Crossley, I. R.; Hill, A. F.; Willis, A. C., *Organometallics* **2005**, *24*, 1062-1064; (k) Foreman, M. R. S. J.; Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Organometallics* **2004**, *23*, 913-916.
47. Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056-12057.
48. (a) James, B. R., *Homogeneous Hydrogenation*. éd. John Wiley & Sons: New York, 1973; 525 pages; (b) Northcutt, T. O.; Wick, D. D.; Vetter, A. J.; Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7257-7270; (c) Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5227-5228.
49. Boudreau, J. Synthèse et réactivité d'un complexe de rhodium (III) possédant un ligand ambiphile phosphine-alane. Thèse de doctorat, université Laval, 2011, 253 pages.
50. Courtemanche, M.-A.; Larouche, J.; Légaré, M.-A.; Bi, W.; Maron, L.; Fontaine, F.-G., *Organometallics* **2013**, *32*, 6804-6811.
51. Harder, S.; Brandsma, L.; Kanters, J. A.; Duisenberg, A.; Lenthe, J. H. v., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 143-154.
52. Stone, F. G. A., *Chem. Rev.* **1957**, *58*, 101-129.
53. Cottrell, T. L., *The strengths of chemical bonds*. éd. 2; Butterworth: London, U.K., 1958; 317 pages.
54. Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
55. Müller, G.; Lachmann, J.; Rufinska, A., *Organometallics* **1992**, *11*, 2970-2972.

56. Yang, X.; Matsuo, D.; Suzuma, Y.; Fang, J.-K.; Xu, F.; Orita, A.; Otera, J.; Kajiyama, S.; Koumura, N.; Hara, K., *Synlett* **2011**, 16, 2402-2406.
57. King, R. B.; Efraty, A., *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 319-323.
58. Uhl, W.; Appelt, C.; Backs, J.; Westenberg, H.; Wollschläger, A.; Tannert, J., *Organometallics* **2014**, 33, 1212-1217.
59. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B., dans *Organic Chemistry*, 9e éd.; John Wiley & Sons, Éd. Hoboken, 2006; p 158.
60. Lyatifov, I. R.; Dzhafarov, G. M.; Kurbanov, T. K., *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, 59, 1606-1608.
61. Moseley, K.; Kang, J. W.; Maitlis, P. M., *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2875-2883.
62. Trofimenko, S., *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1372-1376.
63. Ghosh, C. K.; Graham, W. A. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4726-4727.
64. Köster, R.; Tsay, Y.-H.; Synotadzki, L., *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1117-1123.
65. Booth, B. L.; Haszeldine, R. N.; Hill, M., *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1299-1303.
66. Lenges, C. P.; White, P. S.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4385-4396.
67. Sheldrick, G. M. *APEX 2*, University of Göttingen: Germany, **1996**.
68. Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
69. Spek, A. L., *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148-155.

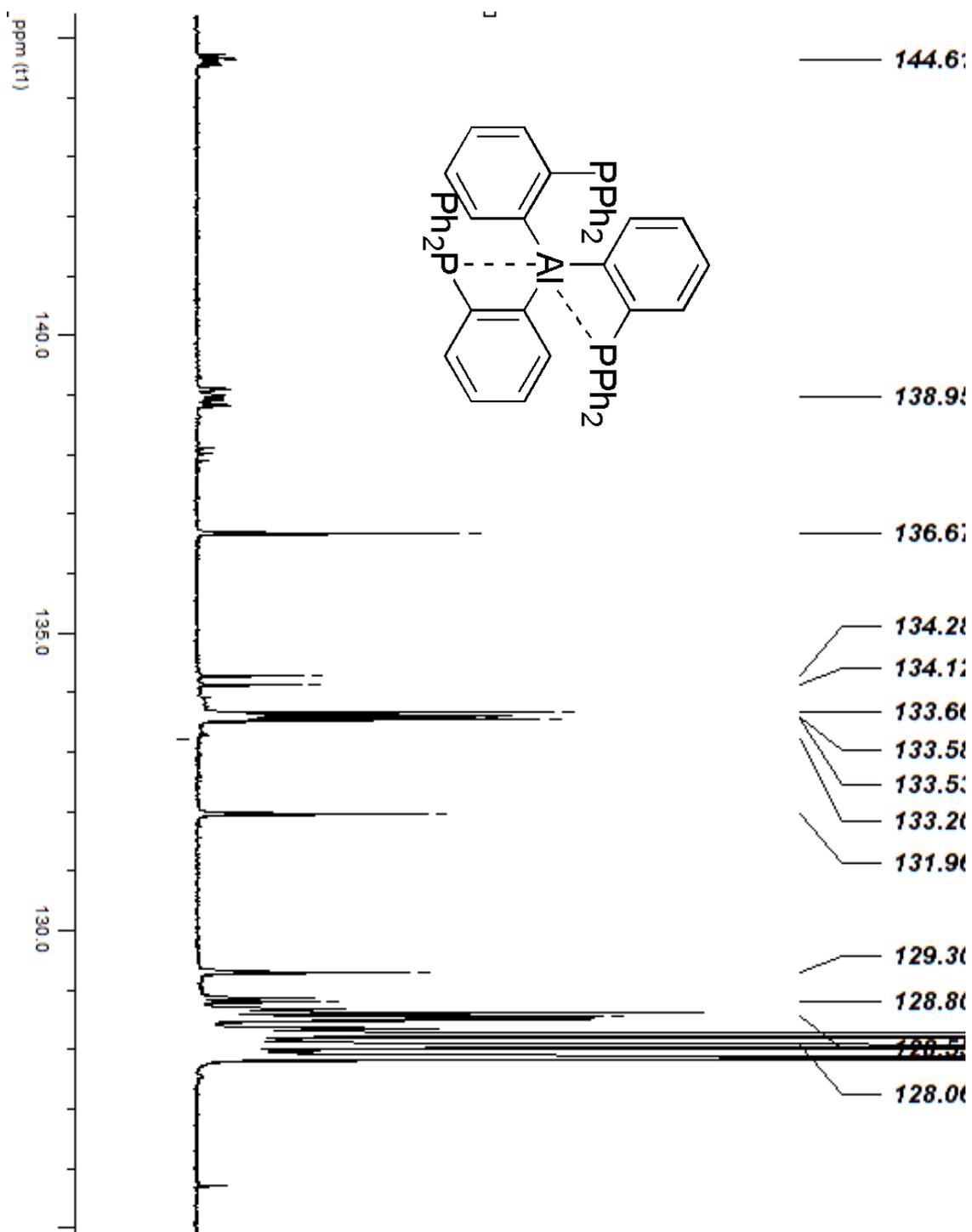
Rapport-Gratuit.com

Annexes

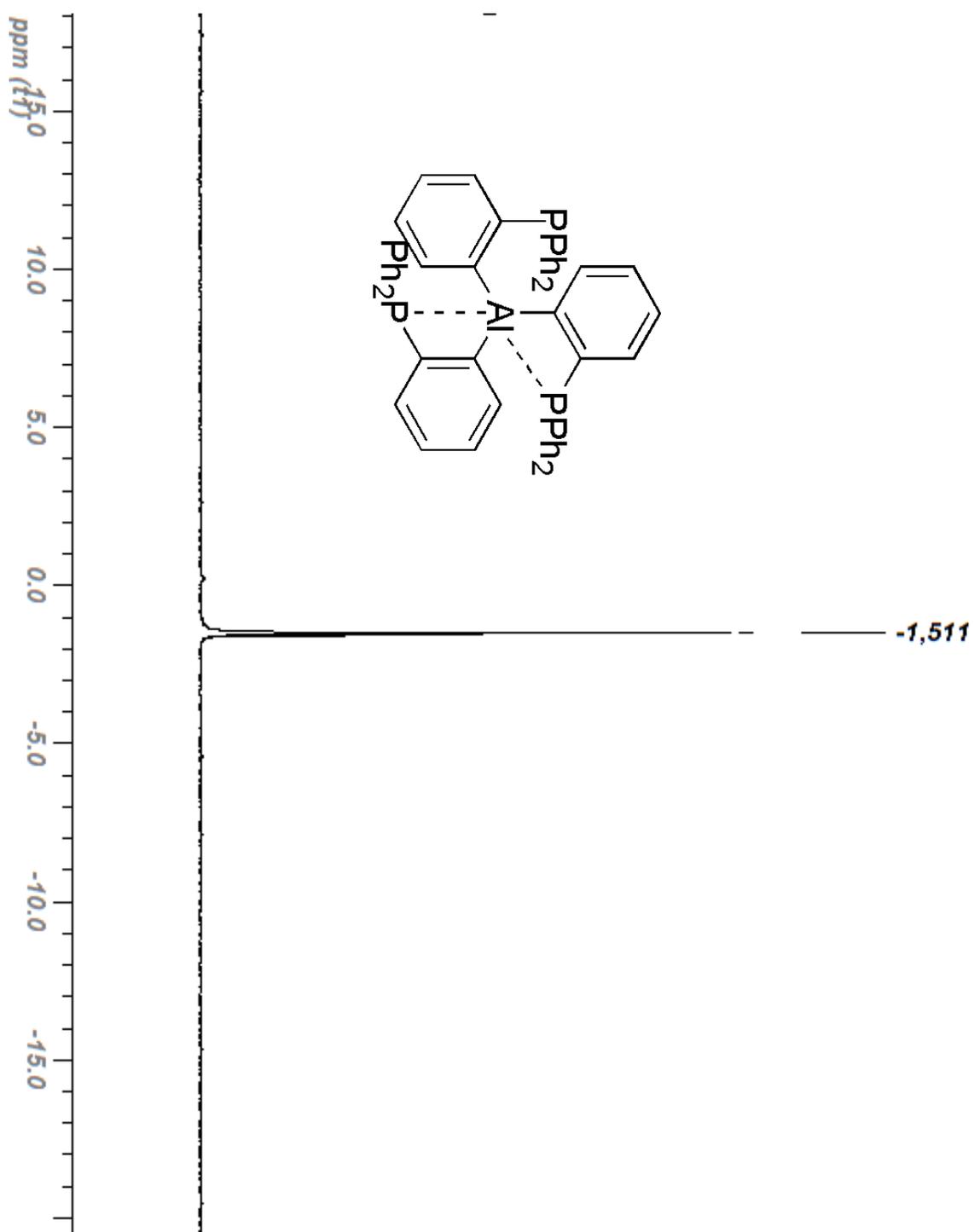
Annexe 1: Spectre RMN ^1H (500MHz, benzène- d_6), ligand 1



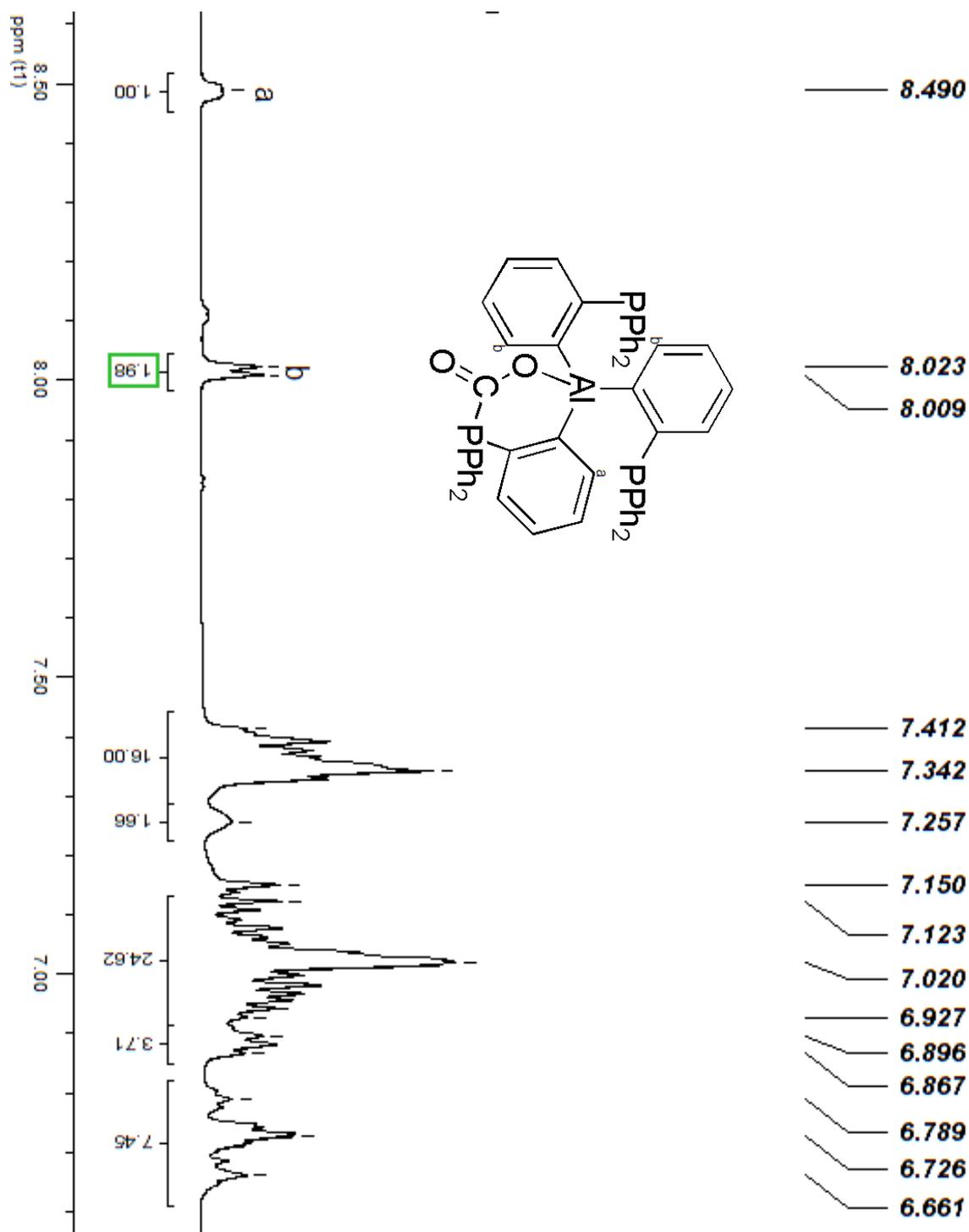
Annexe 2: Spectre RMN ^{13}C (^1H) (126 MHz, benzène- d_6), ligand 1



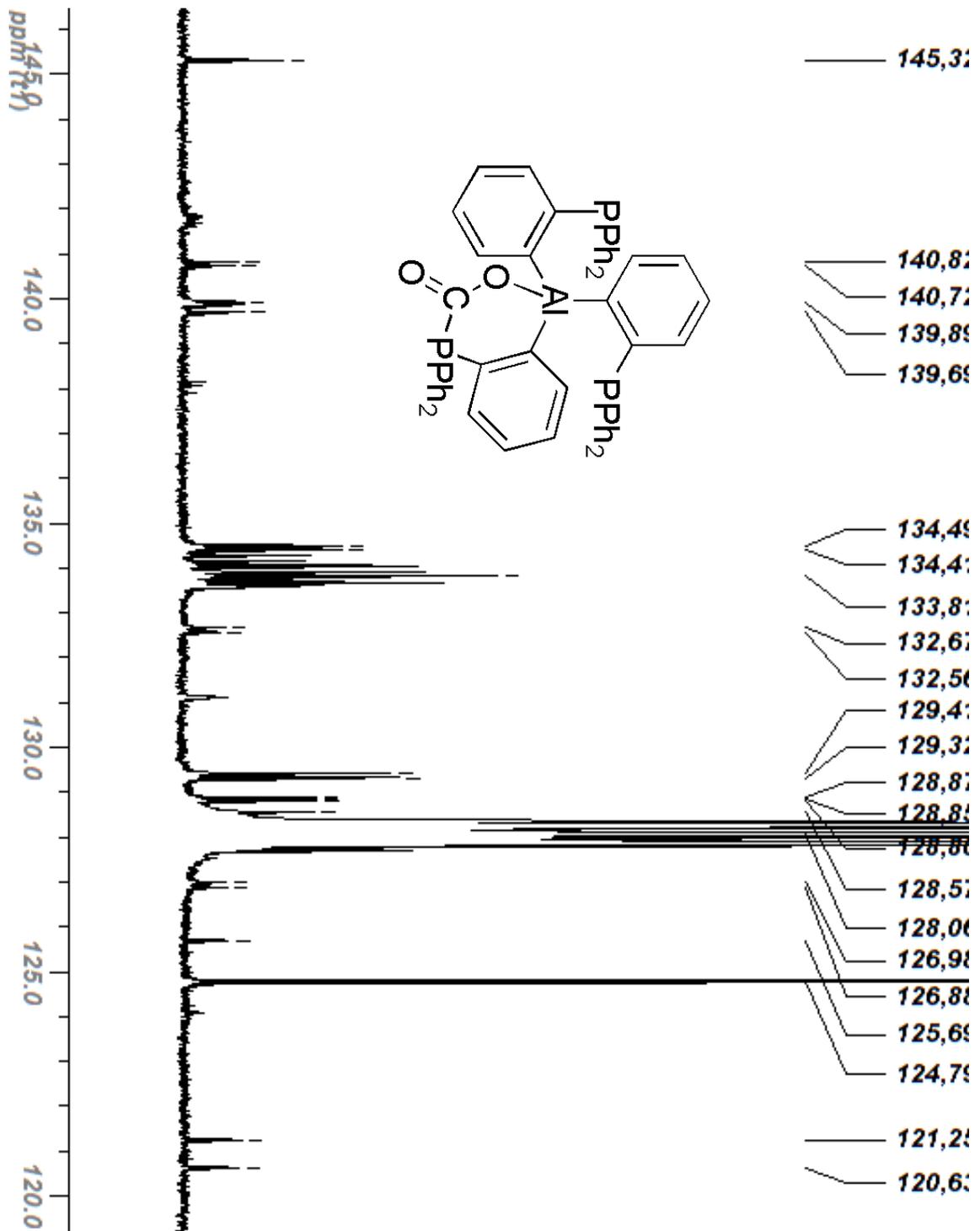
Annexe 3: Spectre RMN ^{31}P (^1H) (202 MHz, C_6D_6), ligand 1



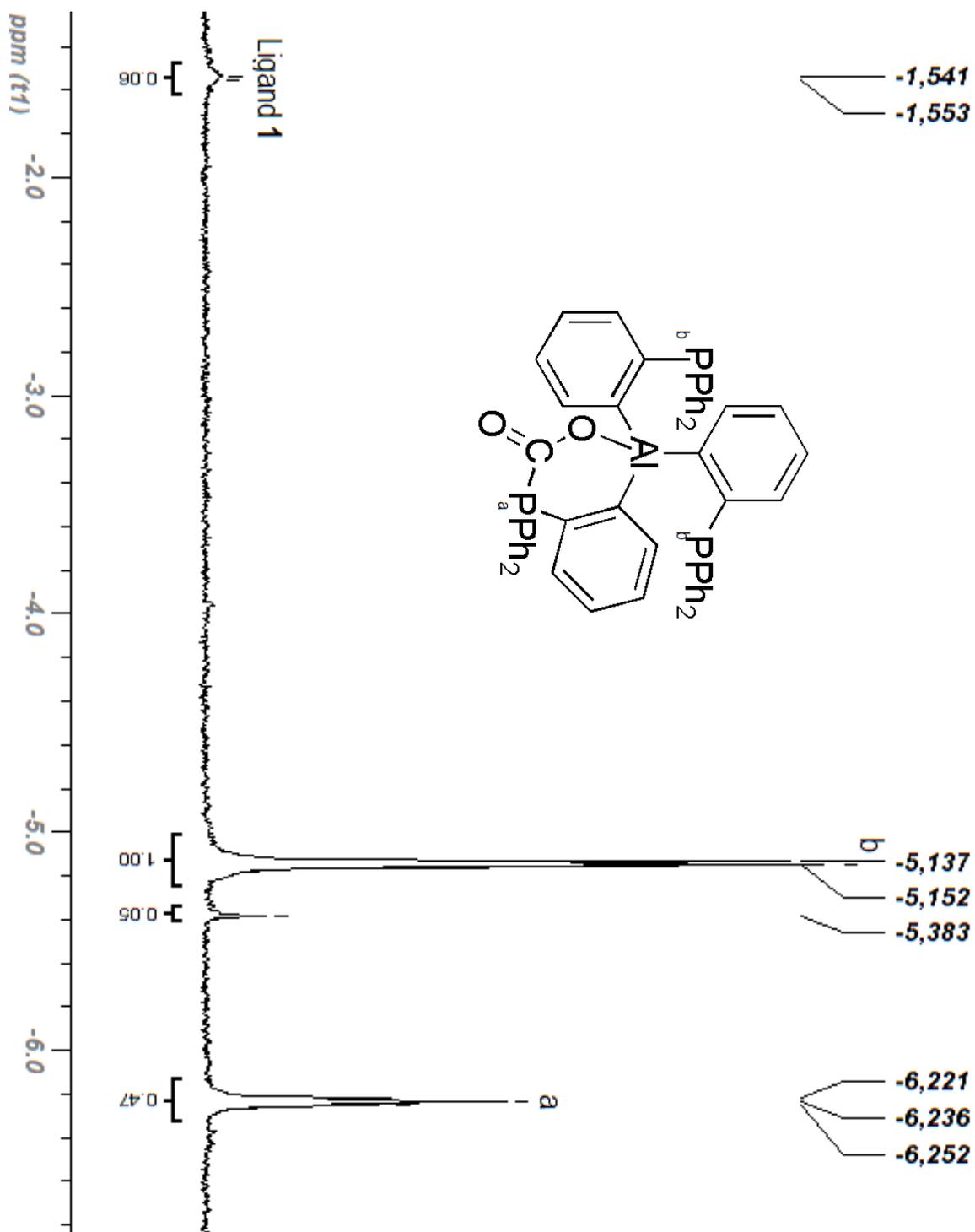
Annexe 4: Spectre RMN ¹H (500 MHz, benzène-d₆), adduit 1-CO₂



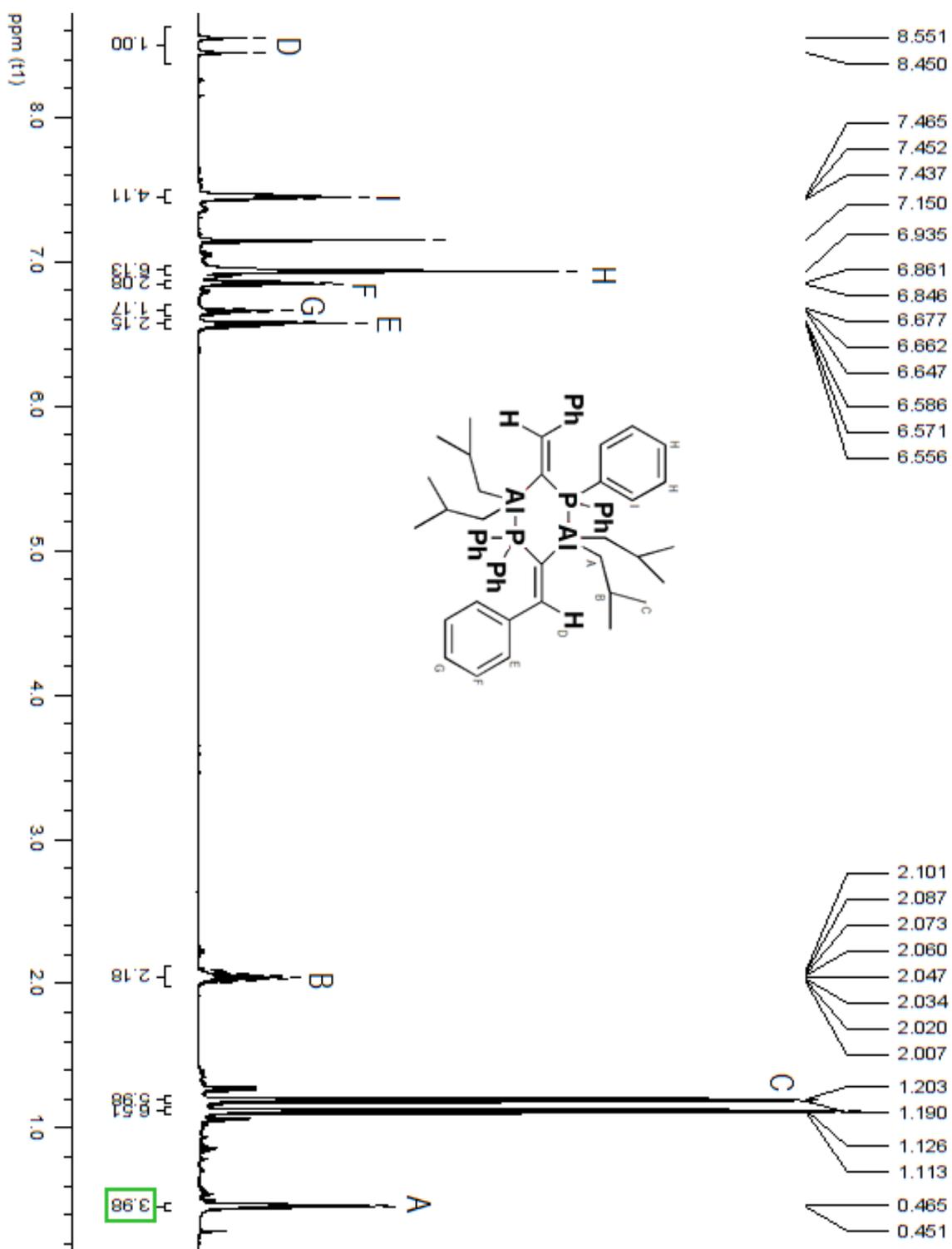
Annexe 5: Spectre RMN ^{13}C (^1H) (126 MHz, benzène- d_6), adduit 1- CO_2



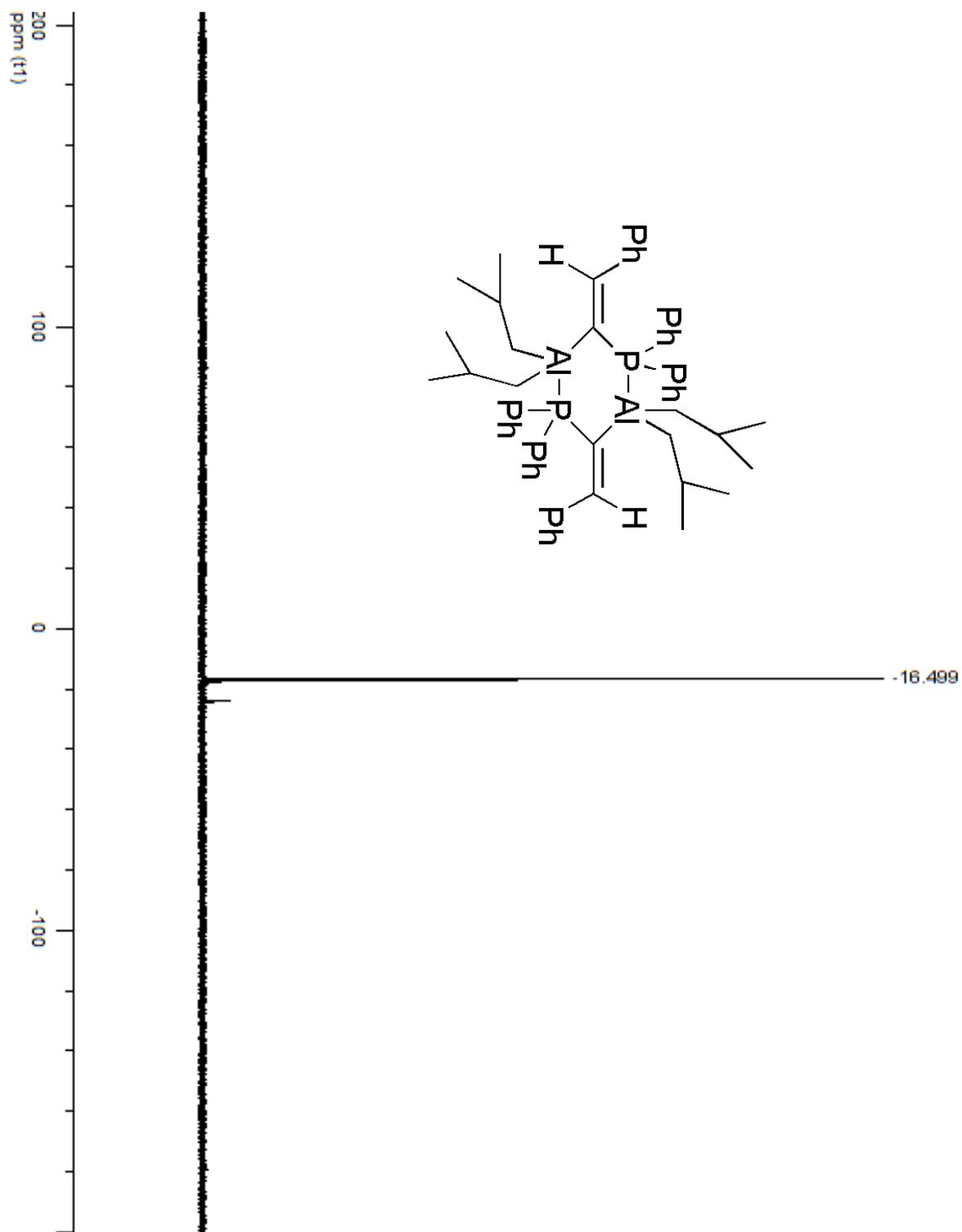
Annexe 6: Spectre RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, benzène- d_6), adduit 1-CO $_2$



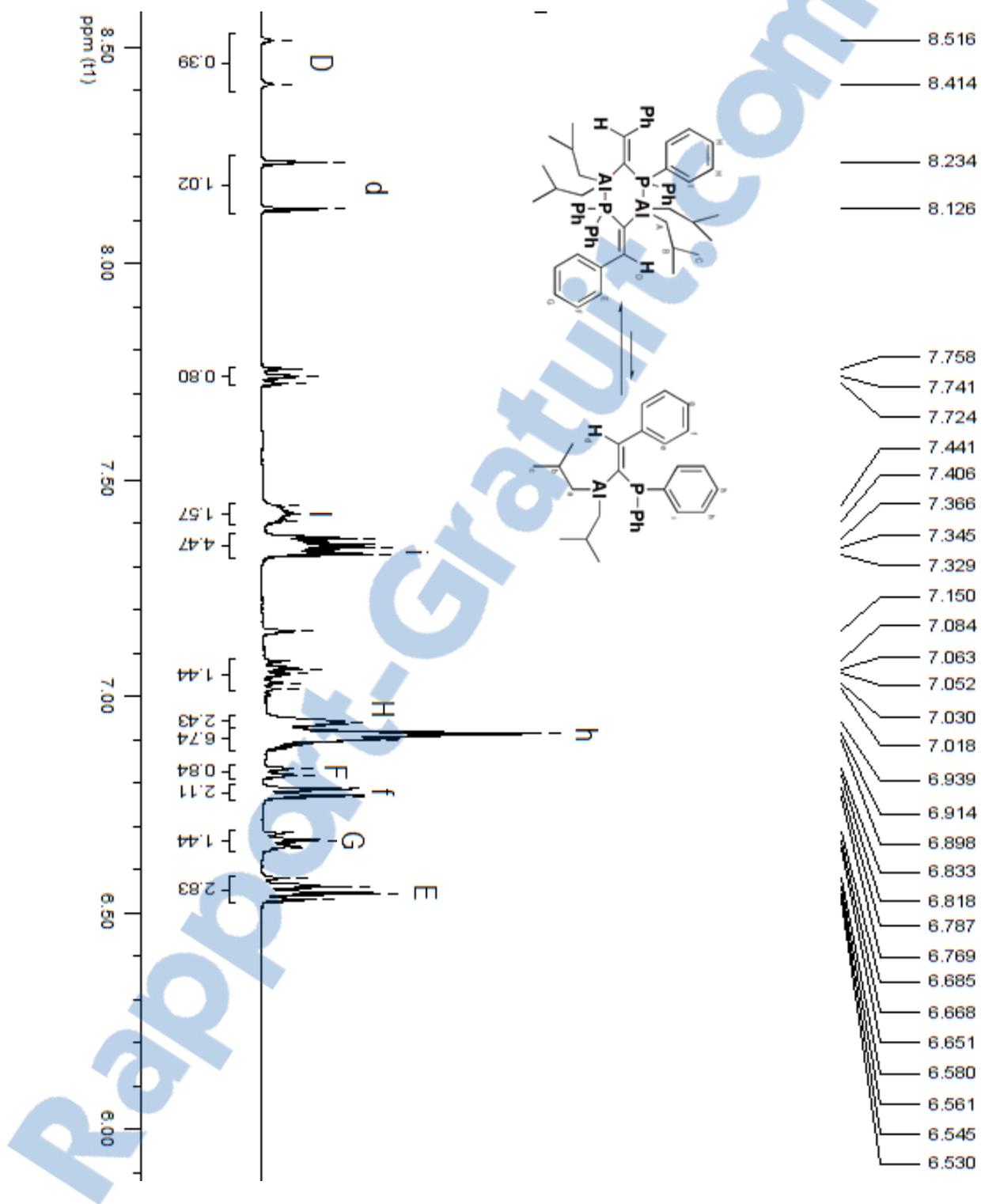
Annexe 7: Spectre RMN ¹H (500 MHz, benzène-d₆), ligand 2 (basse concentration, dimère)



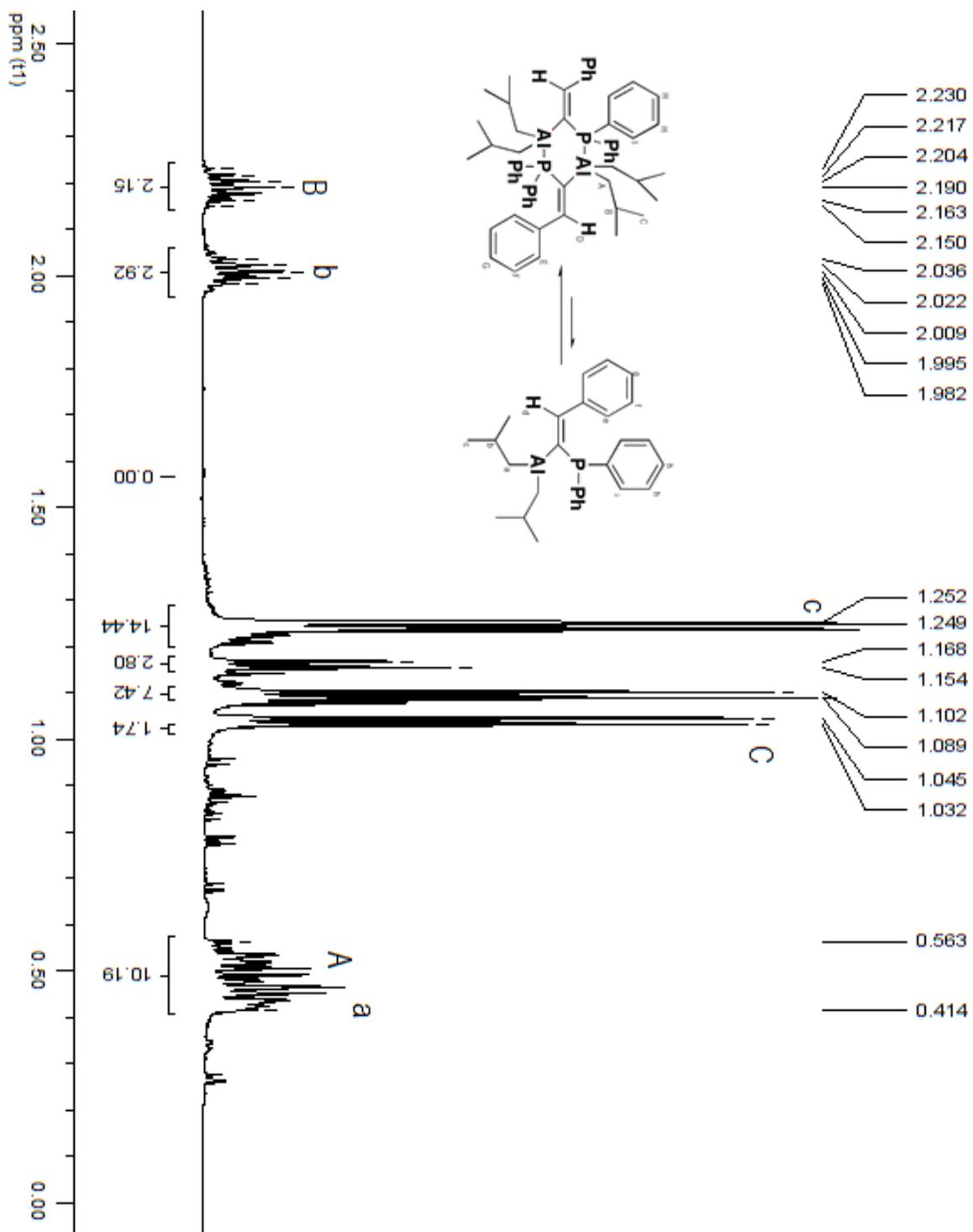
Annexe 8: Spectre RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, benzène- d_6), ligand 2 (basse concentration, dimère)



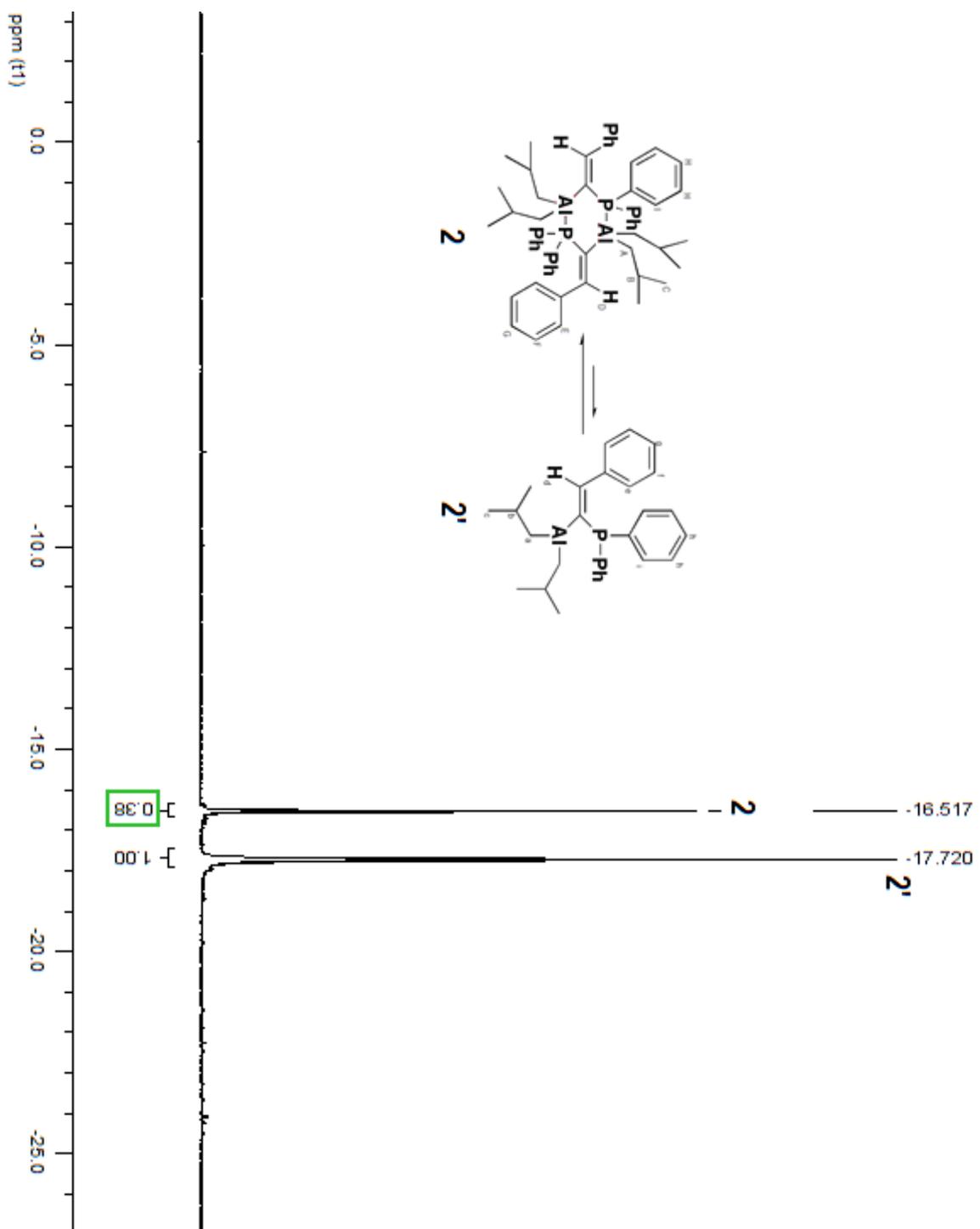
Annexe 9: Spectre RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6), ligand géminé (haute concentration, monomère (2') et dimère (2)), section aromatique)



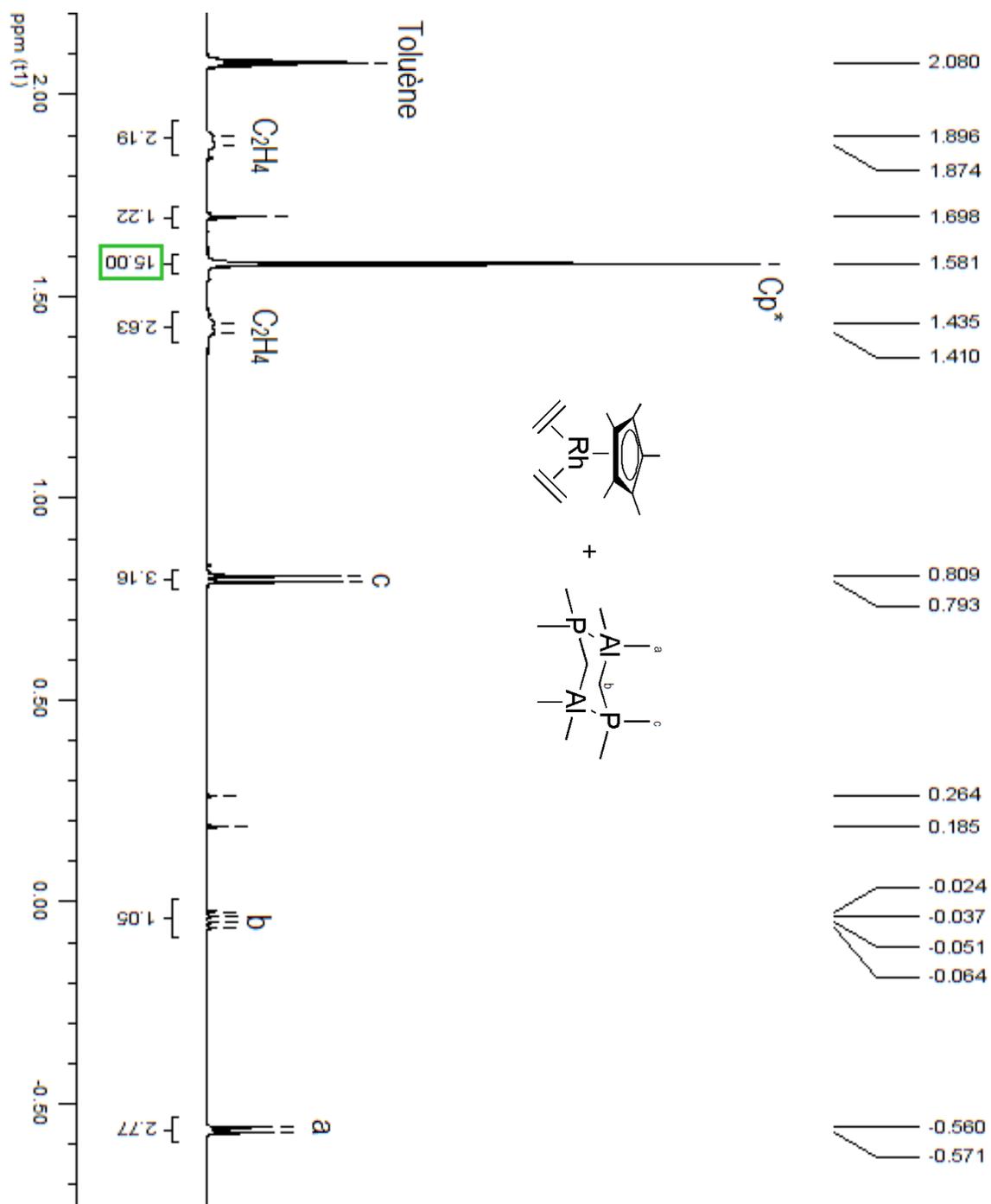
Annexe 10: Spectre RMN 1H (500 MHz, benzène-d₆), ligand géminé (haute concentration, monomère (2') et dimère (2), section aliphatique)



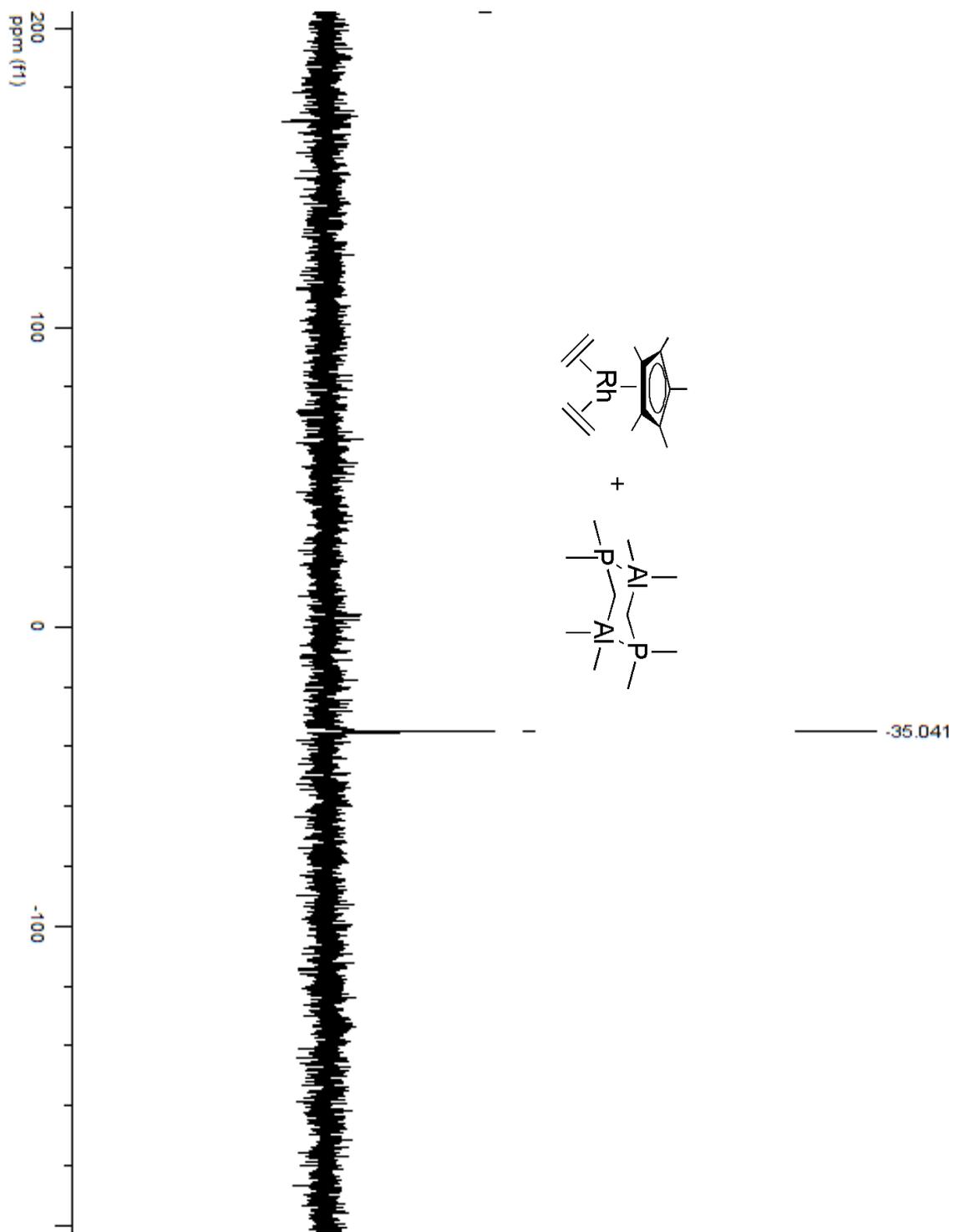
Annexe 11: Spectre RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, benzène- d_6), ligand géminé (haute concentration, monomère (2') et dimère (2))



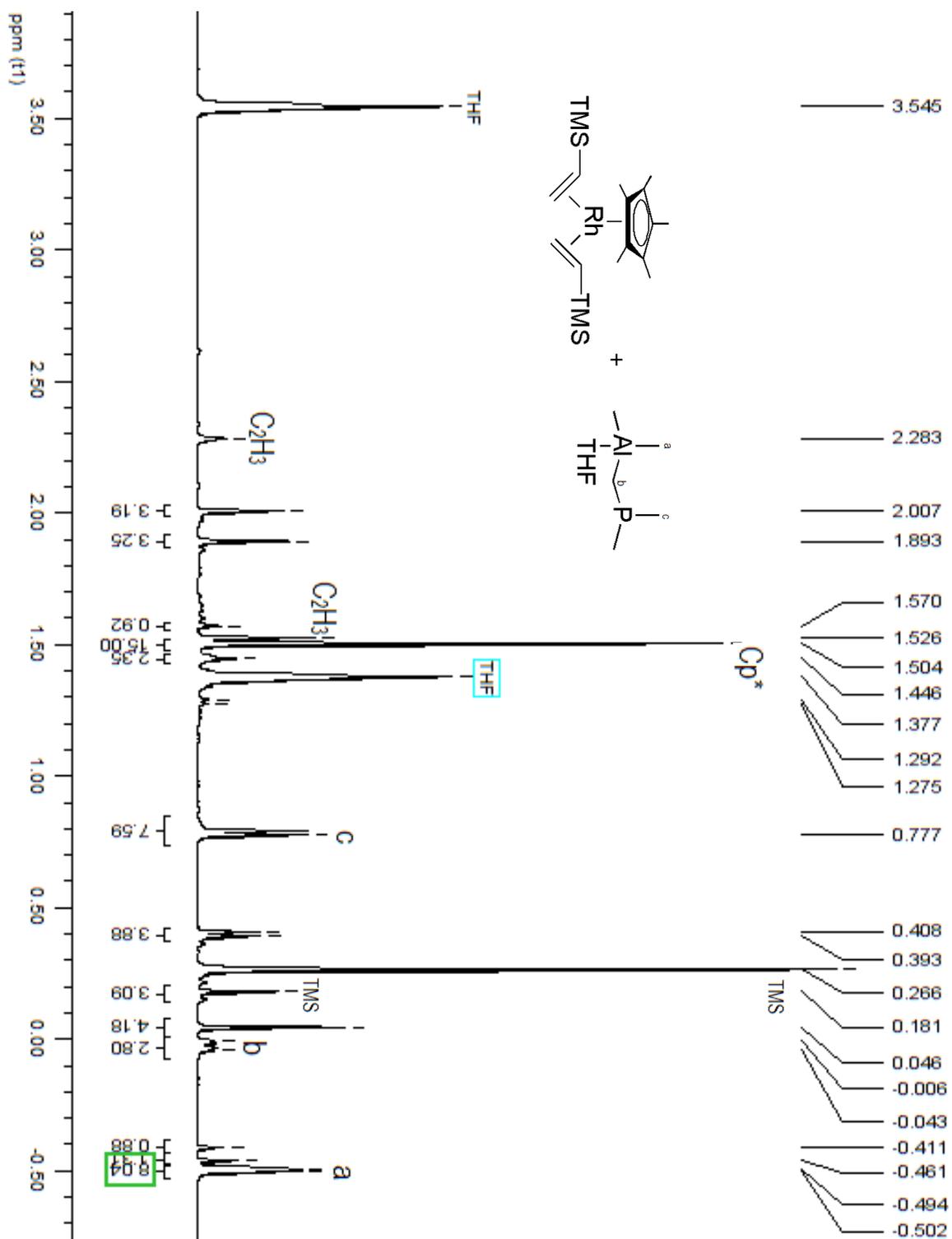
Annexe 12: Spectre RMN ¹H (500 MHz, benzène-d₆), réaction entre Cp^{*}Rh(C₂H₄)₂ et le ligand de Karsch



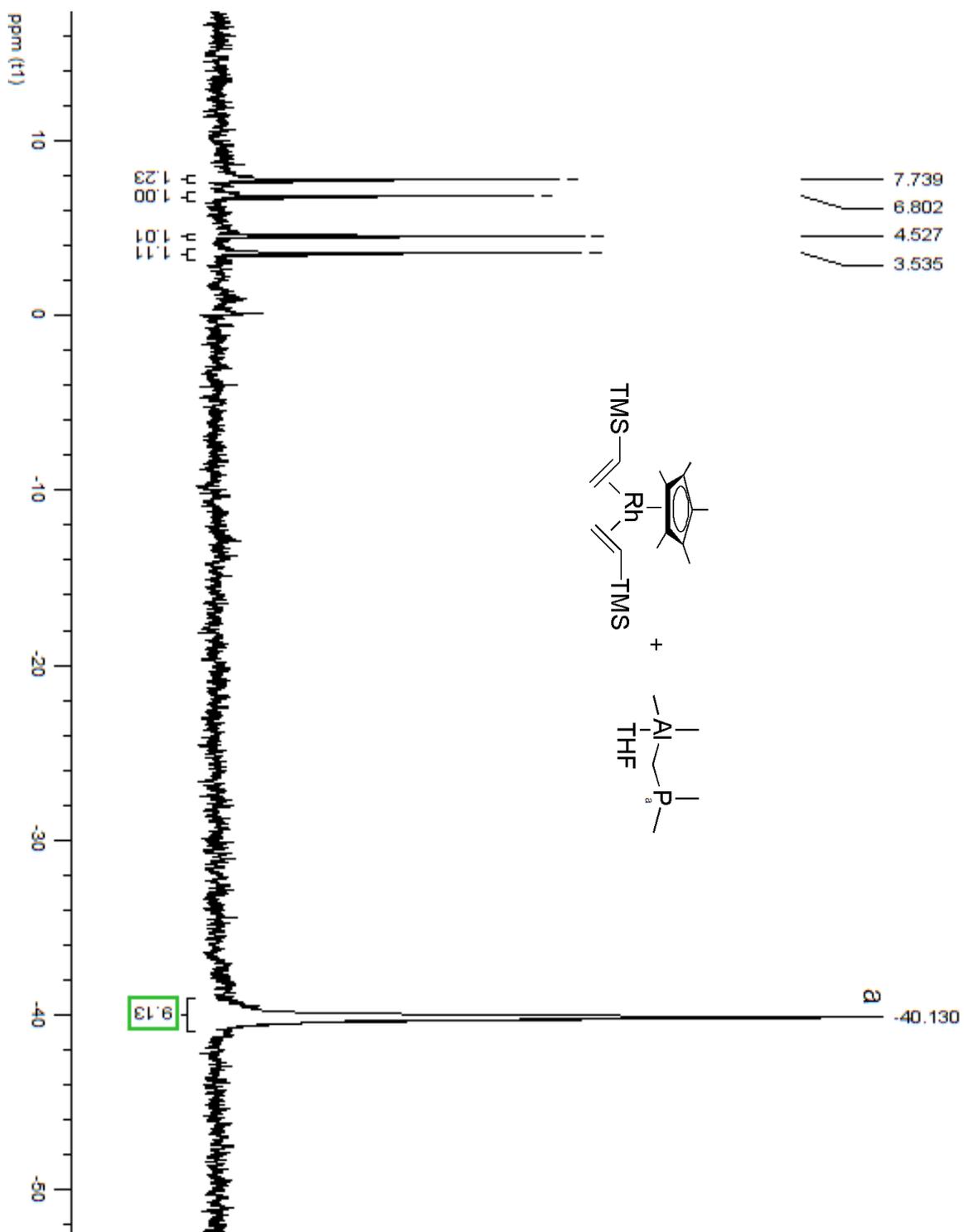
Annexe 13: Spectre RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, benzène- d_6), réaction entre $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ et le ligand de Karsch



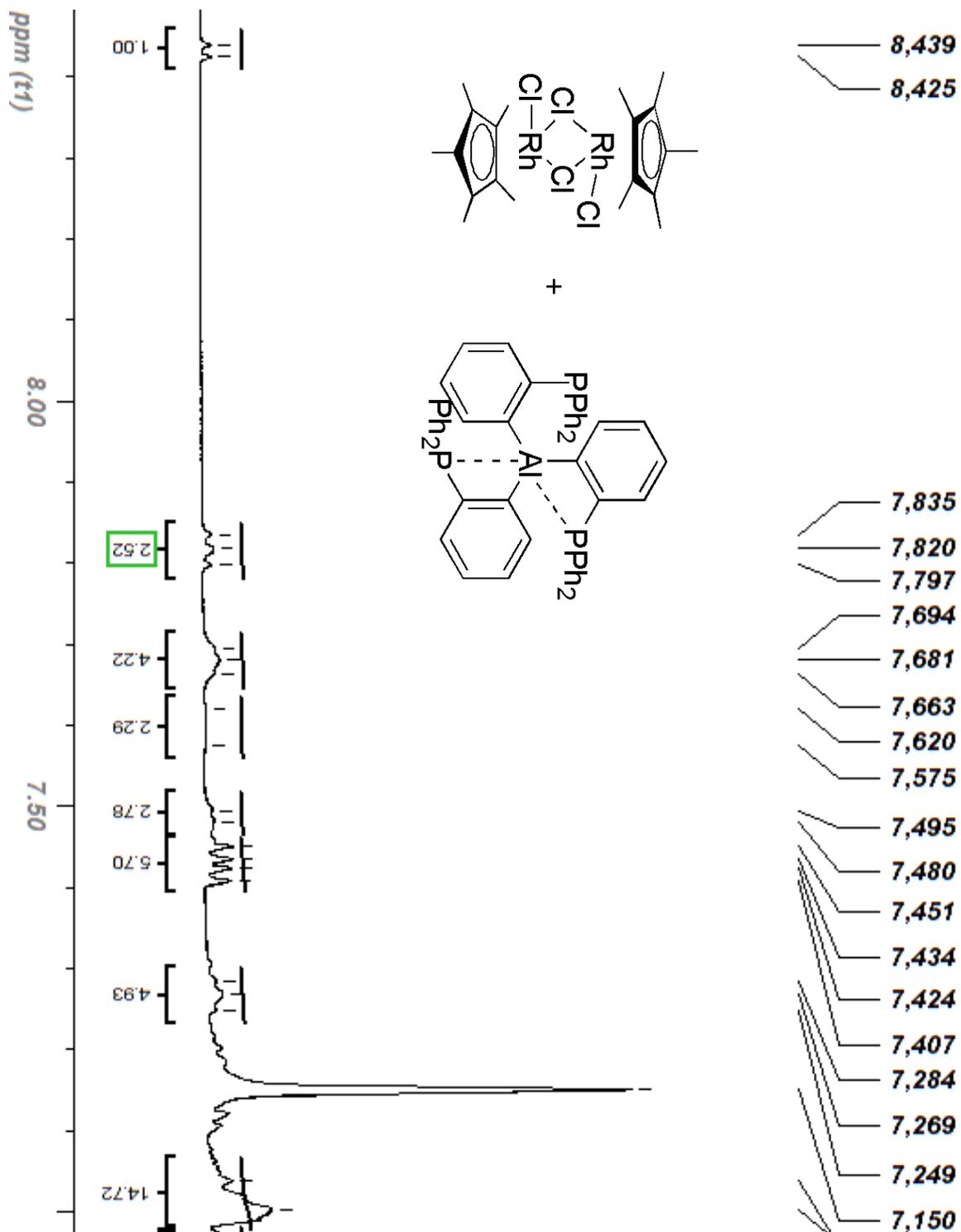
Annexe 14: Spectre RMN ¹H (500 MHz, benzène-d₆), réaction entre Cp^{*}Rh(C₂H₃TMS)₂ et le ligand de Karsch



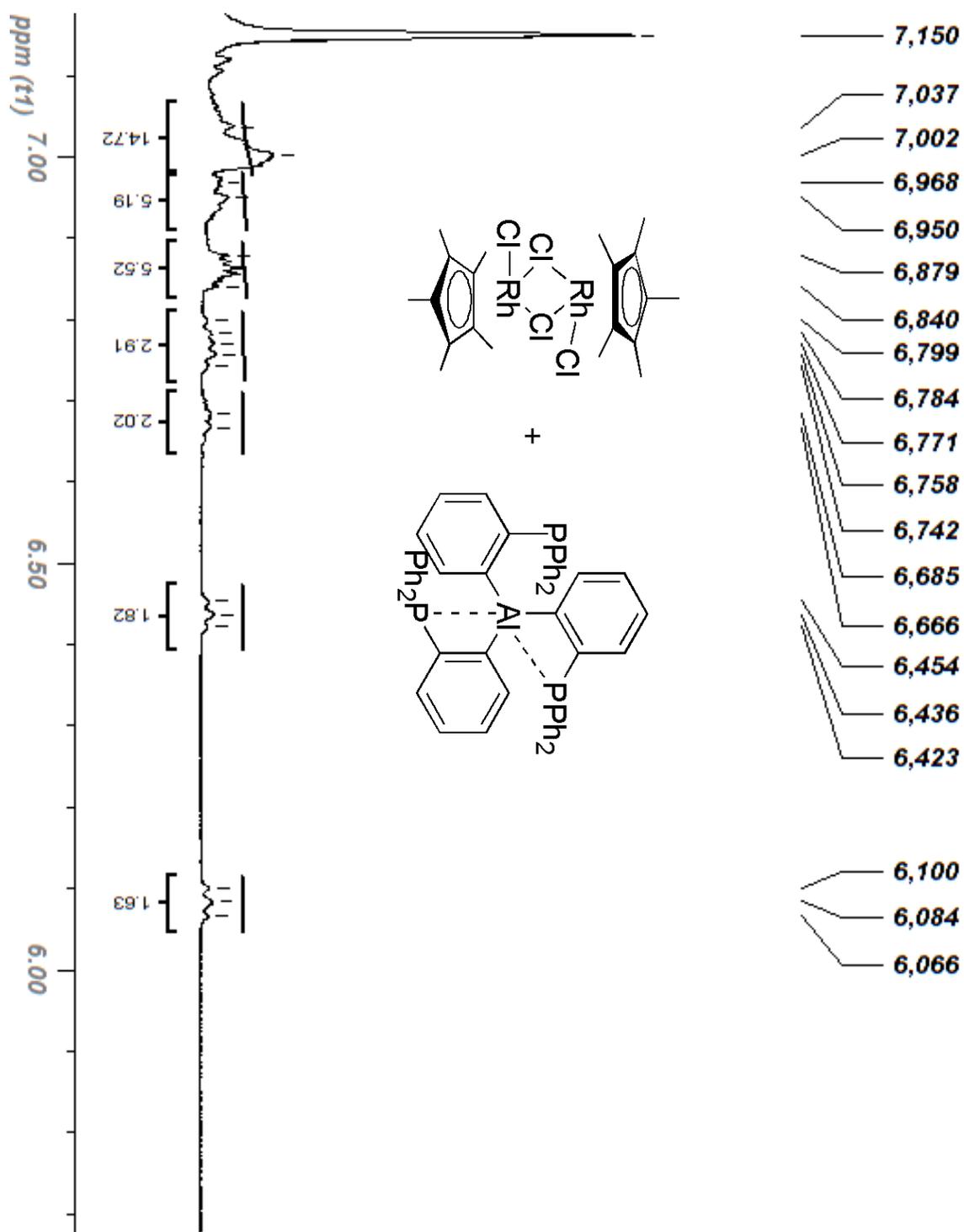
Annexe 15: Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, benzène- d_6), réaction entre $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{TMS})_2$ et le ligand de Karsch



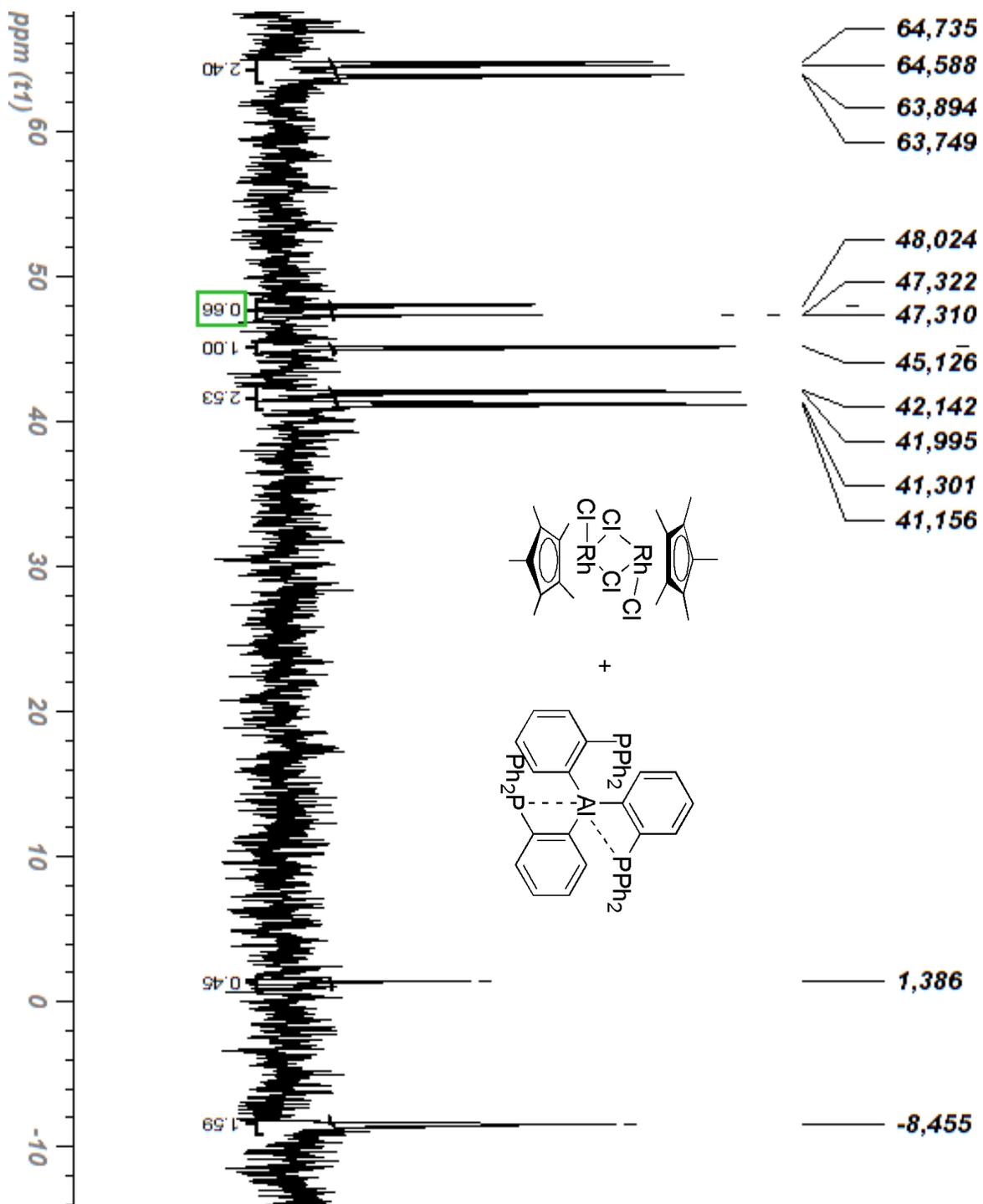
Annexe 16: Spectre RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6), réaction entre 1 et Cp^*RhCl_2 , section aromatique



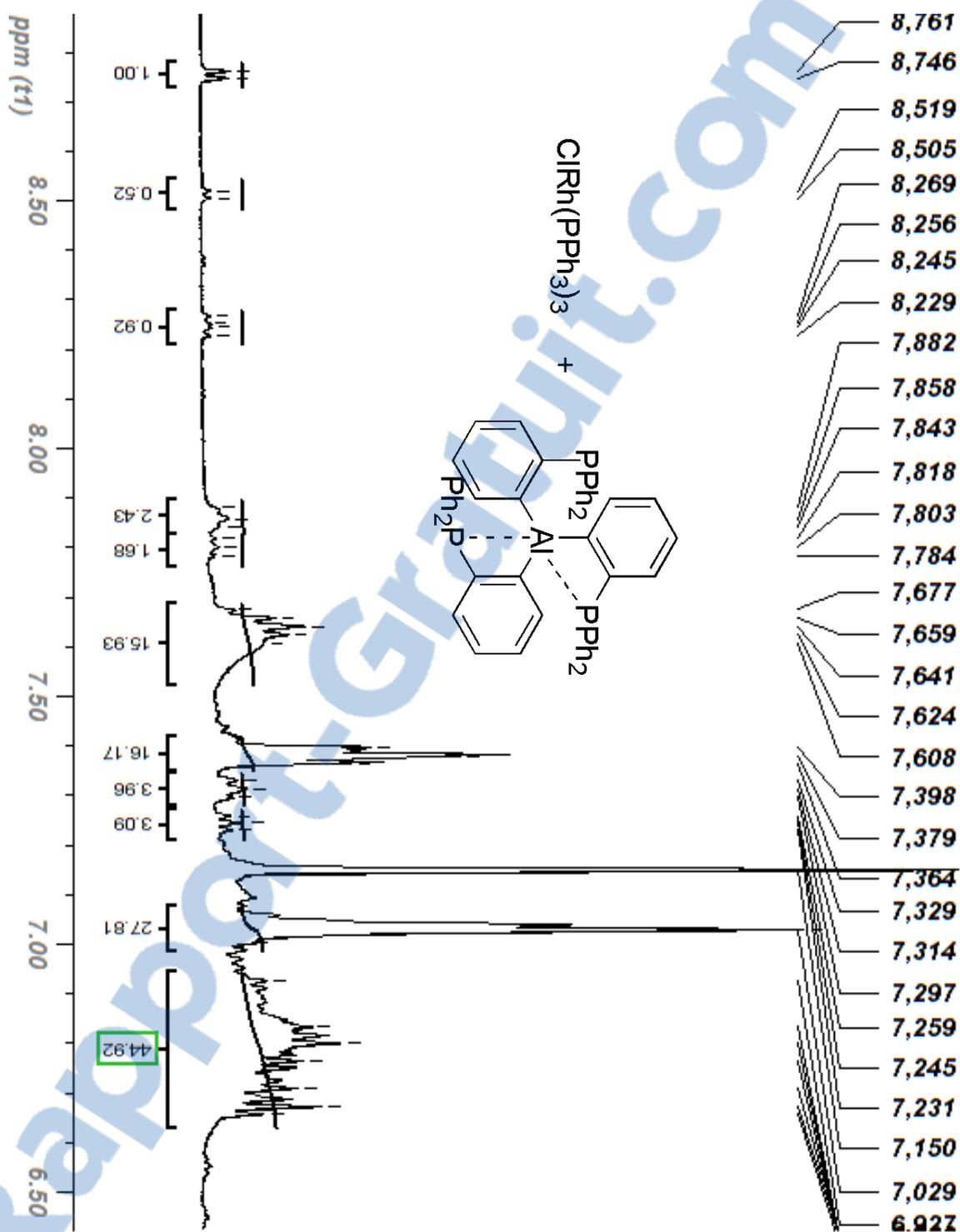
Annexe 17: Spectre RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6), réaction entre 1 et Cp^*RhCl_2 , section aromatique (suite)



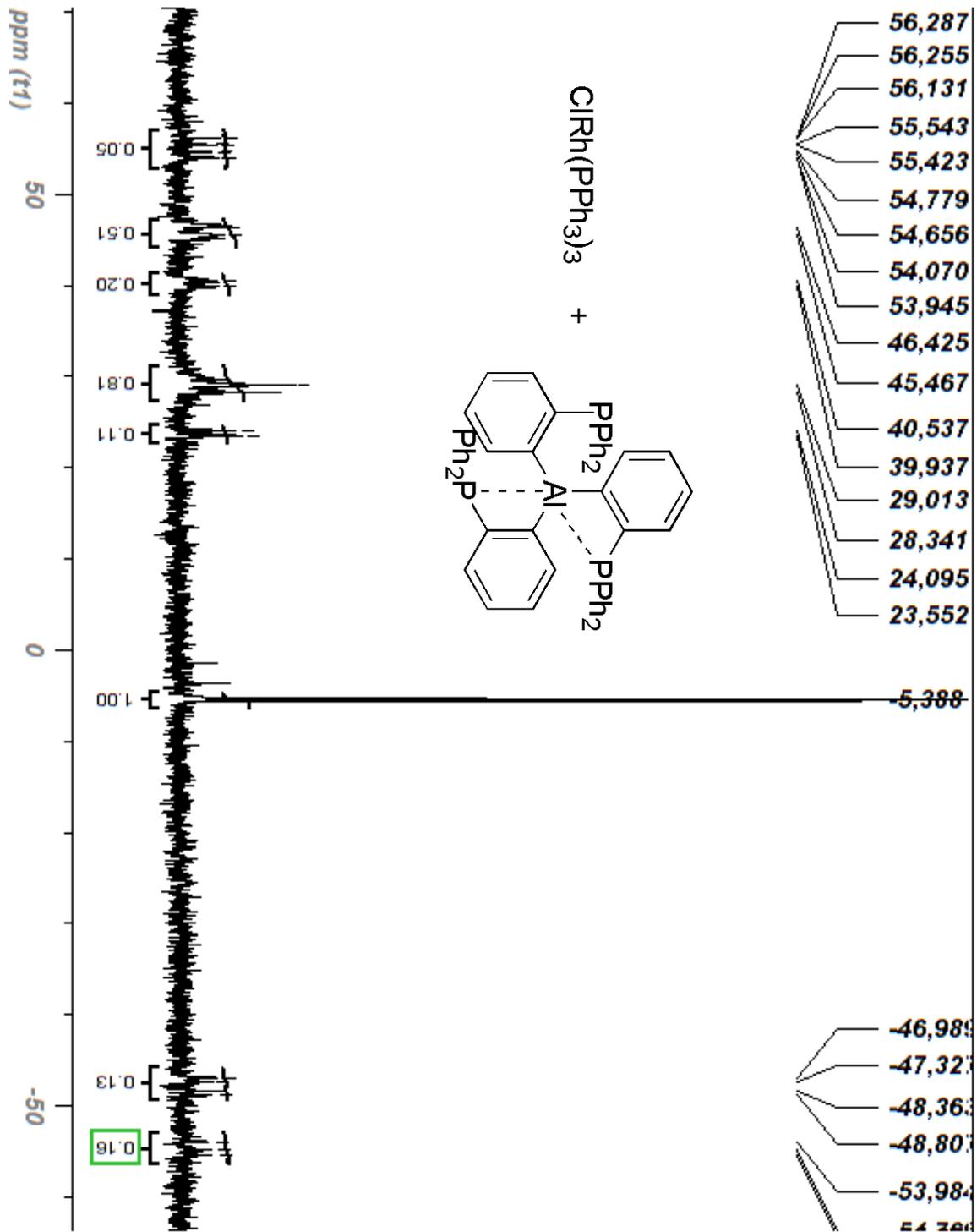
Annexe 18: Spectre RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, benzène- d_6), réaction entre 1 et Cp^*RhCl_2



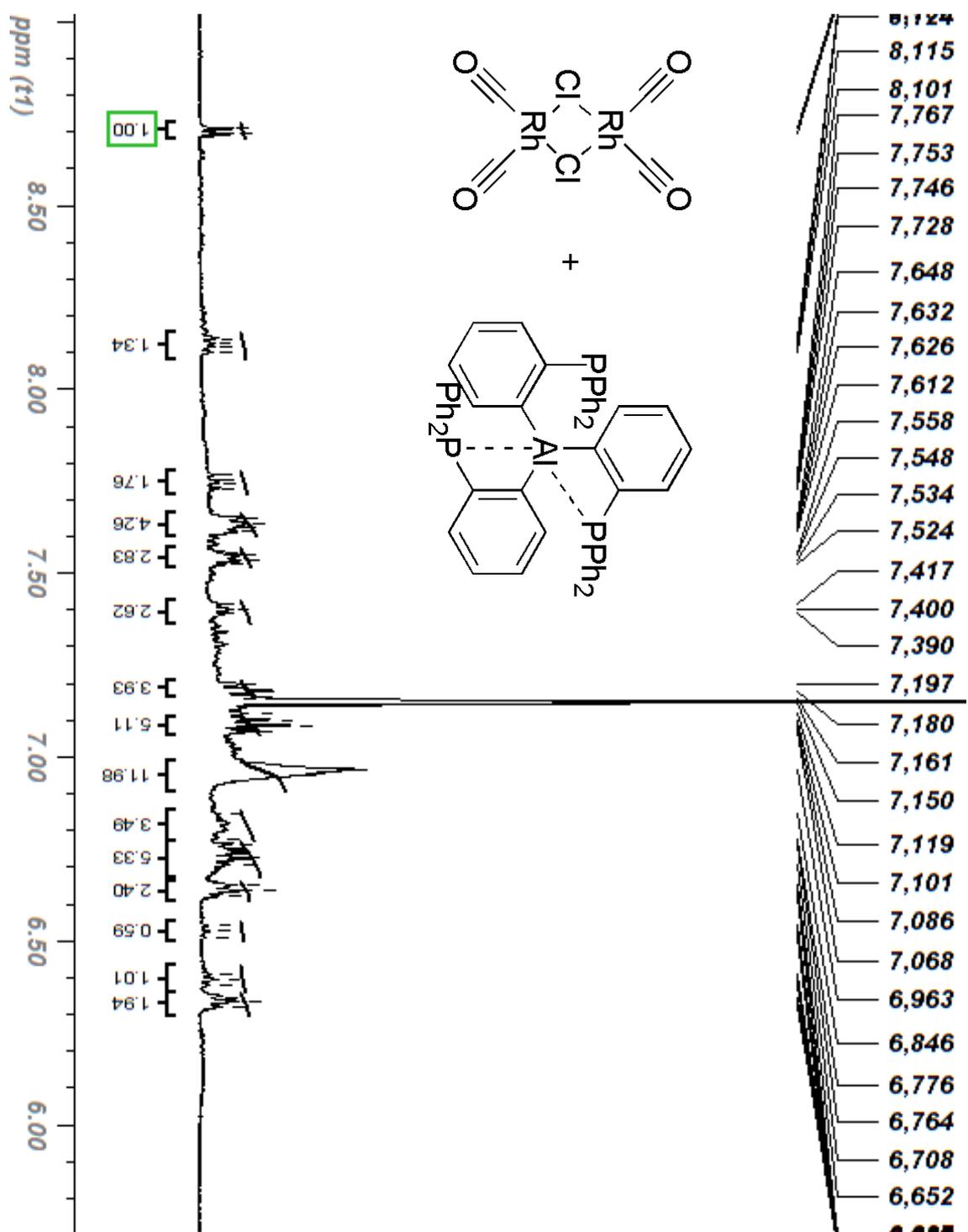
Annexe 19: Spectre RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6), réaction entre 1 et le catalyseur de Wilkinson



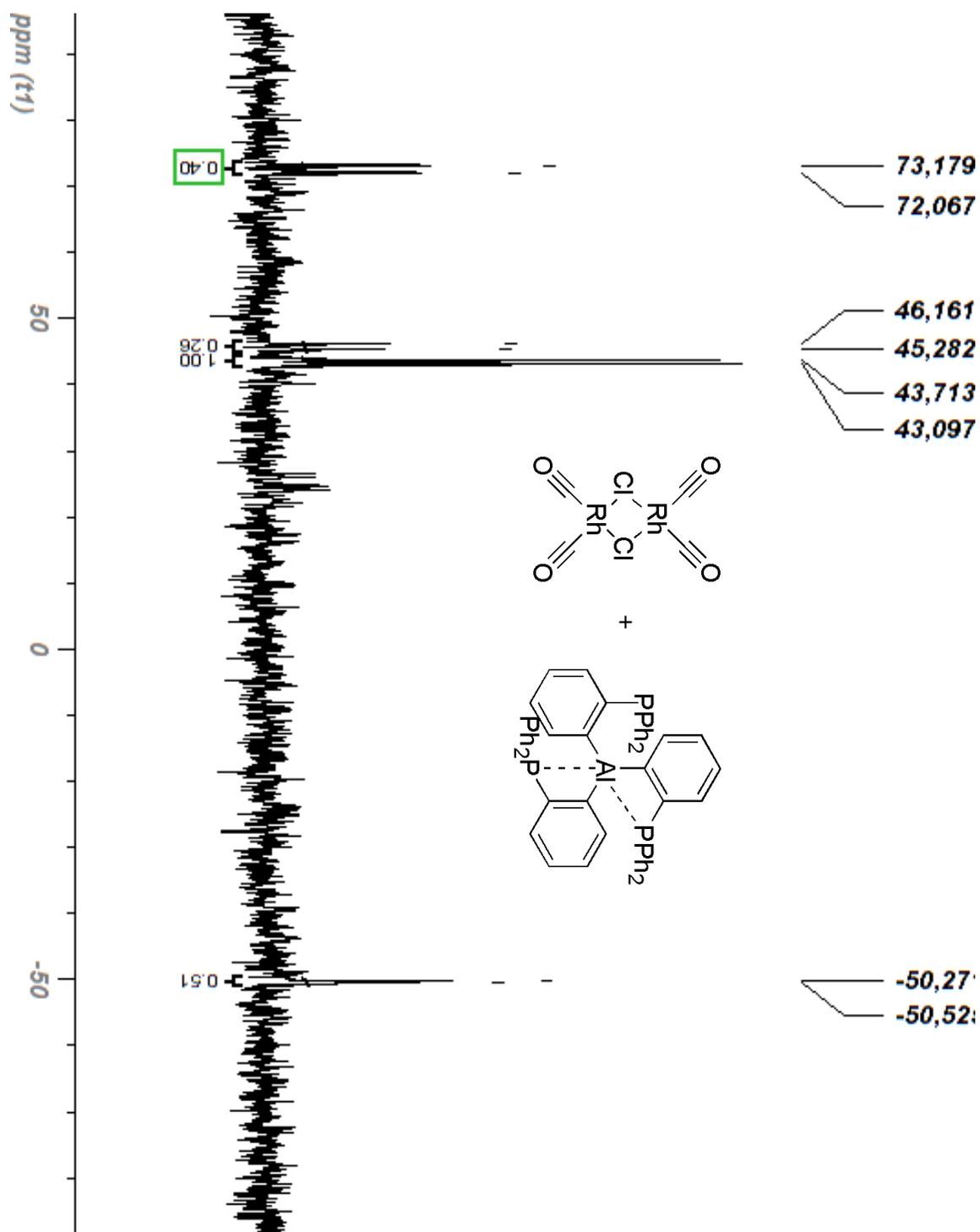
Annexe 20: Spectre RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, benzène- d_6), réaction entre 1 et le catalyseur de Wilkinson



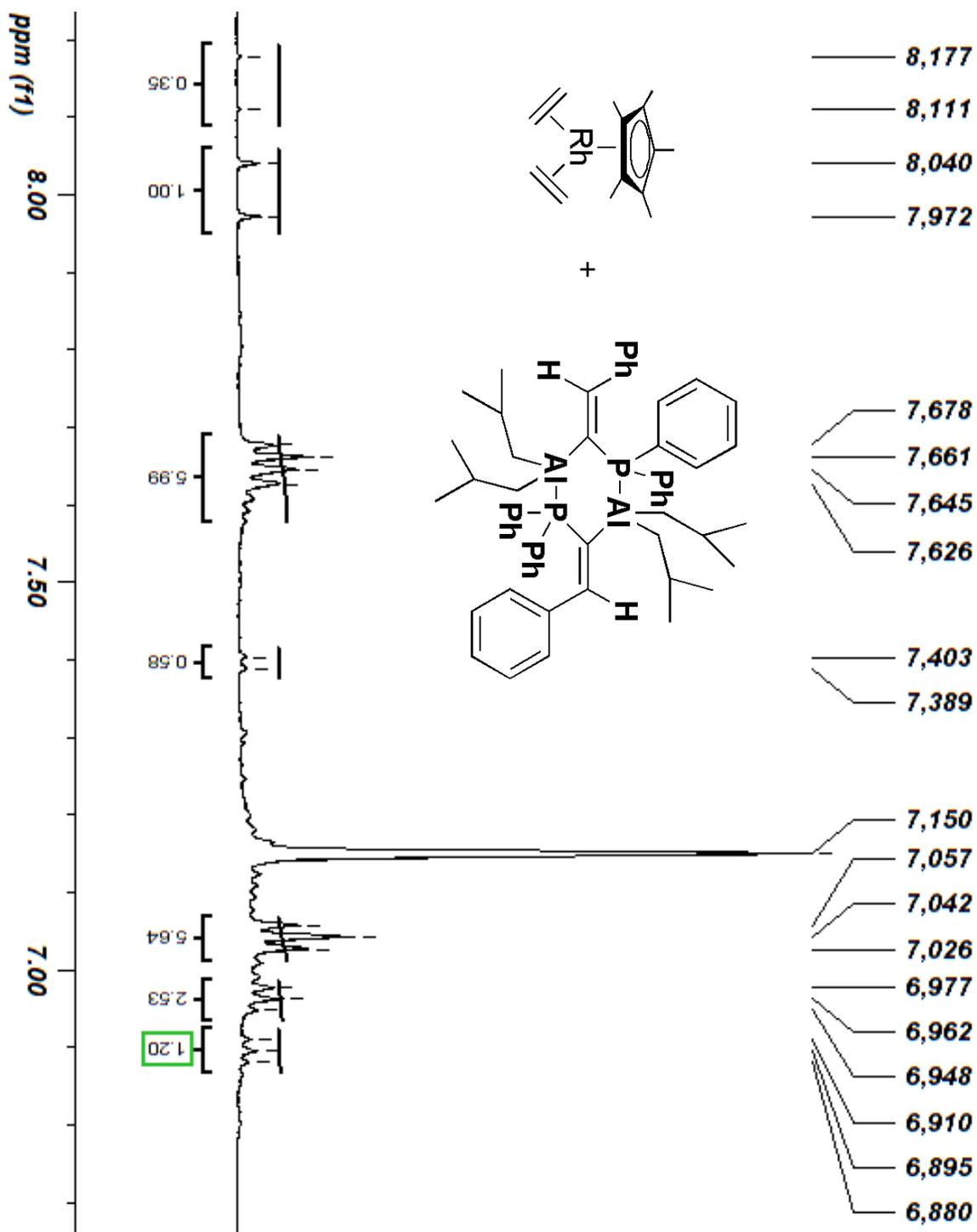
Annexe 21: Spectre RMN ¹H (500 MHz, benzène-d₆), réaction entre 1 et [ClRh(CO)₂]₂



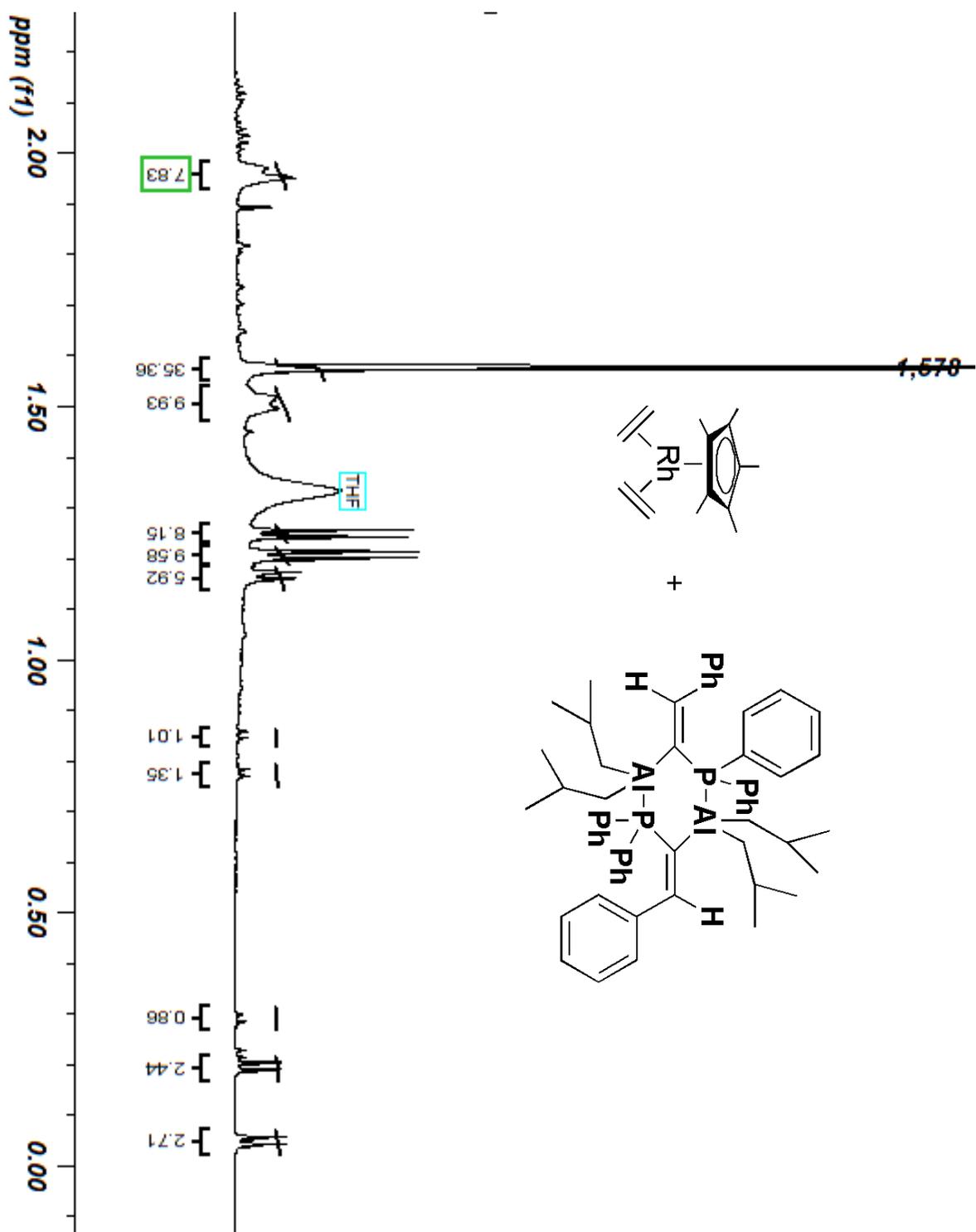
Annexe 22: Spectre RMN ^{31}P (^1H) (202 MHz, benzène- d_6), réaction entre 1 et $[\text{ClRh}(\text{CO})_2]_2$



Annexe 23: Spectre RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6), réaction entre le ligand 2 et $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, section aromatique



Annexe 24: Spectre RMN ^1H (500 MHz, benzène- d_6), réaction entre le ligand 2 et $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, section aliphatique



Annexe 26: Données relative à la résolution des structures cristallographiques

Composé	1	2
Formule empirique	C ₅₄ H ₄₂ AlP ₃	C ₂₈ H ₃₄ AlP
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	810.77	428.50
Taille du cristal	0.20 × 0.16 × 0.06	0.40 × 0.36 × 0.32
Couleur du cristal	Incolore	Incolore
Maille cristalline	Triclinique	Monoclinique
Groupe spatial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
λ (Å)	0.71073	0.71073
<i>T</i> (K)	150(2)	200(2)
<i>a</i> (Å)	11.0020(2)	20.3584(15)
<i>b</i> (Å)	13.1765(2)	13.7863(10)
<i>c</i> (Å)	31.9414(6)	20.3584(15)
α (°)	87.5550(10)	90
β (°)	82.8900 (10)	116.56
γ (°)	77.3160 (10)	90
<i>V</i> (Å ³)	4482.16(14)	5111.0(6)
<i>Z</i>	4	8
ρ . (g cm ⁻³)	1.201	1.114
<i>F</i> (000)	1696	1840
μ (mm ⁻¹)	0.188	0.160
θ pour acquisition des données (°)	1.9 à 26.4	1.18 à 26.43
Nombre de réflexions collectées	18131	61292
Données /paramètres	18131 / 1045	8527 / 543
GOOF	1.049	0.978
<i>R</i> ₁ (<i>wR</i> ₂) (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0526 (0.1277)	0.0579 (0.1546)
<i>R</i> ₁ (<i>wR</i> ₂) (toutes les données)	0.0878 (0.1402)	0.0807 (0.1647)
Plus grand pic de diffraction / trou (eÅ ⁻³)	0.347 / -0.473	0.897 / -0.362

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{0.5}$$