



Dérivés amphiphiles : synthèse et réactivité dephosphine-borane, réactivité d'un complexe possédant un ligand phosphine-alane

Richard Declercq

► To cite this version:

Richard Declercq. Dérivés amphiphiles : synthèse et réactivité dephosphine-borane, réactivité d'un complexe possédant un ligand phosphine-alane. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30228 . tel-01562088

HAL Id: tel-01562088

<https://theses.hal.science/tel-01562088>

Submitted on 13 Jul 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Richard DECLERCQ

le jeudi 03 novembre 2016

Titre :

Dérivés ambiphiles:
Synthèse et réactivité dephosphine-borane,
Réactivité d'un complexe possédant un ligand phosphine-alane

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr. Ghenwa BOUHADIR, Maître de Conférences de l'Université de Toulouse III

Dr. Didier BOURISSOU, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

Jury :

Dr. Jean-marc SOTIROPOULOS, Directeur de Recherche CNRS, Pau (Rapporteur)

Dr. Christophe BOUR, Maître de Conférences de l'Université Paris-sud 11 (Rapporteur)

Prof. Fabien DELPECH, Professeur de L'université de Toulouse III

Dr. Ghenwa BOUHADIR, Maître de Conférences de l'Université de Toulouse III



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Richard DECLERCQ

le jeudi 03 novembre 2016

Titre :

Dérivés ambiphiles:
Synthèse et réactivité dephosphine-borane,
Réactivité d'un complexe possédant un ligand phosphine-alane

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr. Ghenwa BOUHADIR, Maître de Conférences de l'Université de Toulouse III

Dr. Didier BOURISSOU, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

Jury :

Dr. Jean-marc SOTIROPOULOS, Directeur de Recherche CNRS, Pau (Rapporteur)

Dr. Christophe BOUR, Maître de Conférences de l'Université Paris-sud 11 (Rapporteur)

Prof. Fabien DELPECH, Professeur de L'université de Toulouse III

Dr. Ghenwa BOUHADIR, Maître de Conférences de l'Université de Toulouse III

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail : Messieurs Jean-Marc Sotiropoulos et Christophe Bour pour avoir accepté de rapporter mon travail, et Monsieur Fabien Delpech d'avoir accepté d'être président du jury.

Je voudrais ensuite remercier mes deux encadrants de thèse. Tout d'abord Didier, merci de m'avoir accueilli au sein du LBPB après notre rencontre, il y a quatre ans, lors du CSC. Je te remercie pour tes conseils scientifiques mais aussi pour m'avoir toujours motivé à aller plus loin. Je te remercie pour la confiance que tu as eue en moi

Ghenwa merci d'avoir été là dans les moments les plus dur de ma thèse. Je te remercie aussi pour tes conseils afin de devenir meilleur. Je te remercie aussi pour tes coups de gueule et tes « coups de pieds au cul » quand je déviais du droit chemin. Tu es une personne franche qui sait s'en rendre compte quand les choses ne vont pas mais aussi quand elles vont. Merci de tes encouragements, de ta motivation afin de faire ressortir le meilleur de moi. Je sais que je n'étais pas toujours facile à vivre et je te remercie de m'avoir supporté. Je ne serai pas où je suis aujourd'hui sans toi, MERCI.

Je voudrais aussi remercier Blanca pour sa gentillesse et son envie de nous faire progresser. Tes interventions lors des groupes meetings nous permettent de voir nos lacunes et de les combler. Abder, dit le vendeur de tapis, je te remercie pour des idées/pensées farfelues qui égayaient toujours les pauses-café. Je remercie aussi Nicolas pour sa bonne humeur et son humour.

Non Julien je ne t'ai pas oublié. Je te remercie pour ces moments de nerdz que l'on a passé ensemble. Dire qu'il a fallu d'un tshirt (celui de vador) pour que l'on se rende compte de notre intérêt commun. Je te remercie pour ces moments interne et externe au labo. En tout cas compte sur moi pour t'appeler quand je devrais refaire la peinture de ma maison ^^.

Je remercie aussi les Professeurs Uhl et Fontaine pour les collaborations que nous avons eues. Je souhaite aussi remercier Chris Slootweg, Emmanuel Nicolas et Devin Boom pour leur accueil lors de notre visite à Amsterdam et pour leur réactivité lors de notre collaboration. Je remercie aussi Sébastien Bontemps pour ses conseils sur la chimie des ambiphiles, et pour m'avoir permis d'utiliser son ¹³CO₂.

Je souhaite aussi remercier les doctorants et post-doctorants qui sont passés au labo. Tout d'abords, le seul et unique, Marc, mon mentor, qui m'a appris toutes les ficelles et combines afin de maîtriser ces « zinzins à roulettes ». Je te remercie pour ta bonne humeur et les soirées à refaire le monde. Amos, thank you very much for all the moment spend in the lab, all your genius ideas and for giving me the will to do the RXD by myself. Diandian, thank you for allowing us discover the Chinese culture and food. Max merci pour ta rigueur au labo qui a été très inspirante, et pour ces soirées de Noël que tu organisais toujours. Noel E, thank for your unforgettable parties and hangover ^^. Yannick merci pour ces soirées jeux, quand tu veux pour la revanche à Munchkin. Samuel, thank you for all the dishes you made for me and for your insatiable appetite for discover new culture. Et bien sûr Gwen, je te remercie pour le soutien lors des moments difficiles mais aussi pour les soirées et BBQ.

Je voudrais aussi remercier tous les étudiants actuels du laboratoire et surtout ceux du LBPB. Tous d'abord, merci à toi Francky, pour ces trois années que l'on a passé ensemble. Tu vas gérer pour la fin qui va vite arriver tu vas voir, évites juste de te faire schlenkjacke ^^. Mon stagiaire Max, merci pour ces derniers mois comme labmate, et bon courage pour la suite de ta thèse (Do or do not, there is no try...). Continu avec ta bonne humeur !!!! Paulo, je ne serais pas là quand tu liras ces mots, en tout cas c'était cool de t'avoir eu dans le bureau, mais relax dude sinon tu ne vas pas tenir. Saam, I didn't know you for long but I know i gonna miss your food and your joy of life. Abdallah tu seras bientôt le vétéran

du groupe, et comme on dit un grand pouvoir implique de grandes responsabilités ☺. Bon courage pour la suite, j'en suis sûr que tu vas tous les activés. Charlie, le nouveau responsable des apéros, le SPF (sans paillasse fixe), le casseur fou, Justin B., bonne continuation pour la suite de ta thèse. Fériel, merci pour ton application pour mon film de thèse, dommage que tu n'y apparaises pas plus ^^. Notre relation ne fut pas la meilleure, mais j'ai aimé discuter avec toi lors des pauses ou lors des groupes meetings. La Team RU, Antonio, dit Don Juan, bon courage pour atteindre les 2000 expériences (et avec Chloé), Alex, toujours en vacances, oups je voulais dire vadrouille, entre le LHFA et le LPCNO, Nico, l'allemand, bon courage avec tes molécules qui râlent (ok je sors) ☺ et Sebastien, même si l'amour t'a remis dans le droit chemin culinaire. Gustave, dit Raphaël, le « hacker » du labo, quand te verra-t-on sr les rings de MMA ? Radio Gossip, Laura, la briseuse de cœurs, Anthony, t'inquiète pas le polystyrène ça part facilement, et Florian, qui aime tellement la thèse qu'il trouve tous les moyens pour la prolongée ^^.

Les aventuriers avec qui j'ai commencé cette aventure qu'est la thèse, Flo, Marta, Natalia, Seb, Koyel, Alexia et Francky, bon courage pour la rédaction et le dernier Boss, qu'est la soutenance.

Je remercie également à tous les membres du personnel administratif et technique. Isabelle qui c'est toujours montrée disponible pour s'occuper de cette fichu boîte à gants et dieu sait que c'était courant ^^. Olivier V nos discussions sur TopChef, MasterChef, Le meilleur Pâtissier, bref sur la cuisine vont me manquer. Merci Maryse et Sérah d'avoir toujours été là pour résoudre mes problèmes administratifs (Sérah fais attention à la prochaine rando je ne serai plus là ^^). Merci Olivier TDB, même si la cohabitation musicale fût dure, c'était cool d'être dans ton labo. Merci Romaric pour les modes op des PB et Christian pour les avoir analysés en masse. Merci à Nathalie et Sonia pour m'avoir formé et conseiller pour les rayons X. Merci au service RMN Caroline, Pierre, Marc, Claude, et Stéphane du côté université et Yannick et Christian du côté LCC.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont soutenu à l'extérieur du labo. Bien sûr mes parents sans qui je ne serais pas là où je suis. Ma sœur, ma grand-mère et le reste de ma famille pour leur soutien lors des moments difficiles. Et Julie, on a commencé ensemble, on finit ensemble. Nos soirées bowling, wii et sushi vont me manquer.

"I have a bad feeling about this"
Han solo

Pour Emeric, Bernard et Jean

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
APPLICATIONS DES DERIVES AMBIPHILES	3
A. <i>En organocatalyse.....</i>	3
B. <i>Activation et transfert de petites molécules</i>	5
C. <i>Comme ligands.....</i>	6
OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE	10
REFERENCES.....	13
 CHAPITRE I : REDUCTION DU DIOXYDE DE CARBONE CATALYSEE PAR DES PHOSPHINE-BORANES.....	 15
CONTEXTE	17
A. <i>La phosphine ortho-borée.....</i>	18
1. Un stabilisateur d'espèces hautement réactives	19
2. Un organocatalyseur bifonctionnel.	22
B. <i>La réduction du CO₂.....</i>	23
1. La catalyse hétérogène	23
2. La catalyse homogène par les métaux de transitions	24
3. La catalyse homogène par des organocatalyseurs	27
C. <i>Réduction du CO₂ par un phosphine-borane</i>	31
RESULTATS ET DISCUSSION.....	34
A. <i>Synthèse des nouvelles phosphine-borane.....</i>	34
B. <i>Etude de l'activité catalytique des nouveaux systèmes.</i>	35
C. <i>Etude du mécanisme</i>	38
D. <i>Etude de l'activité catalytique des systèmes phosphonium-borate.</i>	42
E. <i>Etude de l'activité de l'adduit formyle.....</i>	44
F. <i>Etude du devenir de l'adduit formyle</i>	46
G. <i>Etude DFT et mécanisme probable.....</i>	51
H. <i>Conclusion</i>	54
REFERENCES.....	56
PARTIE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE	59

**CHAPITRE II : REACTIVITE D'UN COMPLEXE DE PLATINE POSSEDANT UN LIGAND
MONOPHOSPHINE-ALANE 69**

CONTEXTE 71

- A. *Complexes possédant un ligand de type phosphine-alane..... 71*
 - 1. Les ligands monophosphine-alane..... 71
 - 2. Ligands di/triphosphine-alane. 75
- B. *Un nouveau dérivé ambiphile de type monophosphine-alane..... 78*
 - 1. Synthèse et réactivité du dérivé 30 78
 - 2. Synthèse de complexe possédant le ligand 30 82
- C. *Les premiers résultats avec le platine 85*
 - 1. Synthèse du complexe..... 85
 - 2. Activation de H₂..... 87

RESULTATS ET DISCUSSION..... 91

- A. *Réactivité du complexe de platine sur une liaison σ polaire, N-H. 91*
- B. *Fixation de molécules par la paire de Lewis. 94*
 - 1. Réaction avec CO₂ 94
 - 2. Réaction avec CS₂. 102
 - 3. Perspectives 106
- C. *Conclusion 108*

REFERENCES..... 109

PARTIE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE 111

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... 121

ANNEXES..... 129

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

Conditions générales de manipulation

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées : le DCM, le pentane, l'acétonitrile et le chloroforme sur hydrure de calcium ; le THF, l'éther diéthylique, le benzène et le toluène sur sodium. Le THF, le pentane, le DCM, le toluène et le diéthyléther ont également pu être séché avec le purificateur de solvant MBraun SPS-800 sur des colonnes filtrantes remplies de tamis moléculaire de 0.4 nm.

Appareillage

Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN):

RMN en solution : Bruker Avance 300, 400 et 500.

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

Diffraction des Rayon X (DRX):

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron, Sonia Ladeira et moi-même sur diffractomètres Bruker Kappa APEX-II et Bruker AXS APEX-II au niveau de la Structure fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97¹ et SHELXL-97²

Spectroscopie de masse:

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant les méthodes d'ionisation chimique (NH_4 , CH_4) et par électrospray (ESI) sur un spectromètre Waters LCT.

Spectroscopie infrarouge:

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre Nexus Thermo Nicolet.

Microanalyse:

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC, Toulouse)

Etudes théoriques:

Les études théoriques ont été réalisées avec les logiciels de calcul Gaussian 03³ et Gaussian 09⁴. Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles et les bases détaillées dans les parties expérimentales de chaque chapitre. Quand cela s'est avéré nécessaire, des orbitales de polarisation ont été ajoutées sur les atomes lourds.

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

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

Descripteurs expérimentaux de l'état de valence

Tout au long du manuscrit différents descripteurs expérimentaux de l'état de valence de l'acide de Lewis (bore ou aluminium) seront utilisés lors de l'interprétation des données structurales et spectroscopiques.

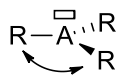
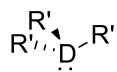
En solution, la RMN est un outil très important pour la description des changements de valences du phosphore et du bore. De manière générale, l'engagement du doublet non liant de la phosphine dans une interaction donneur-accepteur avec un acide de Lewis conduit au déblindage du noyau du phosphore. Ce déblindage entraîne un déplacement à champ faible du signal observé en RMN 31P. De plus un élargissement du signal est observé en RMN 31P. Dans le cas du bore, la lecture des données RMN est plus directe puisqu'il est facile d'identifier un bore tricoordonné d'un bore tétracoordonné sur la seule base de la zone de déplacement chimique dans laquelle résonne le noyau de l'atome. On attribue de manière générale la zone à champ fort, entre -20 et 10 ppm, aux bores tétracoordonnés, et la zone à champ faible, entre 60 et 80 ppm, aux bores tricoordonnés. Les situations intermédiaires seront discutées au cas par cas.

A l'état solide, deux descripteurs principaux seront utilisés pour estimer la force d'interaction entre un atome donneur et un acide de Lewis sur la base des données structurales issues d'une analyse par diffraction des rayons X (DRX). Tout d'abord, la longueur de la liaison entre les deux atomes est indicative de sa force. Elle sera comparée à la somme des rayons de van der Waals⁵ ou covalence⁶ des deux atomes. Il est généralement accepté qu'un contact peut-être envisagé entre deux atomes si la distance qui les sépare est inférieure à la somme de leurs rayons de van der Waals. Pour qu'une interaction forte soit considérée, cette distance doit être proche de la somme des rayons de covalences des deux atomes.

Le deuxième descripteur utilisé est la pyramidalisation de l'acide de Lewis. Cette pyramidalisation, dans le cas de l'aluminium, résulte d'un changement d'hybridation de l'atome de sp² à sp³ lorsqu'il est engagé dans une interaction avec un donneur d'électrons. On considère que plus l'interaction est forte, plus l'atome est pyramidalisé. La somme des angles autour de l'acide de Lewis

est formellement de 360° dans un environnement trigonal plan et diminue lorsqu'il est en interaction avec un nucléophile.

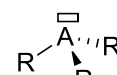
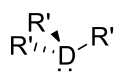
Sans interaction



$$\alpha = 120^\circ$$

$$\Sigma_{\alpha}(\text{R-A-R}) = 360^\circ$$

Avec interaction



$$\alpha < 120^\circ$$

$$\Sigma_{\alpha}(\text{R-A-R}) < 360^\circ$$

D = groupement donneur
A = groupement accepteur

Abbreviations et sigles

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonane
C ₆ D ₆	d ⁶ -benzène
cat	Catéchol
CDCl ₃	d-chloroforme
COD	Cyclooctadiène
Cp	Cyclopentadiényle
Cp*	1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle
Cy	Cyclohexane
cyclam	1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane
d ² -DCM	d ² -dichlorométhane
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCM	dichlorométhane
DFT	Density Functional Theory ou théorie de la fonctionnelle de la densité
dppb	1,2-bis(diphénylphosphino)butane
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
DRX	Diffraction de rayons X
Et	Ethyle
FLP	Frustrated Lewis Pair ou "paires de Lewis frustrées"
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i> Pr	Iso-propyle
IR	Infrarouge
MAO	methylaluminoxane
Me	méthyle
Mes	Mésityle
MS	Mass Spectroscopy ou spectroscopie de masse
nbd	norbornadiène
NBO	Natural Bonding Orbital
NHC	Carbène N-hétérocyclique
Ntf ₂	tri(fluoromethylsulfonyl)imide
Ph	Phényle
Pin	Pinacol
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SST	Spin-Saturation Transfer
t.a.	Température ambiante
<i>t</i> Bu	Tert-butyle
THF	Tétrahydrofurane
THT	Tétrahydrothiophène
TOF	Turn-Over Number
TON	Turn-Over Frequency

Références

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **1990**, 46 (6), 467–473.
- (2) Sheldrick, G. M. *Göttingen* **1997**.
- (3) Gaussian 03, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al., 2004.
- (4) Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. et al., 2009.
- (5) Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* 37 (9), 871–885.
- (6) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, No. 21, 2832–2838.

Introduction générale

Les dérivés ambiphiles sont des composés chimiques qui possèdent deux sites électroniquement complémentaires : un site donneur d'électrons possédant un doublet libre, la base de Lewis, et un site accepteur d'électrons possédant une lacune électronique, l'acide de Lewis. Dans ces dérivés, l'acide et la base de Lewis sont reliés par un espaceur (**Figure 1**). Lorsque les contraintes stériques et géométriques le permettent, il peut y avoir formation d'un adduit, dit « adduit de Lewis » ou « paire de Lewis ». Cet adduit résulte de l'interaction donneur-accepteur, intra- ou inter-moléculaire, entre la base et l'acide de Lewis. Dans le cas où cette interaction n'est pas possible, les sites acide et base restant libres, on parle de « paire de Lewis frustrée » (FLP).

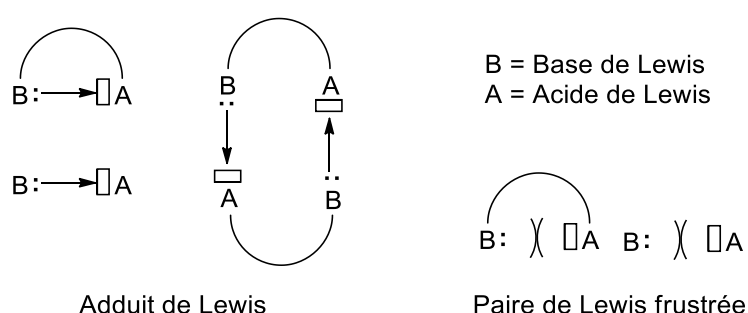


Figure 1 : Représentations d'adduits de Lewis et de « paire de Lewis frustrée »

Comme nous allons le voir dans la suite, les dérivés ambiphiles ont été utilisés dans de nombreux domaines de la chimie moléculaire. Le comportement des phosphine-boranes possédant un espaceur de type ortho-phénylène en tant qu'organocatalyseurs sera développé dans le chapitre 1. La réactivité des complexes dérivés des ligands ambiphiles de type phosphine-alane sera détaillée dans le chapitre 2.

Applications des dérivés ambiphiles

A. En organocatalyse

La première application de ces dérivés comme catalyseur a été développée par Corey-Bakshi-Shibata¹ en 1987. Ces dérivés ont été utilisés comme organocatalyseurs lors de la réduction énantiosélective des cétones prochirales. Corey-Bakshi-Shibata découvrirent que l'ajout d'une quantité catalytique d'oxazaborolidine chirale **A** sur un mélange de BH₃ (borane) et de cétones accélère

la réduction du carbonyle et permet la formation des alcools énantiopurs (**Schéma 1**). Ce catalyseur **1** est obtenu par couplage déshydrogénant entre un β -amino-alcool chiral et l'acide méthylboronique.

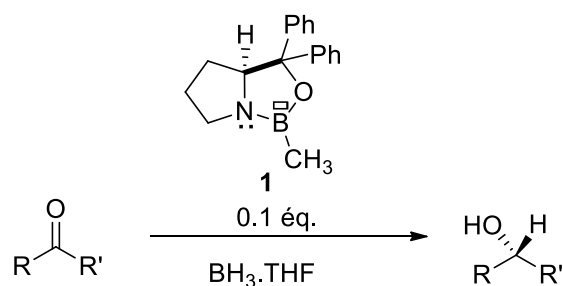


Schéma 1 : Réduction d'une cétone catalysée par un dérivé ambiphile

Des études mécanistiques ont montré que cette forte réactivité est due à l'action simultanée de l'amine, base de Lewis, et du bore, acide de Lewis. L'amine permet de renforcer le caractère hydruure de BH₃ par complexation à l'azote. Quant au bore, il se coordonne à l'oxygène de la cétone ce qui a pour conséquence d'accroître l'électrophilie du carbone (assistance électrophile). De plus, l'amine et le borane permettent que les deux substrats soient proches dans l'espace. Cette double activation conduit à la formation d'un état de transition à 6 chaînons **2** (**Figure 2**).

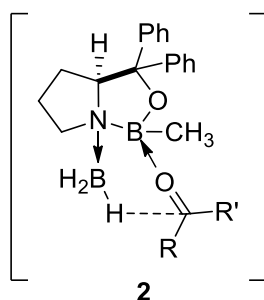


Figure 2 : Etat de transition à 6 chaînons proposé pour la réduction des cétones.

En changeant les groupements acide (Al au lieu de B) et base de Lewis (P au lieu de N), ainsi que la structure de l'organocatalyseur (bimoléculaire au lieu de monomoléculaire), une réactivité différente peut être observée, comme la formation de liaison C-C au lieu de liaison C-H. Ainsi Rieger² a décrit la polymérisation de monomères polaires, de type accepteur de Michael en utilisant une paire de Lewis **3** possédant une forte interaction acide/base, R₃P→AlR'₃ (R = CH₃, C₂H₅, C₆H₁₁ ; R' = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₆H₅) (**Schéma 2**). Ce système permet d'obtenir des polymères possédant une faible dispersité et un bon contrôle de la tacticité.

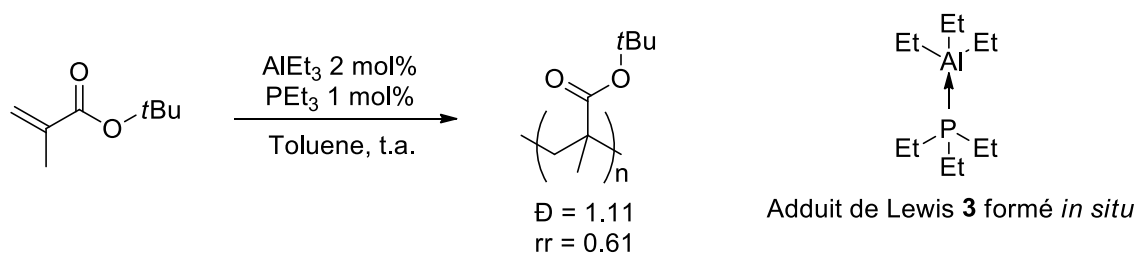


Schéma 2 : Exemple de polymérisation catalysée par un adduit de Lewis **3**

Deux mécanismes d'initiation dans lesquels l'acide de Lewis joue plusieurs rôles ont été proposés. Dans un premier temps, l'acide de Lewis sert à l'assistance électrophile en se coordonnant à l'oxygène du carbonyle. Dans un second temps, il permet la stabilisation des espèces actives. Dans le mécanisme a, l'initiation commence par l'addition nucléophile de la phosphine sur l'énone activée (**Schéma 3**). Dans le mécanisme b, cette initiation commence par la déprotonation du carbone α par la phosphine, conduisant à un allène (**Schéma 3**)

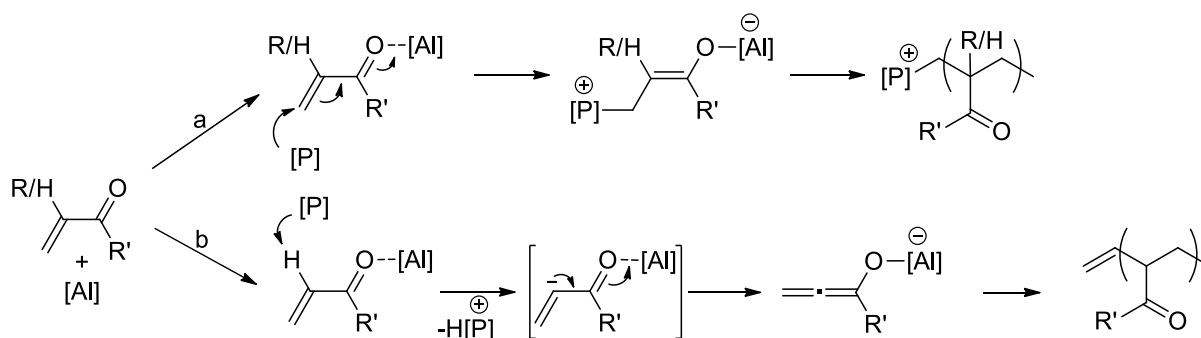


Schéma 3 : Mécanismes proposés pour la polymérisation d'oléfines polaires en présence de la paire de Lewis **3**

B. Activation et transfert de petites molécules

En 2006, Stephan a décrit l'activation et le transfert du dihydrogène par une paire de Lewis frustrée **D**, de type phosphine-borane³ (**Schéma 4**). Cette réaction est importante car l'hydrogénation par H_2 sans système métallique est un enjeu actuel. Le dihydrogène étant une molécule apolaire, possédant une énergie de liaison forte ($\Delta H_{f298} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$), seuls les métaux de transition, capables d'accéder à des degrés d'oxydation différents, pouvaient réaliser son activation et son transfert sur un substrat organique. Le système de Stephan est le premier composé non métallique à pouvoir réaliser cela. Cette phosphine-borane **4** est capable d'activer H_2 de façon hétérolytique conduisant à la formation d'une espèce zwitterionique **5** possédant un groupement phosphonium et un groupement

borate. Un simple chauffage permet la libération de H₂. Ce dérivé a été utilisé comme catalyseur pour la réduction d'imes, de nitriles et d'arizidines par le dihydrogène⁴.

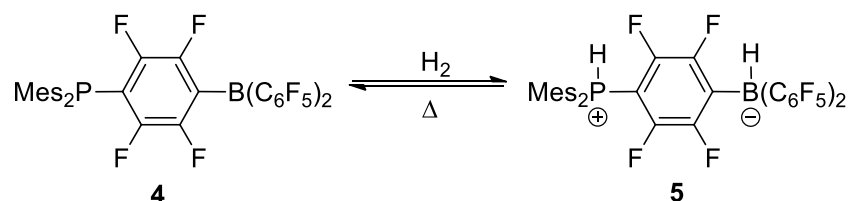


Schéma 4 : Activation réversible de H₂ par une phosphine-borane

De nombreux systèmes possédant majoritairement un bore comme acide de Lewis sont capables d'activer de petites molécules insaturées telles que le dioxyde de carbone ou encore des alcènes⁵ (Schéma 5).

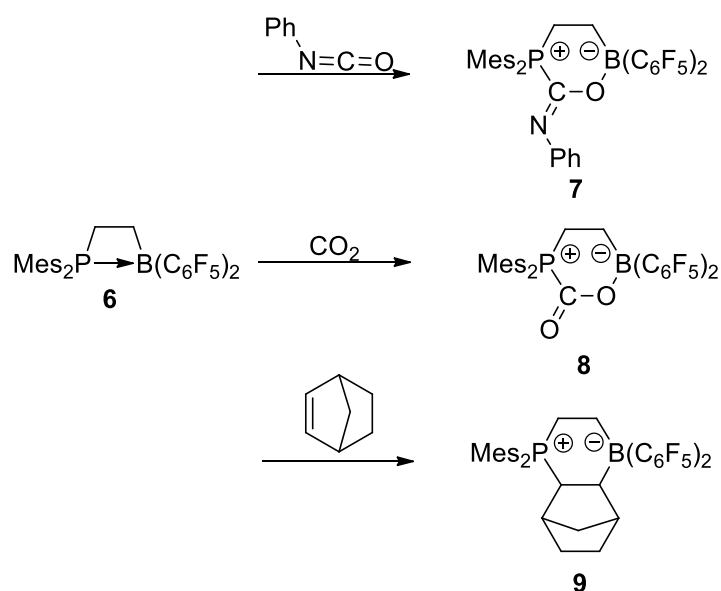


Schéma 5 : Réactivité d'un adduit de Lewis **6** avec des systèmes insaturés.

Dans notre équipe, nous avons développé des dérivés ambiphiles de type phosphine-borane possédant un espaceur ortho-phénylène. Ces dérivés se sont montrés capables de stabiliser des espèces hautement réactives. Cette réactivité sera développée dans l'introduction du premier chapitre.

C. Comme ligands

Les dérivés ambiphiles se sont révélés être des ligands versatiles intéressants⁶. Quatre modes de coordination ont été observés en fonction de la nature du ligand (force de l'acide de Lewis, taille et

flexibilité de l'espaceur) et de celle du centre métallique. Le site base de Lewis B se coordonne au métal servant alors de site d'accroche. L'acide de Lewis peut ainsi se positionner dans la sphère de coordination du métal permettant ainsi à l'acide de Lewis de jouer différents rôles (**Figure 3**) :

- I : Le site acide de Lewis (A) est spectateur. Ceci permettrait la fixation de substrats, et faciliter ainsi son approche sur le centre métallique.
- II : L'acide interagit avec un co-ligand X (X = Cl, Br, F ...) formant ainsi un complexe présentant une interaction à 4 centres $B \rightarrow M-X \rightarrow A$. La liaison M-X est alors activée par l'acide de Lewis.
- III : L'acide de Lewis se comporte comme un ligand σ -accepteur (ligand Z). Il y a alors un transfert de la densité électronique du site donneur vers le métal et du métal vers le site acide de Lewis.
- IV : L'acide de Lewis abstrait un co-ligand formant ainsi des complexes zwitterionique. Cette rupture hétérolytique de la liaison M-X est dépendante de la nature du centre métallique et de l'acidité de l'acide de Lewis. La liaison M-X est alors ionisée par l'acide de Lewis.

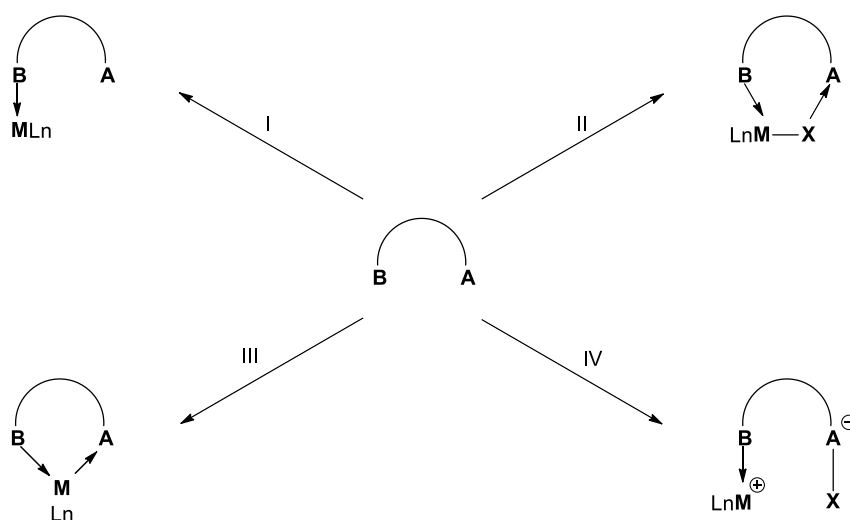


Figure 3 : Représentation schématique des différents modes de coordination des ligands ambiphiles (B = base de Lewis, A = acide de Lewis)

De rares complexes, dans lequel l'acide de Lewis se comportait comme un ligand Z, ont été publiés par Hill⁷. Ces complexes sont issus de la coordination d'un borate de type R_3B-H anionique (le tris(méthimazoly)borate) sur un complexe de Ru(II), puis de l'activation de la liaison B-H dans la sphère de coordination du métal pour conduire à un complexe **10** présentant une interaction $M \rightarrow B$ (**Schéma 6**). D'autres complexes suivirent avec les mêmes particularités : génération de l'interaction $M \rightarrow B$ après

coordination des ligands tridentates conduisant à des complexes de géométries « cages » et impliquant principalement des centres métalliques à 18 électrons.

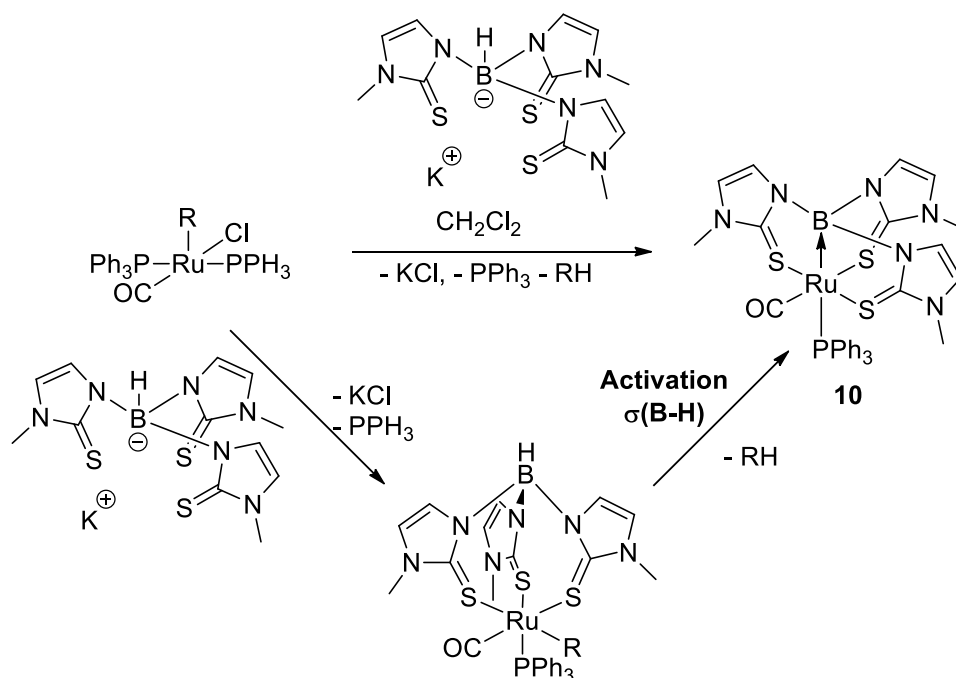


Schéma 6 : Synthèse du premier complexe possédant un ligand Z

Dans le groupe, nous avons étudié la synthèse et la coordination de ligands ambiphiles préformés. Ceci a permis de facilement faire varier la structure des ligands ainsi que la nature des centres métalliques. La coordination de ligands ambiphiles de type PE (E = élément du groupe 13 ou 14) ayant un espaceur de type *ortho*-phénylène a été en particulier étudié. Cette stratégie qui consiste à disposer d'un ligand ambiphile préformé a marqué le point de départ de la chimie de coordination de ces ligands. Les différents modes de coordination illustrés dans la Figure 3 ont été clairement mis en évidence dans le groupe. Un exemple significative est la préparation du premier complexe d'or **11** possédant une interaction donneur-accepteur $\text{Au} \rightarrow \text{B}^8$ (Figure 4). Le bore joue ici le rôle de ligand Z, en acceptant de la densité électronique du centre métallique. La présence de la phosphine permet cette interaction en enrichissant assez le centre métallique en électrons et en permettant au bore d'être près du métal. Il s'agit du premier exemple où cette interaction est observée sans qu'aucune contrainte géométrique n'intervienne, et avec un centre métallique à 14 électrons.

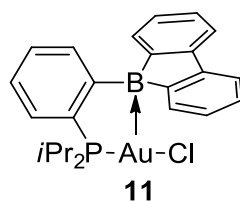


Figure 4 : Complexe d'Au(I) possédant un ligand phosphine-borane et présentant une interaction $Au \rightarrow B$

L'accès à une grande diversité des complexes à base de ligands ambiphiles a ouvert la porte à l'étude de la réactivité où la présence de l'acide de Lewis dans la sphère de coordination peut avoir un impact direct. Récemment, un complexe de rhodium **12** possédant un ligand diphosphine-borane a été évalué dans la réaction d'hydrogénation de cétone⁹ (**Schéma 7**).

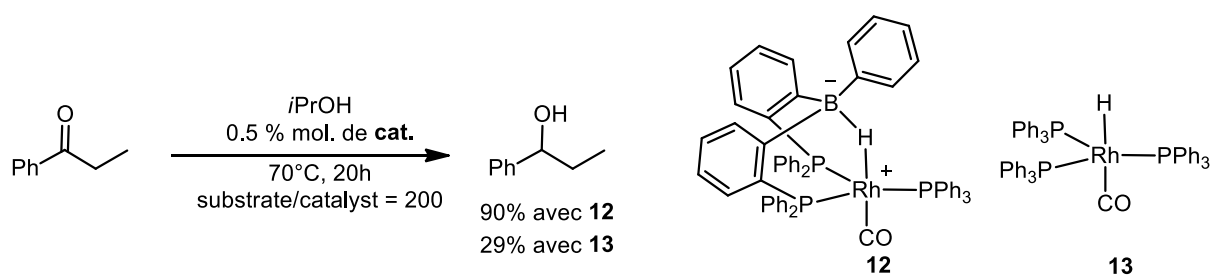


Schéma 7 : Réaction d'hydrogénation de cétone catalysée par des complexes de rhodium

Dans cet exemple le site acide de Lewis agit comme un agent de transfert d'hydrure dans la première sphère de coordination du métal. L'hydrure est transféré du métal au bore puis du bore à la cétone. La présence d'une forte interaction B-H-Rh a été déterminée par analyse spectroscopique et structurale. La faible réactivité du complexe **13** ne présentant pas de bore dans la sphère de coordination du rhodium souligne l'importance de cette interaction B-H-Rh.

D'autres ligands possédant un site acide de Lewis de type alane ont aussi été développés. Les complexes montrent une réactivité différente de celle des complexes de phosphine-boranes. Les ligands phosphine-alane et complexes seront traités dans l'introduction du second chapitre.

Objectifs du travail de thèse

Durant ces trois années de thèse, nous nous sommes intéressés à plusieurs aspects de la chimie des dérivés ambiphiles. Le premier chapitre porte sur la synthèse et l'activité en catalyse des phosphine-boranes. Dans un premier temps, nous avons étudié le rôle que pouvait avoir l'acide et la base de Lewis lors de la réduction du dioxyde de carbone par des boranes. Une meilleure compréhension de leurs rôles respectifs peut conduire à l'accès à des systèmes plus actifs par simple modulation des propriétés électroniques et stériques des sites acide et base de Lewis. Ce projet a été réalisé en collaboration avec le groupe du Prof. Fontaine, de l'université Laval à Québec, qui a montré que des phosphine-boranes possédant un espaceur de type ortho-phénylène sont capables de catalyser la réduction du CO₂ (**Schéma 8**)¹⁰.

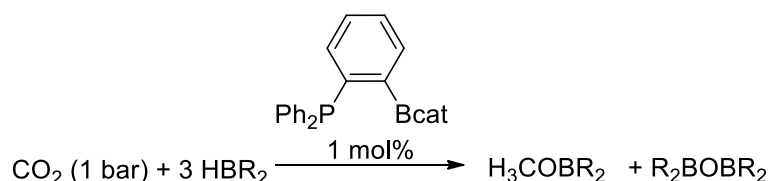


Schéma 8 : Réduction du CO₂ catalysée par une phosphine-borane

Nous avons cherché à déterminer l'influence de l'acidité et de la basicité du dérivé ambiphile sur l'activité catalytique. Nous avons donc synthétisé de nouveaux dérivés en faisant varier les groupements sur la phosphine et le bore afin de pouvoir comparer l'activité des différents systèmes lors de la catalyse (**Figure 5**).

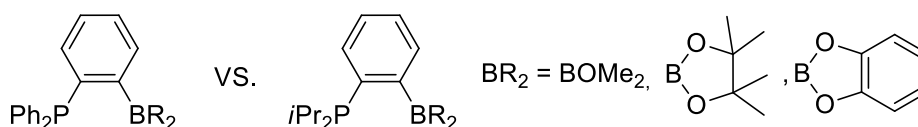


Figure 5 : Représentation des catalyseurs étudiés

Dans un second temps, nous avons cherché à étudier plus précisément le mécanisme de la réaction, et ainsi identifier de potentiels intermédiaires réactionnels. Nous nous sommes focalisés sur l'isolement d'un intermédiaire clef, qui a ensuite été testé en catalyse. Les outils spectroscopiques et les calculs théoriques ont été utilisés lors de cette étude.

Le second chapitre est consacré à la réactivité de complexes possédant un ligand de type phosphine-alane. Durant ce travail, nous nous sommes focalisés sur la compréhension de la coopérativité métal-acide de Lewis, dans un complexe possédant un acide de Lewis dans la sphère de

coordination du métal qui venait d'être préparé dans notre équipe. Nous avons essayé de déterminer la nature de cette coopérativité et le rôle de l'acide de Lewis dans cette coopérativité. Cette étude a été menée en collaboration avec le groupe du Prof. Uhl (préparation du ligand), de l'université de Münster, et du Dr. Slootweg (calcul théorique), de l'université d'Amsterdam. Le ligand choisi possède un espaceur à un atome de carbone d'hybridation sp^2 , mettant ainsi les sites acide et base de Lewis en position géminale l'un de l'autre. Marc Devillard, doctorant au sein de notre équipe a initié l'étude de la coordination de ce ligand sur différents précurseurs métalliques (**Schéma 9**)¹¹. Lorsque ce ligand est mis en présence de métaux d^8 possédant un co-ligand de type halogène, il se forme un complexe où l'acide de Lewis se coordonne au co-ligand. Mais lorsqu'il s'agit de métaux d^{10} , l'aluminium ionise la liaison M-X permettant ainsi la formation d'un complexe zwitterionique. Dans le cas de co-ligand non halogéné, il y a formation d'un complexe où l'aluminium se comporte comme un ligand Z.

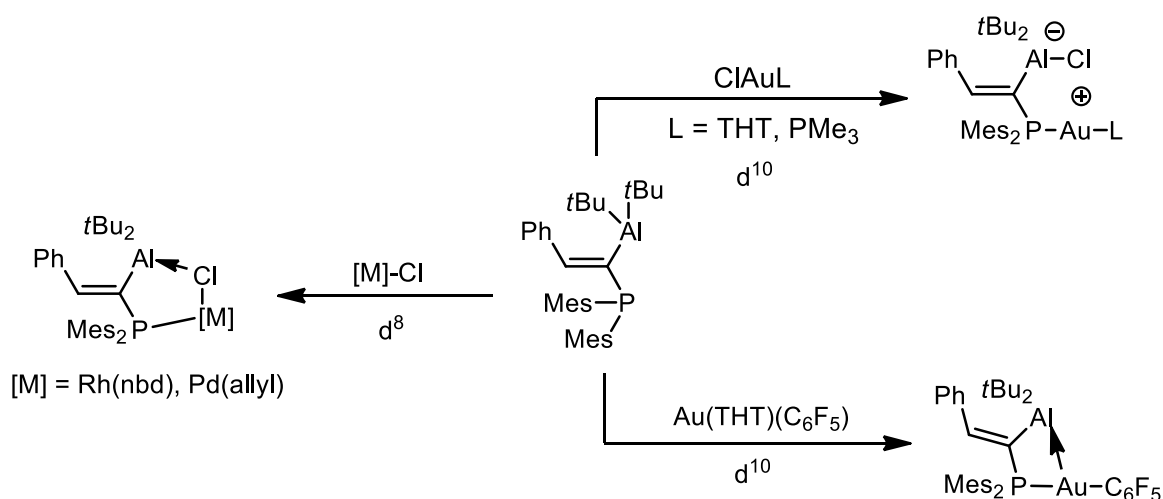


Schéma 9 : Réactivité du ligand avec des métaux d^8 et d^{10}

Nous nous sommes focalisés sur la réactivité d'un complexe de platine possédant ce ligand monophosphine-alane. Ce complexe a aussi été synthétisé par le groupe. Dans ce complexe, l'aluminium joue le rôle d'un ligand Z (**Figure 6**). Les complexes possédant un aluminium dans la sphère de coordination sont très rares, et leur réactivité a été très peu étudiée.

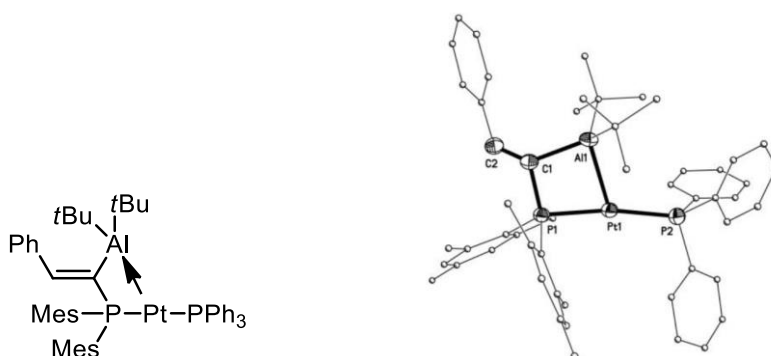


Figure 6 : Représentation et structure moléculaire du complexe de platine possédant un ligand monophosphine-alane

La réactivité de ce complexe venait d'être étudiée par le groupe via l'activation du dihydrogène (**Schéma 10**). La non-innocence de l'aluminium, lors de la réaction, avait alors été mise en avant lors d'études théoriques et expérimentales. Nous avons alors étudié la réactivité de ce complexe lors de l'activation d'une liaison N-H polaire. Nous nous sommes aussi focalisés sur la réactivité vis-à-vis de petites molécules insaturées, telles que CO₂, CS₂ et des alcènes/alcynes. Cet « adduit de Lewis » entre le métal et l'acide de Lewis a tendance à agir comme une « paire de Lewis » frustrée de par la contrainte géométrique de l'espaceur. La coopérativité métal/acide de Lewis lors de la réactivité du complexe vis-à-vis des petites molécules a été étudiée.

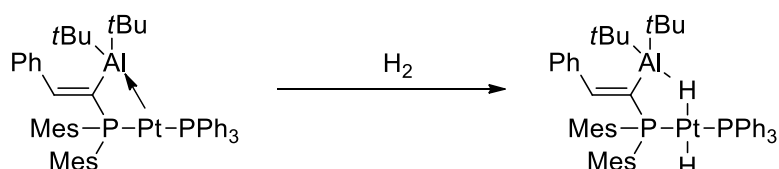


Schéma 10 : Activation du dihydrogène par le complexe de platine

Références

- (1) Corey, E. J.; Bakshi, R. K.; Shibata, S.; Chen, C.-P.; Singh, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925.
- (2) Knaus, M. G. M.; Giuman, M. M.; Pöthig, A.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7776.
- (3) Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124.
- (4) Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050.
- (5) Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400.
- (6) Bouhadir, G.; Bourissou, D., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 1065
- (7) Hill, A. F.; Owen, G. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759.
- (8) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056.
- (9) Kameo, H.; Nakazawa, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 7476.
- (10) Courtemanche, M.-A.; Légaré, M.-A.; Maron, L.; Fontaine, F.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326.
- (11) Devillard, M. Dérivés ambiphiles : chimie de coordination d'un phosphine-alane, synthèse et réactivité de phosphine-boréniums. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2014**.

Chapitre I : Réduction du dioxyde de carbone catalysée par des phosphine-boranes.

Contexte

Les phosphines-boranes (PB) sont des dérivés ambiphiles très réputés, comme discuté dans l'introduction de ce manuscrit. Il en existe une grande diversité de par les groupements choisis sur le phosphore et sur le bore. Cette diversité est encore augmentée en fonction de l'espaceur choisi. Ce dernier permet ou non une interaction entre l'acide et la base de Lewis. Il existe un grand nombre d'espaceurs¹, dont voici quatre exemples principaux (**Figure 1**) :

- I : Les espaceurs phénylène, où l'acide et la base sont soit en position ortho², soit en position méta³, ou encore en position para^{4,5}
- II : Les espaceurs naphthalène^{6,7}, ou acénaphthalène, où l'acide et la base de Lewis sont en positions 1 et 8
- III : Les espaceurs acycliques comportant ou non une insaturation C_x (X = 1⁸, 2^{9,10}, 3¹¹ et 4¹²), où le phosphore et le bore sont à chaque extrémité. Dans ce cas la taille et la flexibilité de l'espaceur permettent ou non l'interaction acide/base
- IV : Les espaceurs non communs, comme celui en forme U, combinant naphthalène et prénylène, de Wang¹³, ou le ferrocène en position 1,2 d'Aldridge¹⁴ ou en position 1,1' de notre groupe¹⁵

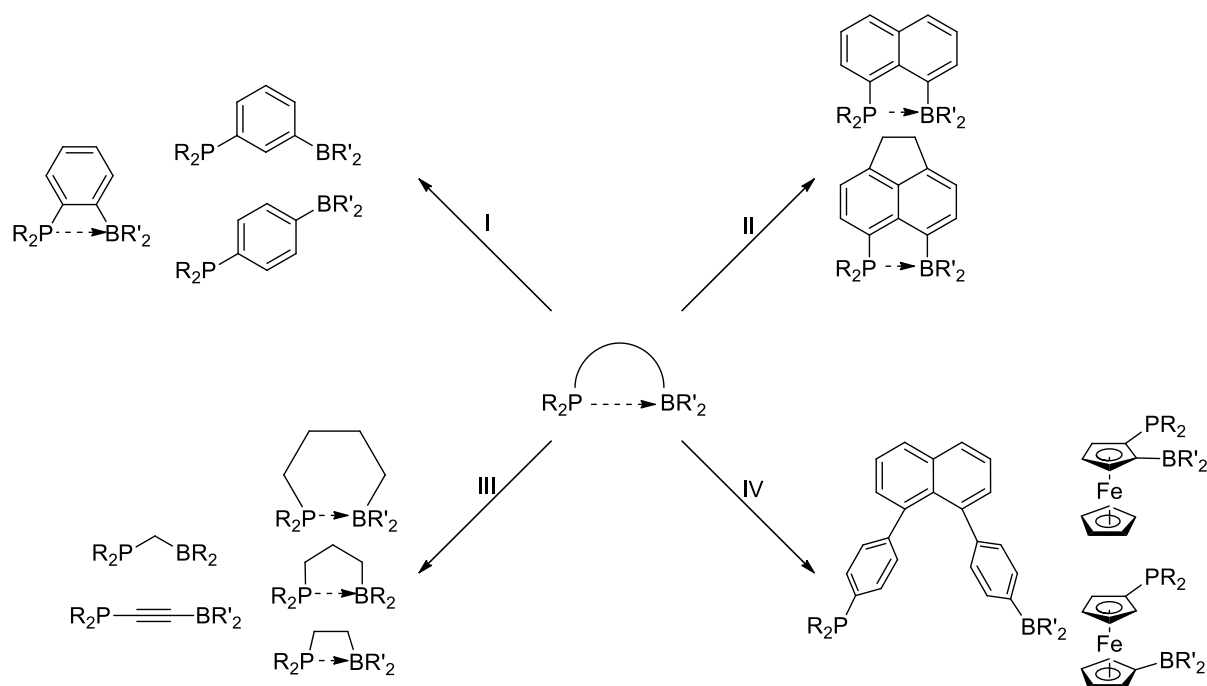


Figure 1 : Différents types d'espaceurs pour les phosphine-boranes.

Depuis 2006 et la publication de Stephan concernant l'activation de petites molécules par des « paires de Lewis frustrées », leur réactivité est de plus en plus étudiée. Les « paires de Lewis frustrées » ont été utilisés principalement pour de l'activation de molécules inertes, telles que H_2 , et pour le transfert de H_2 sur des systèmes insaturés permettant ainsi la formation de liaison C-H par réduction, elles n'avaient montrés aucune autre réactivité. Notre groupe développe la synthèse et la réactivité des phosphines boranes possédant un espaceur ortho-phénylène. Nous avons démontré que ces dérivés sont :

- des ligands versatiles
- capables de piéger des espèces hautement réactives telles que les intermédiaires réactionnels et les petites molécules instables telles que l'oxygène singulet
- des organocatalyseurs efficaces pour la formation de liaisons C-C dans le cadre de la réaction de Michael.

Au cours de ces études, nous avons toujours cherché à mettre en évidence et à comprendre le rôle joué par l'acide de Lewis en particulier et la coopérativité d'action entre les sites acide/base de Lewis.

En 2013, Fontaine a montré que les phosphine-boranes de type $(Ph_2)P-oC_6H_4-BR_2$ ($BR_2 = Bcat$, Bpin), avec un espaceur orthophénylène, étaient capable de catalyser la réduction du dioxyde de carbone en méthanol, en utilisant un hydroborane comme réducteur¹⁶. Une étude théorique a permis de proposer un mécanisme. En collaboration avec le groupe du professeur Fontaine, et du professeur Maron, nous nous sommes intéressés à cette transformation afin d'identifier le système catalytique le plus performant. En tirant profit de l'expertise de notre équipe, des phosphine-boranes diversement substitués ont été synthétisés et leurs propriétés ont été étudiées. Dans un premier temps, nous nous sommes proposés de synthétiser une nouvelle famille de phosphine-boranes à espaceur orthophénylène. Puis nous les avons testés en tant que catalyseur pour la réduction de dioxyde de carbone. Enfin nous nous sommes penchés sur le mécanisme en isolant certains intermédiaires. Mais avant, nous allons faire un retour, non exhaustif, sur l'état de l'art concernant la réactivité de ces phosphine-boranes et sur la réduction du dioxyde de carbone en présence de catalyseurs métalliques et non-métalliques.

A. La phosphine ortho-borée.

Dans cette partie, la réactivité de ces composés, vis-à-vis d'espèces hautement réactives et en tant qu'organocatalyseur, va être présentée brièvement en mettant en emphase l'effet coopératif acide/base de Lewis.

1. Un stabilisateur d'espèces hautement réactives

Ce dérivé ambiphile est capable de stabiliser des espèces très réactives telles que les intermédiaires réactionnels. Notre groupe montra que ces phosphine-boranes sont capables de stabiliser des phosphazides, intermédiaires réactionnels de la réaction de Staudinger¹⁷ (**Schéma 1**).

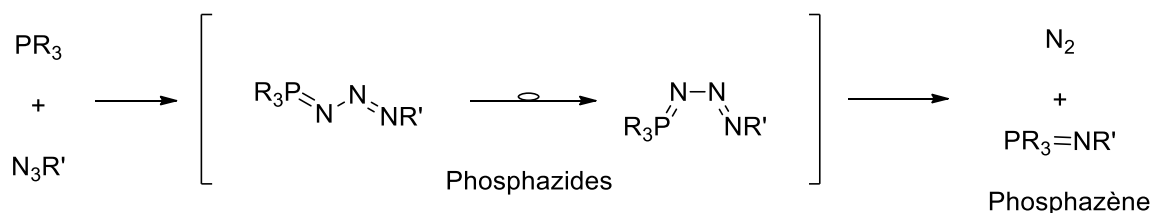


Schéma 1 : Réaction de Staudinger

Lorsque le dérivé **1** est mis à réagir avec un azoture organique, il y a une attaque nucléophile de la phosphine sur cet azoture et formation du phosphazide **2**¹⁸ (**Schéma 2**). Cette espèce est stabilisée par une interaction $\text{N}_\alpha \rightarrow \text{B}$ qui défavorise l'élimination du diazote qui provoque la dégradation du phosphazide et la formation de phosphazène. Il est à noter que sous irradiation UV, les hétérodiènes **2** à **5** chaînons s'isomérisent pour former des espèces cycliques **3** à **6** chaînons possédant une interaction stabilisante $\text{N}_\beta \rightarrow \text{B}$. Ces deux espèces sont en équilibre photo-stationnaire **2/3** : 15/85. Lorsque l'on met **2** sous vide à 220°C, il y a formation de l'adduit phosphazène **4** et dégagement de N_2 . Cette libération de N_2 , pourtant spontanée lors de la réaction de Staudinger, nécessite ici des conditions rudes.

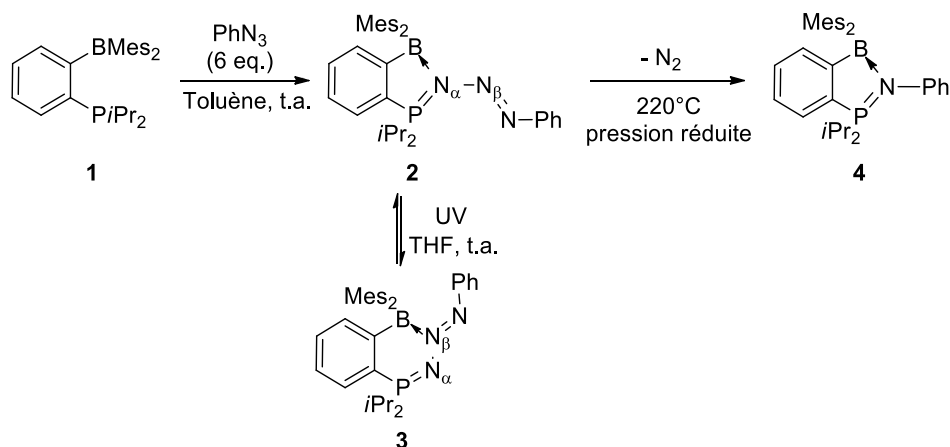


Schéma 2 : Piégeage du phosphazide par 1

Lors de la réaction de Mitsunobu¹⁹, permettant la substitution nucléophile d'un alcool et une inversion de sa stéréochimie, il se forme un premier intermédiaire de type phosphonium dit

intermédiaire d'Huisgen. Cet intermédiaire est issu de l'addition d'une phosphine sur un dérivé azoïque (**Schéma 3**). Ce dernier n'a jamais pu être isolé mais il a été observé en RMN ^{31}P et en FT-IR à basse température.

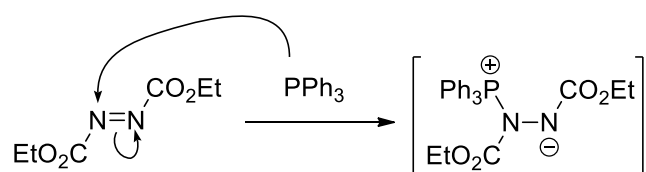


Schéma 3 : Mécanisme de la formation de l'intermédiaire d'Huisgen.

En utilisant les propriétés acide et base de Lewis des phosphine-boranes, il a été possible d'isoler cet intermédiaire²⁰. En mettant la phosphine-borane **1** en présence du diéthyle azodicarboxylate (DEAD), le produit **5** issu de l'addition de la base de Lewis sur le composé azoté suivi du piégeage de l'anion par l'acide de Lewis est obtenu. Ce produit a pu être isolé et totalement caractérisé.

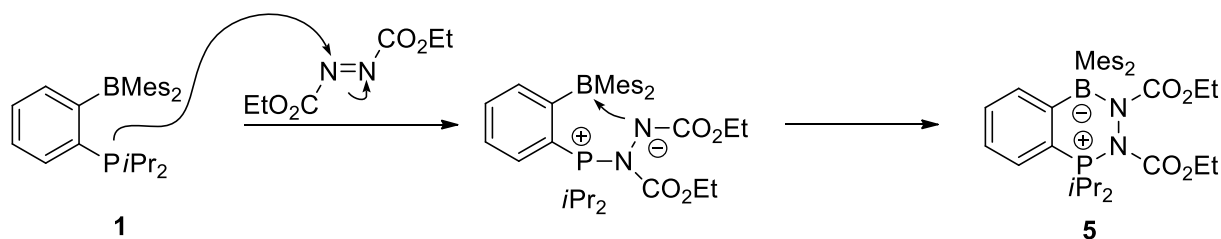


Schéma 4 : Piégeage de l'intermédiaire d'Huisgen par 1

Ce dérivé ambiphile est aussi capable de fixer le dioxygène singulet $^1\text{O}_2$ ²¹. Il s'agit d'un état instable de la molécule de dioxygène. Dans cette molécule, deux électrons de spins opposés se trouvent dans une orbitale antiliante π^* , alors que dans le dioxygène triplet $^3\text{O}_2$, état stable de la molécule de dioxygène, deux électrons de même spins sont répartis dans deux orbitales π^* différentes (**Figure 2**). Le $^1\text{O}_2$ est formé sous irradiation UV en présence d'un photosensibilisateur, comme la triphénylporphyrine (TPP). Ce composé possède un temps de vie d'environ 0.001 seconde en phase condensée²². De par la présence d'une orbitale pleine et d'une orbitale vide, $^1\text{O}_2$ agit comme un dérivé ambiphile, qui pourrait donc réagir avec un autre dérivé ambiphile.

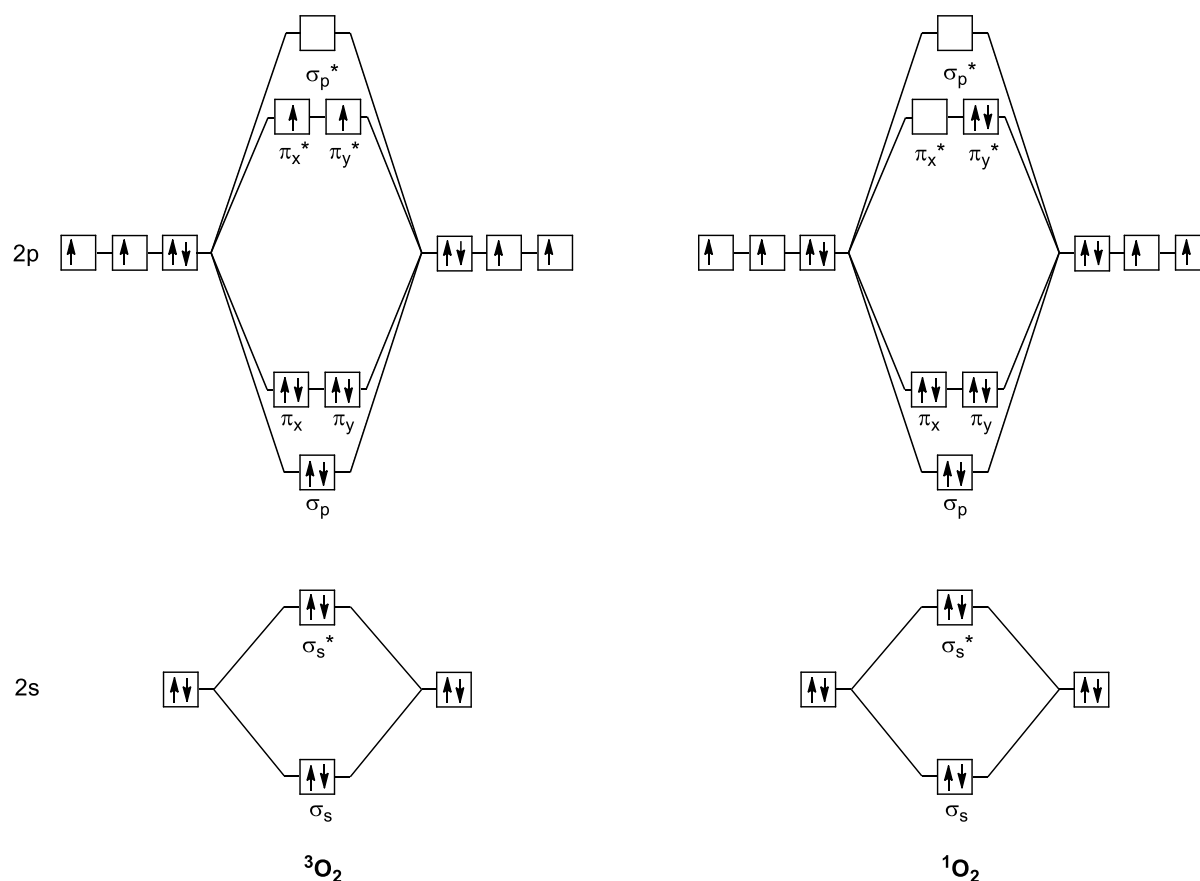
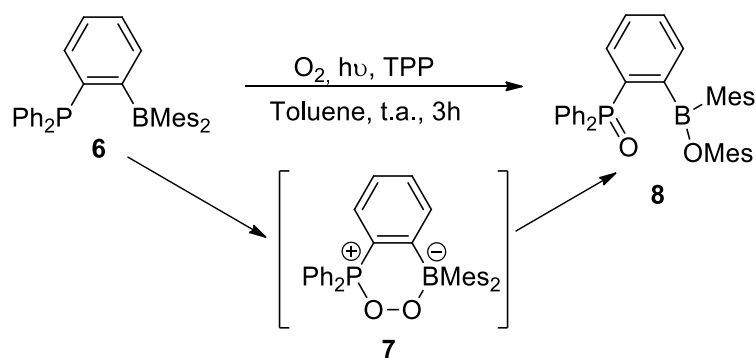


Figure 2 : Diagramme orbitaire de $^3\text{O}_2$ et $^1\text{O}_2$.

Lorsque le phosphine-borane **6** est mise en présence de $^3\text{O}_2$, il n'y a aucune réaction. Par contre lorsque $^1\text{O}_2$ est utilisé, le produit **8** issu de la fixation et de la rupture de O_2 est obtenu (**Schéma 5**). Dans le nouveau composé, un oxygène est inséré dans la liaison B-Mes et un oxyde de phosphine est formé. La formation de ce dérivé peut s'expliquer par la formation d'un intermédiaire **7** issu du piégeage de la molécule d' O_2 par le **6**. Il s'en suivrait ensuite la migration d'un des groupements mésityle du bore à l'oxygène. Cette réaction est régio-sélective. En effet, aucun atome d'oxygène n'a migré dans la liaison B- $\text{C}_{\text{espaceur}}$. Afin de déterminer le mécanisme de la réaction, une étude a été réalisée en utilisant du dioxygène marqué ^{16}O et ^{18}O . Lorsqu'un mélange de $(^{16}\text{O})_2$ et $(^{18}\text{O})_2$ est utilisé, trois isotopomères $(^{16}\text{O})_2$, $(^{16}\text{O},^{18}\text{O})$ et $(^{18}\text{O})_2$ ont été identifiés par spectrométrie de masse, ce qui suggère un processus bimoléculaire.

Schéma 5 : Réaction de la **6** avec 1O_2

En plus de sa capacité à stabiliser de petites molécules, les PB sont aussi d'excellents organocatalyseurs bifonctionnels.

2. Un organocatalyseur bifonctionnel.

En 2012, le groupe développe la réaction d'addition de Michael²³ catalysée par les phosphine-boranes²⁴. L'addition de Michael est une réaction dans laquelle il y a création d'une liaison C-C. Cette réaction est généralement catalysée par des bases de type phosphines et amines, ou amidines tel que le DBU²⁵. En utilisant une phosphine-borone **9** à 10 mol% comme catalyseur, l'addition du diethyl methylmalonate sur une énone est obtenue avec des conversions allant jusqu'à 95% en fonction des groupements sur le bore. Ces phosphine-boranes se sont montrées plus réactives que PPh_3 (30%) ou bien qu'une association R_3P/BR'_3 , mettant ainsi en évidence un mode d'action coopératif (**Schéma 6**)

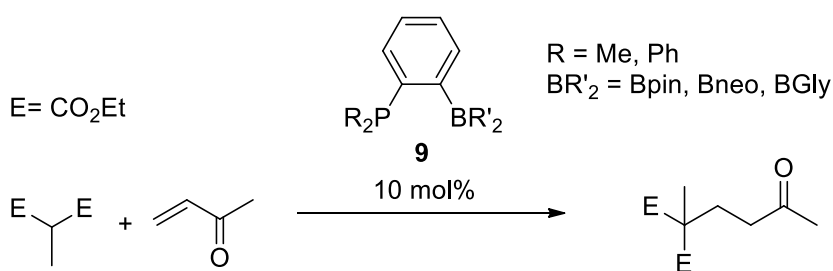


Schéma 6 : Addition de Michael catalysée par des phosphine-boranes.

Des études sur le mécanisme ont été menées et un intermédiaire **10**, issu de l'addition nucléophile de la phosphine sur l'énone suivi d'un piégeage par l'acide de Lewis, a pu être isolé et caractérisé par RMN et RX (**Figure 3**). Pour vérifier qu'il s'agissait bien d'un intermédiaire, il fut testé en catalyse et il s'est montré aussi réactif que le catalyseur de départ **9**.

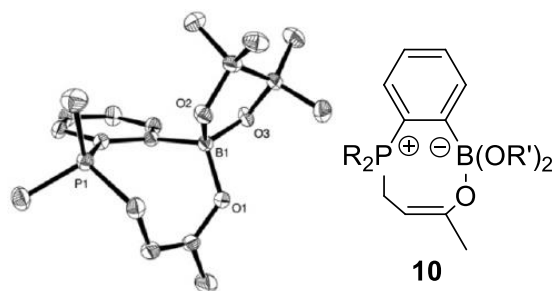


Figure 3 : Structure de l'intermédiaire obtenu par DRX (ellipses dessinées à 50% de probabilité de présence).

Comme présenté plutôt, ce phosphine-borane est capable de catalyser la réduction du CO_2 par un hydroborane. Cette réactivité sera décrite après une brève présentation de la chimie du CO_2 , en particulier de sa réduction.

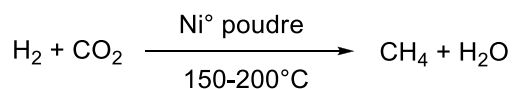
B. La réduction du CO_2

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre. Depuis le début de l'ère industrielle, sa concentration dans l'atmosphère n'a pas cessé d'augmenter, passant de 280 ppm (2 200 000 milliards de kilo) en 1750²⁶ à 385 ppm (3 000 000 milliards de kilo) en 2008. Ceci est principalement dû à l'augmentation de la consommation des énergies fossiles et à la déforestation. L'utilisation et la transformation du dioxyde de carbone représentent donc un grand enjeu écologique.

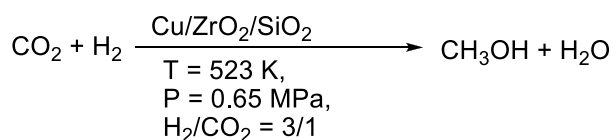
Le dioxyde de carbone est valorisé comme source de carbone ne provenant pas de l'industrie pétrolière, et donc pouvant supplanter le pétrole lorsque celui-ci aura disparu. De plus, le dioxyde de carbone est abondant et peu toxique par rapport aux sources pétrolières. L'une des principales transformations est la réduction du dioxyde de carbone en méthanol. Le méthanol pourrait, selon George A. Olah²⁷ (prix Nobel de chimie 1994), être utilisé comme un matériel de stockage d'énergie, un carburant, ou encore comme matière première pour la synthèse d'hydrocarbures.

1. La catalyse hétérogène

Au début des années 1900, Sabatier²⁸ a démontré qu'il était possible de réduire le dioxyde de carbone en méthane, en présence de dihydrogène entre 150°C et 200°C. Cette réaction d'hydrogénation, dite de Sabatier, est catalysée par de la poudre de nickel (**Schéma 7**). Elle est aujourd'hui utilisée par la NASA pour fabriquer de l'eau dans la station ISS, à partir du dioxyde de carbone expiré par les astronautes.

*Schéma 7 : Réaction de Sabatier*

Industriellement, le méthanol est synthétisé à partir d'hydrogène et de monoxyde de carbone ou de dioxyde de carbone. Cette réaction étant exothermique, les rendements diminuent au fur et à mesure que la température augmente, car l'équilibre de la réaction se déplace à haute température. Il faut donc chercher une méthode pour pallier à cette haute température. En 1997, Ian A. Fisher²⁹ décide de catalyser cette réaction par du cuivre supporté (**Schéma 8**). Il a ajouté à ce support du zirconium car il a tendance à augmenter l'activité catalytique du cuivre pour la synthèse de méthanol.

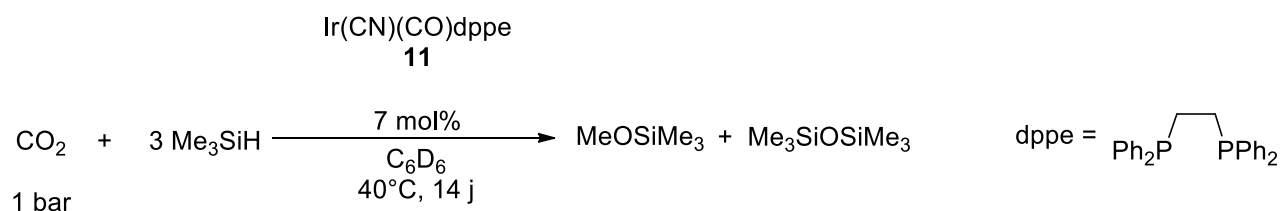
*Schéma 8 : Réduction du CO₂ par un catalyseur supporté*

En 1998, Kenji Ushikoshi³⁰ a ajouté à ce catalyseur d'autres oxydes métalliques tels que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de gallium. Avec ce type de catalyseur, il est possible de produire 50 kg de méthanol par jour, sur une petite échelle. De nos jours, on utilise toujours ce type de catalyseur hétérogène en industrie.

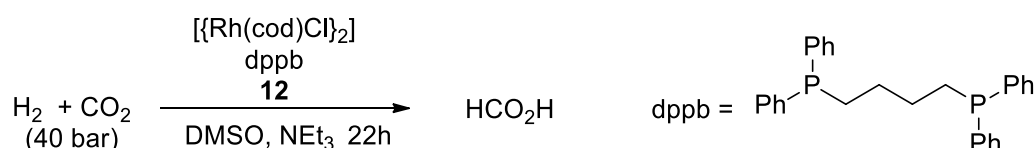
2. La catalyse homogène par les métaux de transitions

Avec des catalyseurs hétérogènes les conditions de réactions sont très rudes, haute température, haute pression... Afin d'utiliser des conditions plus douces, de nombreux catalyseurs homogènes ont été développés. Ils permettent en plus d'obtenir des réactions plus efficaces et plus sélectives.

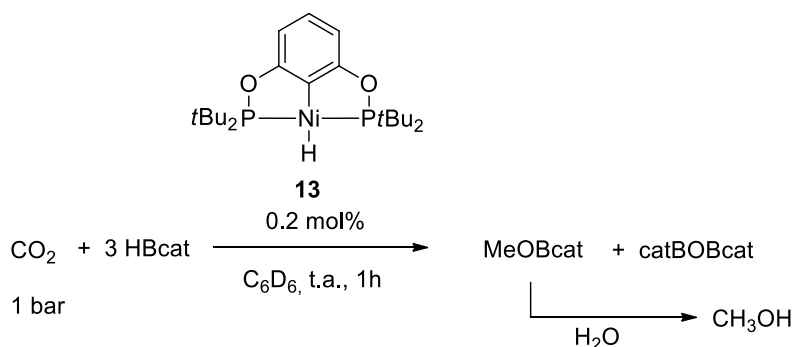
En 1989, R. Eisenberg³¹ rapporte la réduction du dioxyde de carbone par des silanes catalysée par un complexe d'iridium Ir(CN)(CO)(dppe) **11** (**Schéma 9**). Les produits issus de cette réaction sont le méthoxysilane et le siloxane. En utilisant 7% molaire de catalyseur, sous 1 bar de CO₂ à 40°C, 2.4% de méthoxytriméthylsilane sont obtenus après 14 jours.


Schéma 9 : Réduction du CO₂ par des silanes

En 1992, W. Leitner³² publie la réduction du CO₂ par H₂ en acide formique catalysée par un complexe de rhodium **12** formé *in situ* (Schéma 10). Ce catalyseur, issu de la réaction entre [Rh(cod)Cl]₂ et le dppb, permet l'obtention d'acide formique avec des TON allant jusqu'à 1150.


Schéma 10 : Réduction du CO₂ en acide formique catalysée par **12**

En 2010, H. Guan³³ montre qu'un complexe pince PCP de nickel hydruure **13** est capable de catalyser la réduction du dioxyde de carbone par le catécholborane (Schéma 11). En utilisant 1 bar de dioxyde de carbone, 0.2 mol% de catalyseur **13**, C₆D₆ comme solvant, le méthoxycatécholborane est généré avec un TON de 495. En ajoutant de l'eau au milieu, du méthanol est obtenu avec 61% de rendement, calculé sur la base du réducteur HBcat.


Schéma 11 : Hydroboration du dioxyde de carbone catalysée par **13**

Il s'agit de l'un des systèmes catalytiques homogènes les plus efficaces actuellement pour former du méthanol à partir de dioxyde de carbone. Un mécanisme composé de trois cycles catalytiques a été proposé (Schéma 12). Dans le premier cycle, le CO₂ est réduit en formate. Dans le

second le formate est réduit en formaldéhyde et dans le troisième le formaldéhyde est réduit en méthoxycatecholborane.

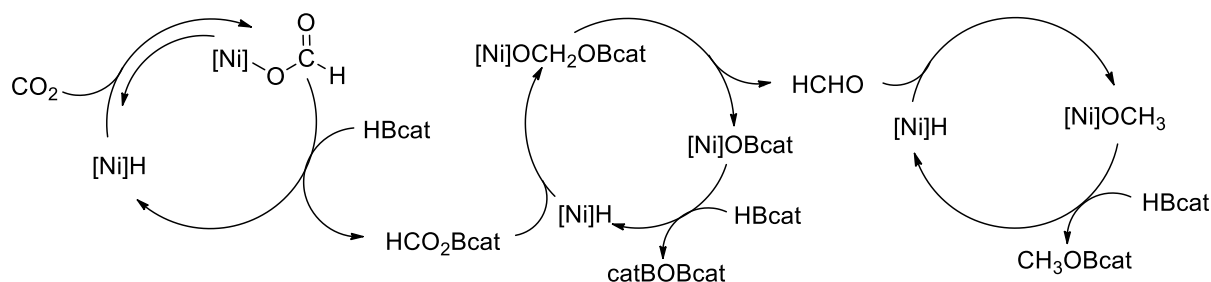


Schéma 12 : Mécanisme de réduction du CO_2 selon H. Guan

D'autres catalyseurs ont été utilisés pour la réduction du CO_2 . Dans certaines études, d'autres composés que le méthoxyborane/silane ont été détectés et quantifiés par RMN. Ainsi en 2012, S. Bontemps et S. Sabo-Etienne³⁴ observent, lors de la réduction du dioxyde de carbone par le pinacolborane catalysée par un complexe de ruthénium **14**, la formation du bis-boryloxyde ((Bpin)₂O), du méthoxypinacolborane (pinBOCH₃), mais aussi de nouveaux composés comme du borylformate (pinBOCHO), du bis(boryl)acétal (pinBOCH₂OBpin) et du pinBOCH₂OCHO (Schéma 13). Ces produits sont observés par RMN ¹³C en utilisant du dioxyde de carbone marqué au ¹³C. Malheureusement ces nouveaux produits n'ont pu être isolés, car ils réagissent dans le temps pour former le bis-boryloxyde et le méthoxyborane. Les ratios de ces produits ont pu être changés en fonction des conditions de réactions. De plus certains produits, tel que l'hémiacétal CH₃OCH₂OH, ont pu être isolés en les mettant en présence de méthanol³⁵.

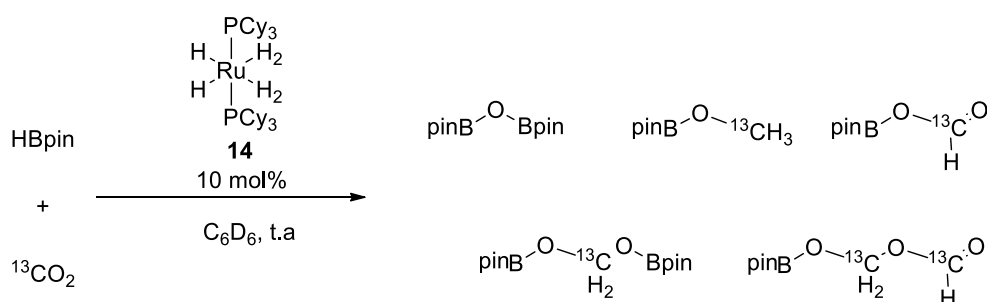
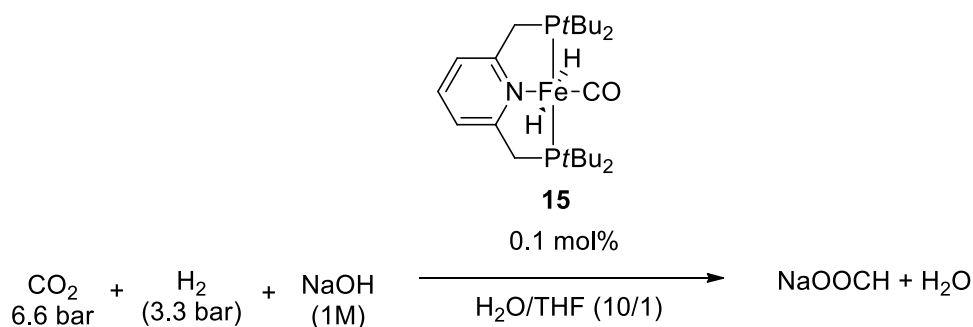


Schéma 13 : Réduction du CO_2 catalysée par un complexe de ruthénium **14**

En 2011, D. Milstein³⁶ montre qu'un complexe de fer **15** est capable de catalyser la réduction du CO_2 par H_2 en formate (Schéma 14). En utilisant 6.6 bar de CO_2 et 3.3 bar H_2 , NaOH (1M), 0.1 mol% de catalyseur **15** et un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (10/1) comme solvant, 54% de formate sont obtenus soit un TON de 532.

Schéma 14 : Réduction du CO_2 en formate

3. La catalyse homogène par des organocatalyseurs

a. Des débuts prometteurs

Dans les dernières années, la recherche pour substituer les métaux de transitions par des hétéroéléments s'est de plus en plus développée³⁷. Des systèmes permettant la réduction du dioxyde de carbone ont été développés. R. Wehmschulte et D. R. Powell^{38,39} ont démontré que des cations d'aluminium étaient capables de catalyser la réduction du CO_2 , en utilisant des hydrosilanes comme réducteur (**Schéma 15**).

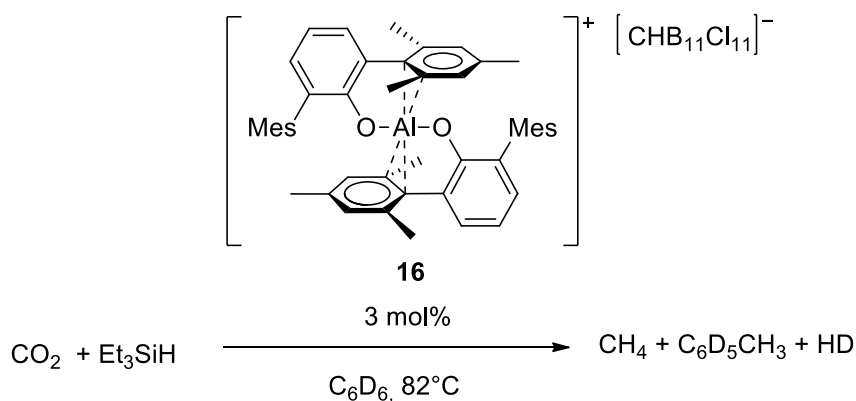
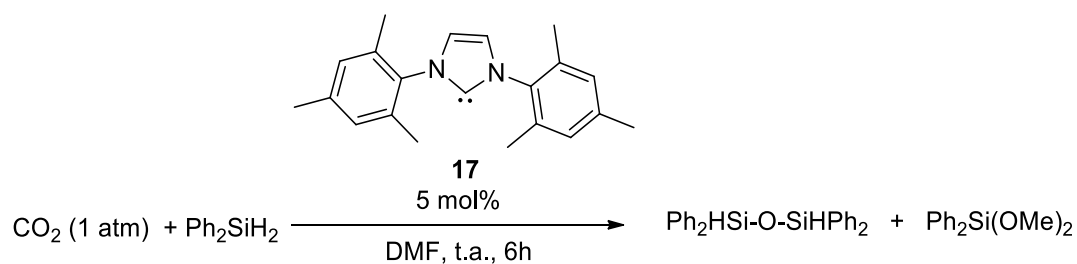


Schéma 15 : Catalyseurs à base d'aluminium

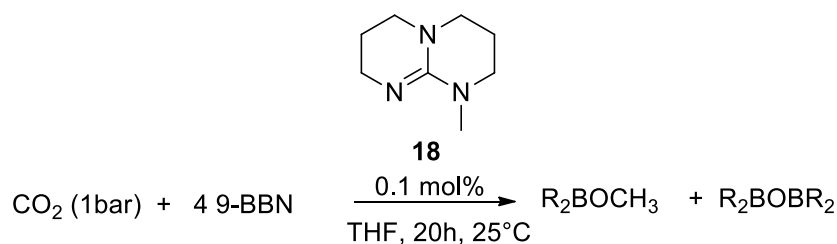
Ces différents catalyseurs à base d'aluminium sont très actifs dans la réduction. Malheureusement, ils possèdent une très faible sélectivité entre le méthane, le méthanol et les autres sous-produits issus de l'alkylation.

En 2009, J.Y. Ying⁴⁰ décrit la réduction du dioxyde de carbone par un hydrosilane catalysée par un carbène NHC **17** (**Schéma 16**). A température ambiante et avec 5 mol% de catalyseur, une conversion totale est obtenue après 6h.

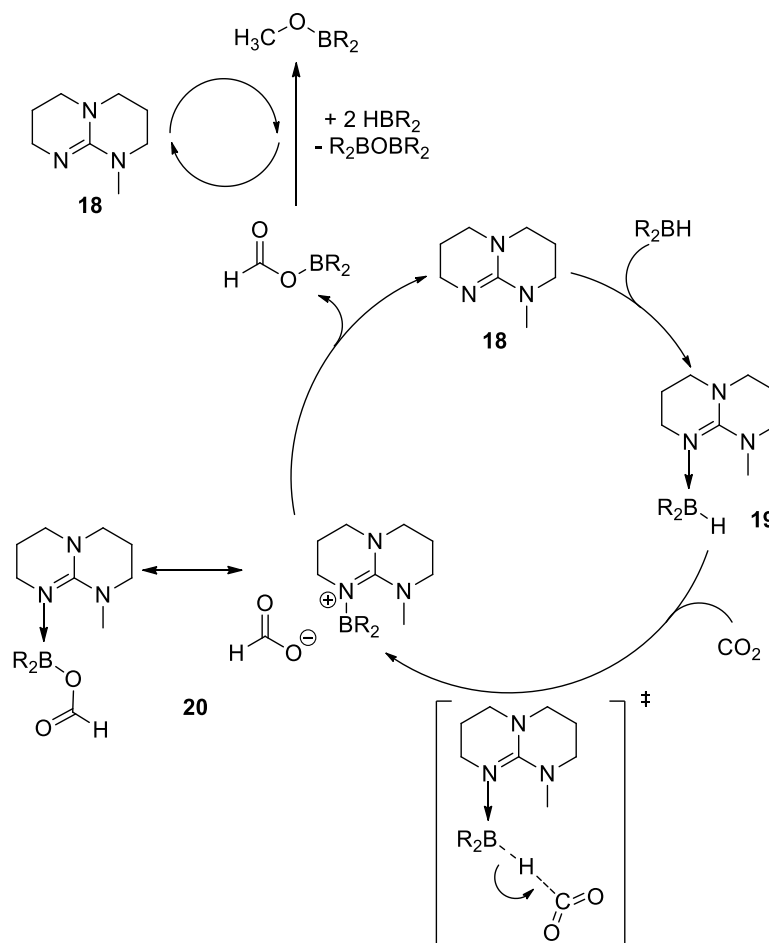
Schéma 16 : Réduction du CO_2 catalysée par un carbène NHC

Cette réaction fut l'une des premières réductions spécifiques du dioxyde de carbone en méthanol.

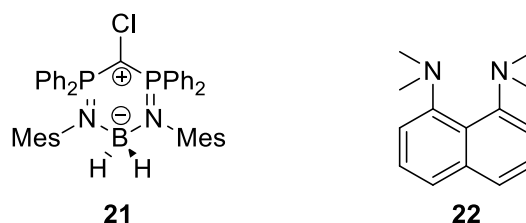
T. Cantat⁴¹ a démontré par la suite que des composés, de type guanidine, peuvent catalyser la réduction du dioxyde de carbone en méthanol en présence du 9-BBN comme réducteur (**Schéma 17**). En utilisant 0.1 mol% de catalyseur **18** à 20°C, des TON de 648 et des TOF de 33h⁻¹ peuvent être obtenus.

Schéma 17 : Hydroboration du CO_2 catalysée par **18**

Il propose un mécanisme sur la base d'études par DFT et de la caractérisation d'intermédiaires (**Schéma 18**). Une espèce **19**, issue de la coordination de **18** sur le borane a pu être préparée et caractérisée *in situ* en RMN ¹H et ¹³C. Dans cette espèce le caractère hydrure de B-H est exalté. **19** promeut la réduction du CO_2 en adduit formyle **20** en quelques minutes à 25°C. Cette espèce a été caractérisée *in situ* par RMN ¹H et ¹³C.

Schéma 18 : Mécanisme de la réduction du CO_2 en méthanol catalysée par **18**

N. Mézailles⁴² et F.-G. Fontaine⁴³ ont montré que des composés possédant des bases de Lewis bidentates, tel que les éponges à proton, étaient capables de catalyser la réduction du dioxyde de carbone en méthanol, en utilisant BH_3 comme réducteur (**Figure 4**). Le catalyseur **21** décrit par Mézailles permet l'obtention de TON de 313 et de TOF de 157 h^{-1} , en utilisant 1 mol% de catalyseur. Quant à celui de Fontaine **22**, il permet l'obtention de TON de 75 et de TOF de 4 h^{-1} avec 4 mol% de catalyseur.

Figure 4 : Catalyseur de N. Mézailles (**21**) et de F.-G. Fontaine (**22**)

T. Mizuta⁴⁴ a observé que le CO₂ pouvait être réduit par le BH₃.THF sans ajout d'un catalyseur. Après une étude méticuleuse de la qualité du borane commercial, il a été constaté que le BH₃.THF était stabilisé par NaBH₄ qui catalyse la réduction. Lorsque NaBH₄ est utilisé comme catalyseur (0.5 mol%), une conversion de 87% est observée après 12h à température ambiante.

b. Utilisation du CO₂ comme groupement fonctionnel

En plus de réduire le dioxyde de carbone, T. Cantat a démontré qu'il était possible de le fonctionnaliser. En 2012, il a développé un organocatalyseur avec des bases azotées fortes telles que les guanidines et les amidines, catalysant la réduction du CO₂ en formamides, en utilisant des hydrosilanes comme réducteur (**Schéma 19**)⁴⁵.

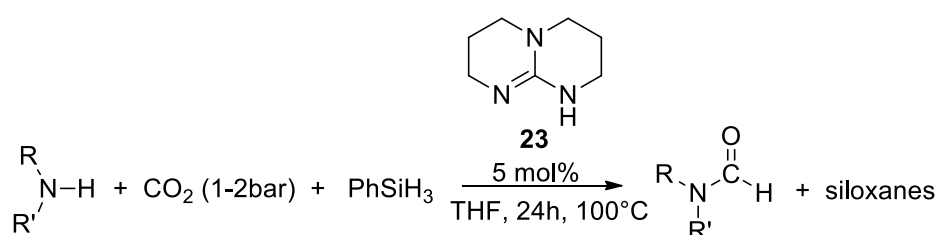


Schéma 19 : Formation de formamides à partir du CO₂

Cette réaction a des rendements moyens avec la morpholine, la pipéridine, la diéthylamine et la diméthylamine (47-65%). De plus, les rendements diminuent quand l'encombrement de l'amine augmente.

T. Cantat⁴⁶ a aussi décrit la méthylation d'amines avec le dioxyde de carbone et le 9-BBN, en présence d'une superbasse, le proazaphosphatane **24** (**Schéma 20**). Cette superbasse est capable de catalyser la formation d'amine en 1h et permet l'obtention de rendements allant jusqu'à 99%.

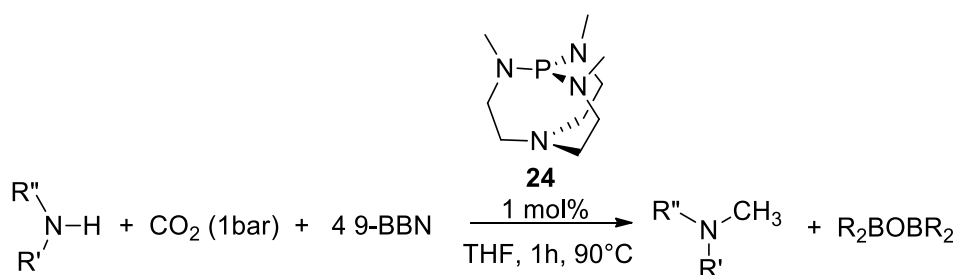


Schéma 20 : Formation de méthylamines à partir de CO₂

Cette réaction permet la méthylation de plusieurs dérivés de l'aniline, d'amines aliphatiques secondaires avec des rendements quantitatifs. La méthylation de la diéthylamine, de la pipéridine et de la morpholine se fait avec des rendements supérieurs à 78%. De plus ce système est peu sensible

à l'encombrement des substrats. La réaction avec la phénylamine permet l'obtention de la diméthylphénylamine avec un rendement de 55%.

C. Réduction du CO₂ par un phosphine-borane

Les acides et les bases de Lewis sont capables indépendamment de réduire le CO₂. L'idée de combiner la base et l'acide de Lewis sur la même molécule et donc d'utiliser des dérivés ambiphiles fut alors étudiée. Plusieurs « paires de Lewis frustrées » (FLP) se sont montrées très actives concernant la fixation du CO₂. Citons par exemple le phosphine-alane **25** décrit par W.Uhl⁴⁷, et le phosphine-borane **26** rapportée par D.W.Stephan⁴⁸ (Figure 5).

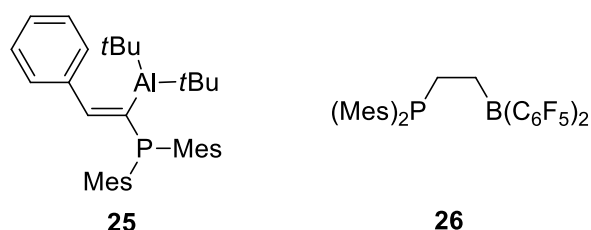


Figure 5 : Représentation des systèmes développés par W.Uhl (**25**) et par D.W.Stephan (**26**)

Malheureusement, malgré cette facilité de fixation, ces dérivés ambiphiles se sont montrés peu actifs en réduction. Dans des conditions dures ($\theta > 100^\circ\text{C}$), des rendements de l'ordre de 25% sont obtenus. Mais l'utilisation de ces FLP permet une sélectivité soit pour la synthèse du méthanol^{49–51} soit pour la formation de méthane^{52,53}. De par leur diversité, plusieurs autres « paires de Lewis frustrées » ont été étudiées, en faisant varier l'espaceur, la force des sites acide et base de Lewis, ainsi que leur encombrement.

En 2013, F.-G. Fontaine¹⁶ a montré qu'un phosphine-borane avec un espaceur orthophénylène était capable de catalyser la réduction du CO₂ en methoxyborane (**Schéma 21**). Ce composé possède la diphenylphosphine comme site base de Lewis, et le catécholborane comme site acide de Lewis.

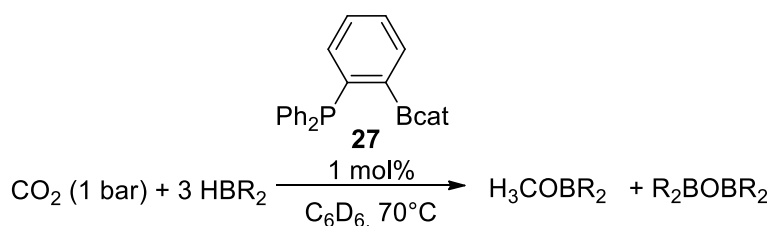


Schéma 21 : Réduction du CO₂ catalysée par **27**

Cette réaction peut être réalisée avec des réducteurs comme le catécholborane, le pinacolborane et $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ formant ainsi du méthoxyborane qui peut être hydrolysé en méthanol. Ce composé permet l'obtention de TOF et de TON allant jusqu'à 973 h^{-1} et 2950 respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues avec certains métaux de transition.

Après des études théoriques, un cycle catalytique en 4 étapes pour la réduction du dioxyde de carbone a été proposé (**Schéma 22**) :

- Etape 1 : Fixation réversible du dioxyde de carbone sur le phosphine-borane **27** pour conduire à l'adduit **28**.
- Etape 2 : Réduction par le borane de **28** ainsi obtenu par hydroboration de la double liaison $\text{C}=\text{O}$. Notons la présence d'une interaction $\text{O}\rightarrow\text{B}$ entre l'oxygène d'un fragment Bcat et le bore d'un autre fragment Bcat.
- Etape 3 : Réduction de **29** par addition d'un deuxième équivalent de HBcat, et libération d'un équivalent de catB-O-Bcat conduisant à un adduit formyle **30**, caractérisé *in situ* lors de la catalyse en RMN ^1H par un singulet large à 5.20 ppm, et en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ par un doublet à 60.3 ppm, avec une constante de couplage $^1J_{\text{CP}}$ de 57.7 Hz.
- Etape 4 : Réduction du formyle par un troisième équivalent de HBcat et la formation du méthoxyborane et du composé **27**, le catalyseur de départ.

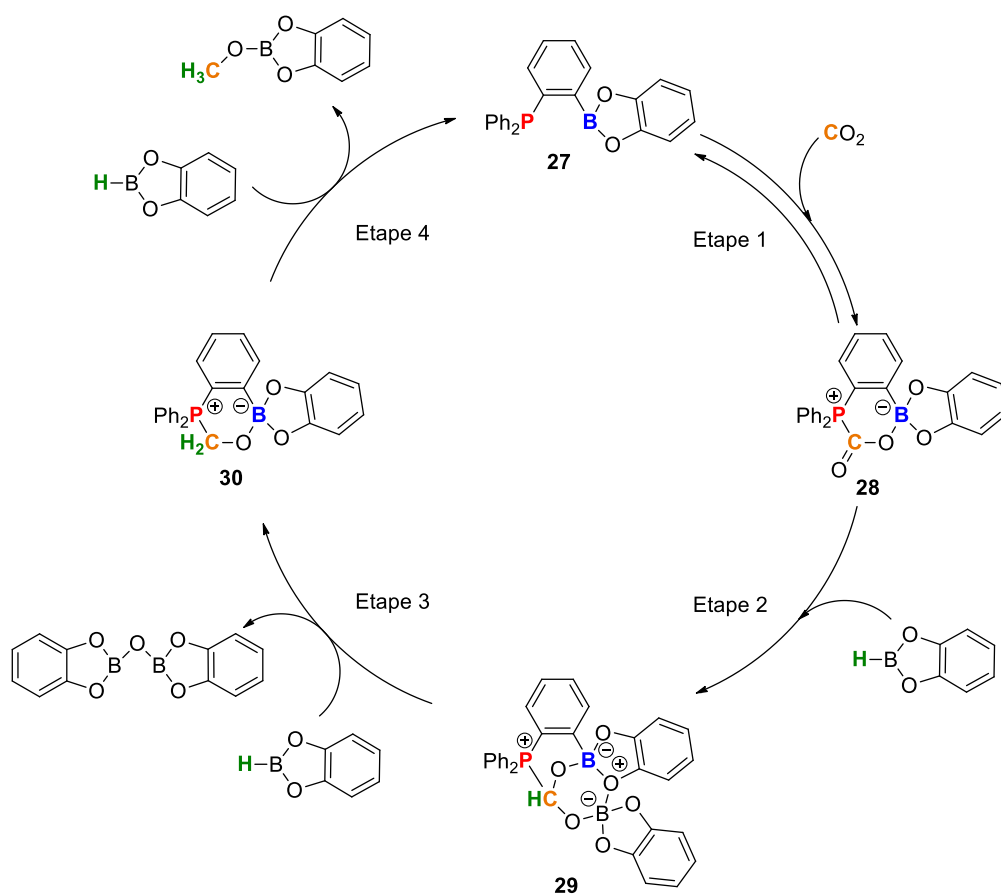


Schéma 22 : Mécanisme supposé de la réduction du dioxyde de carbone catalysée par **27**.

Résultats et discussion

Au début de ma thèse, il m'a été proposé de mener l'étude qui va suivre, en collaboration avec le groupe du Professeur Fontaine, qui a récemment démontré que les phosphines-boranes à espaceur orthophénylène sont capables de catalyser la réduction de dioxyde de carbone (Cf partie bibliographique). Le phosphine-borane possédant la diphénylphosphine comme site base de Lewis et le catécholborane comme site acide de Lewis avait été étudié. L'influence de la nature des sites base et acide de Lewis sur les performances du catalyseur restait encore à déterminer et fera l'objet de cette étude. Une attention particulière sera dédiée au cours de ce travail à la compréhension du mode de fonctionnement des phosphines-boranes. Pour ceci, une nouvelle famille de PB a été préparée avec comme site donneur le fragment iPr_2P , plus riche en électron que Ph_2P , et les fragments Bpin, Bcat et $B(OMe)_2$ comme site acide de Lewis. La capacité catalytique de ces PB a été évaluée et comparée à celle étudiée précédemment. Un soin particulier sera apporté sur la compréhension du mécanisme et sur l'isolation d'intermédiaire.

A. Synthèse des nouvelles phosphine-borane.

En partant de la phosphine *ortho*-bromée, **31**, un échange halogène/lithium est réalisé, par ajout de $nBuLi$, suivi d'un piégeage électrophile par ajout de triméthoxyborane à $-78^\circ C$ dans le toluène. Le composé $(iPr)_2P-oC_6H_4-B(OMe)_2$ **32**, est obtenu sous la forme d'une huile après une purification par distillation sous vide ($5 \cdot 10^{-5}$ bar) à $70^\circ C$, avec un rendement de 70% (**Schéma 23**). Le produit résonne en RMN ^{31}P à 8.8 ppm. Ce composé constitue une bonne plateforme de travail car il permet de changer facilement les substituants sur le bore. En effet lorsque du pinacol est ajouté sur **32** dans le toluène, puis chauffé à $90^\circ C$ pendant 1h, le composé $(iPr)_2P-oC_6H_4-Bpin$ **33** est obtenu par une réaction d'échange de substituants sur l'atome de bore (appelée par la suite une réaction de « trans-estérification »). Ce produit est isolé sous la forme d'une poudre blanche par précipitation dans le pentane à $-80^\circ C$, avec un rendement global de 67%. **3** résonne en RMN ^{31}P à 6.4 ppm. Pour permettre la comparaison d'activité avec le composé utilisé par le groupe de Fontaine, $Ph_2P-oC_6H_4-Bcat$ **27**, le phosphine-borane possédant un fragment Bcat a été également synthétisée. Pour cela, le composé **32** a été placé en présence de catéchol pour réaliser une réaction de « trans-estérification » dans les mêmes conditions que précédemment (toluène à $90^\circ C$ pendant 1h). Mais le produit désiré n'a pu être obtenu par cette voie. Une autre voie par piégeage électrophile a alors été privilégiée. Ainsi **31** est lithié dans l'éther à $-40^\circ C$ et piégé par le chlorocatécholborane. Le composé $(iPr)_2P-oC_6H_4-Bcat$ **34** est ainsi obtenu avec un rendement de 49% après précipitation dans le pentane à $-80^\circ C$. Ce phosphine-borane est instable et se dégrade rapidement. Pour éviter cette dégradation, la

phosphine est protégée sous la forme d'un adduit BH_3 . Ainsi, le composé $(i\text{Pr})_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{-oC}_6\text{H}_4\text{-Bcat}$ **35** est obtenu par addition d'une solution de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$. Il a été isolé avec un rendement global de 49% sous la forme d'une poudre blanche. L'atome de phosphore résonne en RMN ^{31}P à 39.0 ppm.

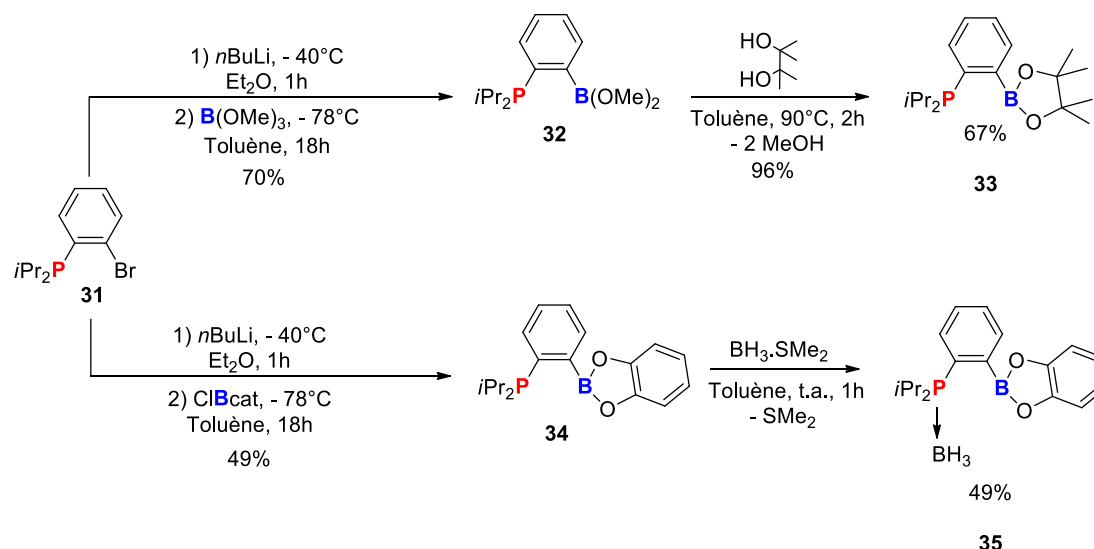


Schéma 23 : Synthèse des composés **32**, **33**, **34** et **35**

Pour permettre une comparaison fidèle des propriétés catalytiques des nouvelles phosphines-boranes à celle précédemment décrite, les études de catalyses ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires en incluant les dérivés $[(\text{Ph})_2\text{P-oC}_6\text{H}_4\text{-Bcat}]$ **27**, et, $(\text{Ph})_2\text{P-oC}_6\text{H}_4\text{-B(OMe)}_2$ **36**, Figure 6].

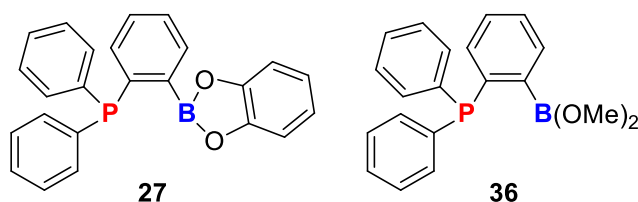


Figure 6 : Schéma des composés **27** et **36**

B. Etude de l'activité catalytique des nouveaux systèmes.

L'activité catalytique des composés **32**, **33**, et **35** a été évaluée dans les conditions suivantes : le catécholborane est mis en présence de 1 mol% de catalyseur, sous une pression d'environ 1-2 bar de dioxyde de carbone, dans le C_6D_6 à 70°C dans un tube RMN à pression (Schéma 24). La catalyse est suivie par RMN ^1H en présence d'un étalon interne, l'hexaméthylbenzène, qui permet de

déterminer la conversion du catécholborane à tout moment de la réaction (**Figure 7**). Les rendements décrits correspondent à ceux calculés par RMN ^1H . Ils sont calculés par rapport au borane.

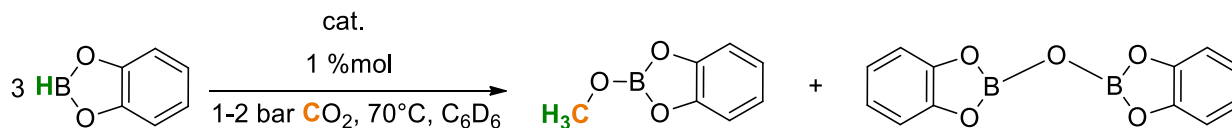


Schéma 24 : Conditions générales de catalyse

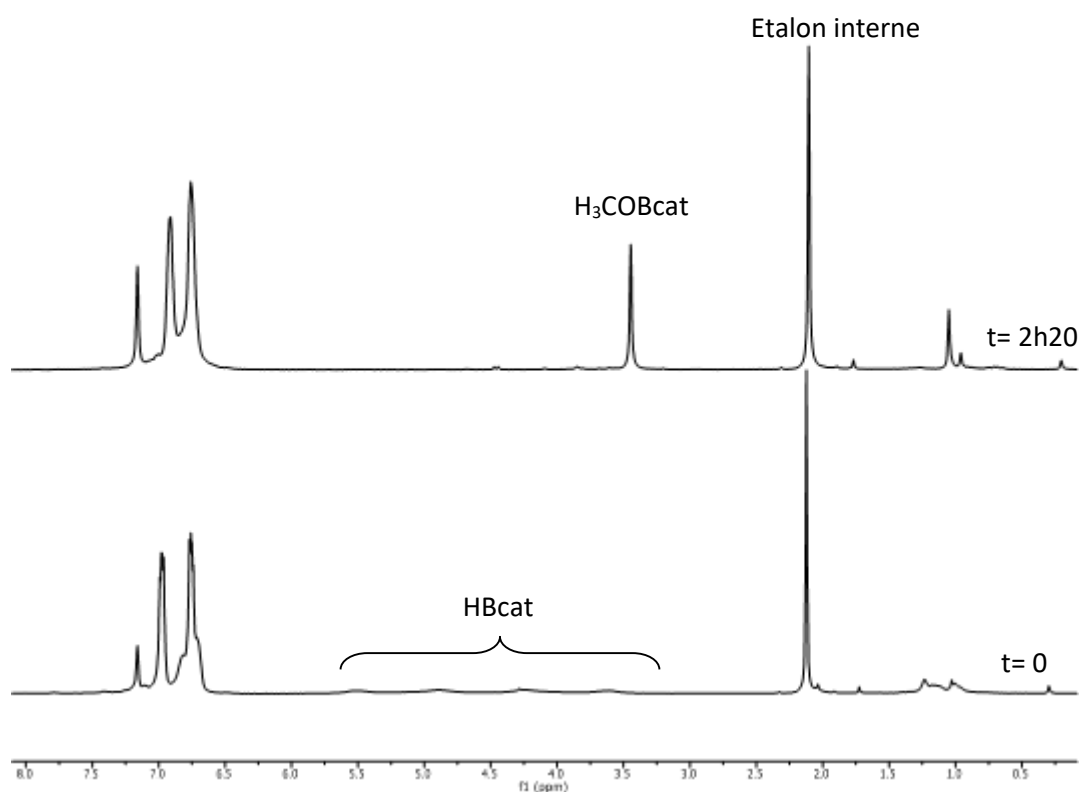


Figure 7 : Suivi RMN ^1H de la réduction de CO_2 par le catecholborane catalysée par 33

Entrée	Catalyseur	Rendement à 1h45	Rendement maximum (durée)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	(iPr) ₂ P-oC ₆ H ₄ -B(OMe) ₂ 32	84%	97% (3h30)	97	27.7
2	(iPr) ₂ P-oC ₆ H ₄ -Bpin 33	75%	77% (2h30)	77	30.8
3	(iPr) ₂ P(BH ₃)-oC ₆ H ₄ -Bcat 35	0%	74% (12h)	74	6.1
4	(Ph) ₂ P-oC ₆ H ₄ -Bcat 27	72%	85% (3h30)	85	24.3
5	(Ph) ₂ P-oC ₆ H ₄ -B(OMe) ₂ 36	51%	97% (5h)	97	19.4

Tableau 1 : Réductions du CO₂ avec les composés **32**, **33**, **35**, **27**, **36** comme catalyseurs

Les résultats obtenus lors de l'étude de la réduction du CO₂ catalysée par les différents phosphine-boranes sont rapportés dans le **Tableau 1**. Avec les composés **32**, **33** et **27** comme catalyseurs, des rendements similaires compris entre 72% et 84% ont été déterminés après 1h45 de réaction (entrées 1,2 et 4). Dans ces conditions, **36** ne convertit que seulement 51% de catécholborane (entrée 5) et **35** ne catalyse pas la réaction (entrée 3). Quand le suivi RMN ne montre plus de conversion, des rendements appelés maximums sont obtenus. Les composés **32**, **33** et **27** ont alors une activité globale similaire comprise entre 24.3 h⁻¹ et 30.8 h⁻¹. Le composé **36** a une activité globale légèrement inférieure. Malgré l'absence de conversion avec la phosphine-borane **35** au bout d'1h45, un chauffage prolongé pendant 12h permet d'observer une activité globale de 6.1 h⁻¹.

Les performances catalytiques obtenues avec les phosphines-boranes possédant le même fragment acide de Lewis B(OMe)₂, mais qui diffèrent uniquement par la basicité de Lewis du site phosphoré peuvent être comparées (entrées 1 et 5). Malgré un rendement global identique, le composé **32**, possédant la diisopropylphosphine comme base de Lewis, a une activité plus importante que le dérivé **36**, possédant la diphénylphosphine, moins basique. Donc la réactivité l'activité est plus importante pour les phosphine-boranes possédant un site base de Lewis fort.

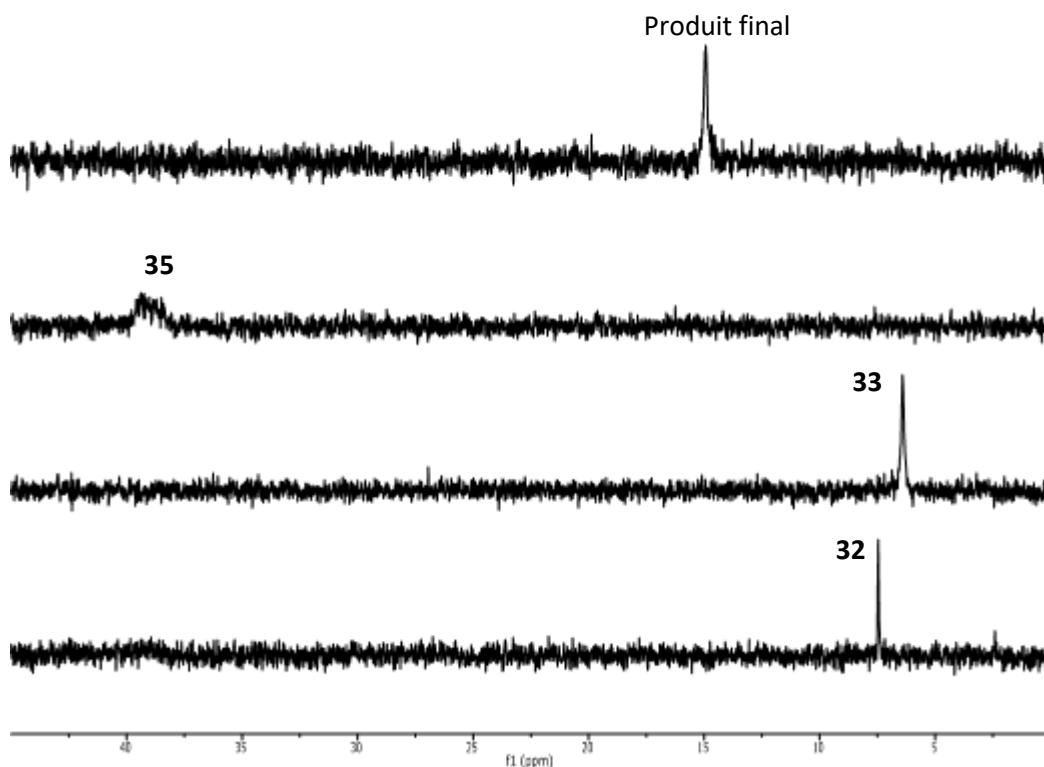
De même, les performances catalytiques obtenues avec les dérivés possédant le même site base de Lewis, la diisopropylphosphine, mais avec une acidité de Lewis du site boré différente peuvent aussi être comparées (entrées 1 et 2). Le composé **33**, possédant le pinacolborane comme acide de Lewis, est plus actif que le dérivé **32**, ayant le diméthoxyborane comme fragment boré. Ceci peut être expliqué par l'encombrement des fragments borés qui est plus important pour le composé **32**. De même le dérivé **27** est plus actif que **36** (entrées 4 et 5). Dans le fragment Bcat, la délocalisation des doublets non liants des atomes d'oxygènes avec le noyau aromatique, rend le bore

plus électrophile que dans $B(OMe)_2$. Donc la performance catalytique est plus importante pour une phosphine-borane possédant un site boré accessible et plus acide de Lewis.

Le cas de **35** est intéressant à étudier. Le manque de réactivité, au début de la catalyse, est probablement dû au fait que le site base de Lewis ne serait plus disponible. En effet, la présence de BH_3 coordonné au phosphore, ne permet pas l'implication de la phosphine lors de la fixation du dioxyde de carbone. Or après 12h à 70°C, **35** montre une activité catalytique. Ceci peut être dû à une décoordination du groupement BH_3 qui rendrait donc une fixation du CO_2 possible par le dérivé **34**, formé *in situ*.

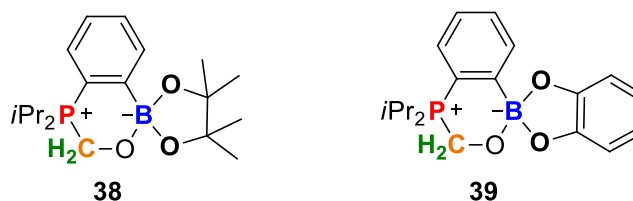
C. Etude du mécanisme

Le but de ces études est de comprendre plus précisément le rôle de l'acide et de la base de Lewis lors de la réduction du CO_2 . Pour ceci nous avons cherché à identifier et à caractériser des intermédiaires clefs au cours et à la fin de la catalyse. Pour ce faire nous avons décidé de suivre la réaction par spectroscopie RMN. Ainsi après un cycle catalytique réalisé avec **32**, **33** ou **35**, une espèce a été observée en RMN $^{31}P\{^1H\}$ à 14.9 ppm. Ce déplacement chimique ne correspond pas à **32**, **33** ni à **35** (**Figure 8**). Il est surprenant qu'indépendamment de la nature du catalyseur utilisé, la même espèce soit formée. Des tests catalytiques avec cette nouvelle espèce ont été réalisés. Ce composé s'est montré actif en catalyse sur plusieurs cycles (**Tableau 2**). Par analogie avec l'espèce caractérisée lors de la première étude **37**, cette espèce pourrait correspondre à **38** ou **39** (**Figure 9**).

Figure 8 : Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **32**, **33**, **35** et produit final

Cycle	Rendement maximum (durée)	TOF (h^{-1})
1	75% (4h30)	16.6
2	79% (3h30)	22.5
3	75% (3h30)	21.4
4	77% (3h30)	22

Tableau 2 : Activité du produit inconnu

Figure 9 : Structures de **38** et **39**

Afin d'en savoir plus sur cette espèce et de pouvoir éventuellement l'isoler, la réduction du dioxyde de carbone en présence d'une quantité stœchiométrique de composé **33** et de catécholborane, a été réalisée (**Schéma 25**). A la fin de la réaction, la formation d'un précipité est observée. Ce précipité correspond à un nouveau composé ayant une résonance en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à 12.2 ppm. En RMN ^1H , outre les signaux correspondants à $\text{P}(\text{iPr})_2$, et au C_6H_4 de l'espaceur, les

signaux du pinacol ont disparu, et des signaux caractéristiques du fragment Bcat apparaissent (présence de quatre protons aromatiques à 6.71 ppm). De plus un singulet, ayant une intégration de deux protons, apparaît à 4.96 ppm. En RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ce composé présente un doublet à 52.3 ppm, avec une constante de couplage $^1J_{\text{CP}}$ de 51.5 Hz. Une expérience HSQC met clairement en évidence une tâche de corrélation entre ce dernier et le signal à 4.96 ppm en RMN ^1H . Ce signal est comparable à celui observé pour le fragment CH_2O dans le dérivé **37**. Ces données spectroscopiques suggèrent fortement que l'espèce formée au cours de cette réaction est l'adduit **39** issu du piégeage et de la double réduction du dioxyde de carbone, mais aussi d'un échange de substituant sur le bore (**Schéma 25**). En effet, le pinacol initialement lié au bore, a été remplacé par le catéchol. Ce composé est stable à l'air contrairement aux composés précédents. Un mécanisme d'échange de substituants sur le bore sera présenté plus loin.

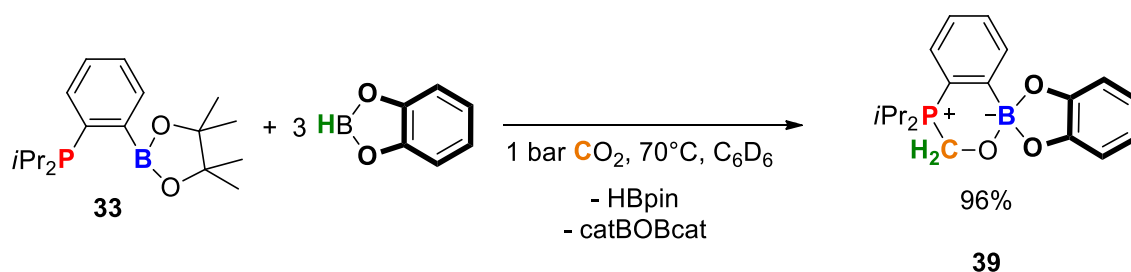
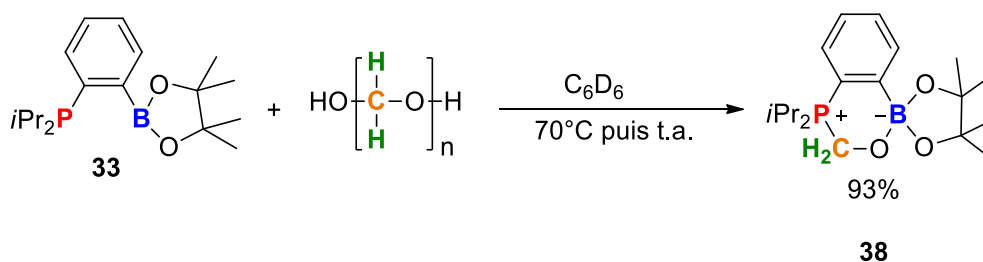


Schéma 25 : Synthèse du composé **39**

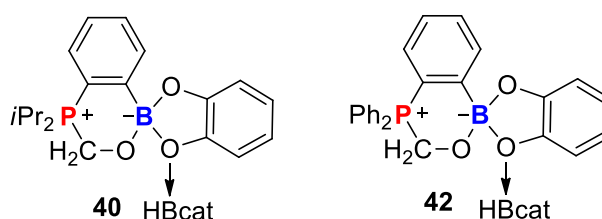
La capacité catalytique du composé **39** à réduire CO_2 sera évaluée dans un premier temps. Elle sera comparée à celle de l'adduit **38** pour préciser le rôle des substituants portés par le bore. Pour cela, le composé **38** a été préparé.

Pour obtenir le phosphonium-borate **38** avec le fragment pinacolborane, il suffit de faire réagir **33** dans du C_6D_6 avec le paraformaldéhyde (**Schéma 26**) à 70°C pendant 5 min puis laisser réagir 1h à 25°C . Le composé **38** ayant une résonance en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à 7.8 ppm est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche après filtration et évaporation. En plus des signaux du dérivé **33**, ce composé présente un singulet à 4.75 ppm en RMN ^1H . De plus, un doublet à 53.2 ppm, ayant une constante de couplage $^1J_{\text{CP}}$ de 45.2 Hz, apparaît en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Cette espèce est stable à l'air.

Schéma 26 : Synthèse du composé **38**

Aucune des résonnances en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **38** et **39**, respectivement 7.8 ppm et 12.2 ppm, ne correspond à celle observée à la fin de la catalyse à 14.9 ppm. Par contre lorsque **39** est mis en présence de catécholborane, il y a formation d'un composé **40** présentant un signal large en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ très comparable à celui identifié en fin de la catalyse à 14.9 ppm. L'espèce **40** pourrait correspondre à un adduit où le bore du HBCat interagit avec l'un des oxygènes du fragment catécholborate de **39**.

Le produit **40** n'a pas été isolé. En effet, lorsque l'excès de catécholborane est retiré du milieu il se reforme le composé **39**. Il est à noter que des calculs précédents menés par Laurent Maron sur le composé **41**, un système analogue possédant la diphenylphosphine comme site base de Lewis (**Figure 10**), montrent que **41** est bien un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Figure 10 : Structure des composés **40** et **42**

Revenons maintenant sur l'étude de la formation du composé **39** à partir de **33** (**Schéma 25**). Aucune réaction n'est observée lorsque **3** est mélangé avec un excès de catécholborane. Par contre le composé **39** peut être obtenu par simple «trans-estérification», en faisant réagir **38** avec un excès de catécholborane à température ambiante (**Schéma 27**). Cette réaction dure moins de dix minutes, ce qui montre que l'échange est facile. La présence de l'adduit formyle est donc nécessaire pour que l'échange se réalise.

Un mécanisme probable en trois étapes est représenté ci-dessous (**Schéma 27**) :

- Attaque de l'hydruire de HBcat sur le bore du phosphonium borate **38**, ouverture du boracycle à 5 chaînons et piégeage de l'alcoolate issu du pinacol, par le Bcat.
- Migration de l'hydruire d'un bore à l'autre avec ouverture du motif Bcat conduisant à la formation d'un macrocycle à 10-chaînons.
- « Trans-estérification » intramoléculaire avec reformation d'un motif Bcat et libération de HBpin.

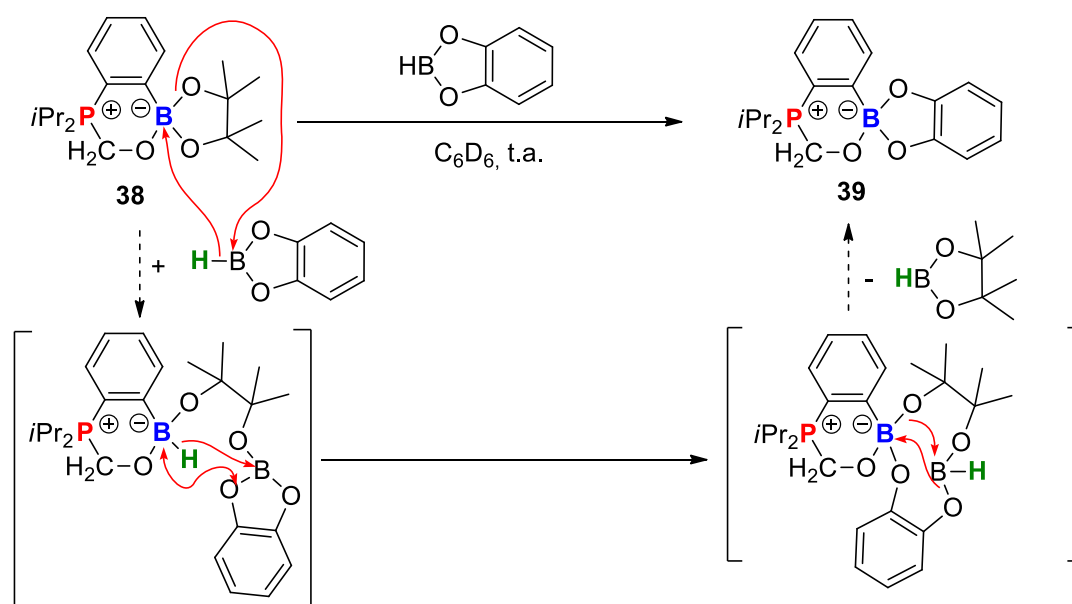


Schéma 27 : Mécanisme supposé de la « trans-estérification »

D. Etude de l'activité catalytique des systèmes phosphonium-borate.

La capacité des composés **38** et **39** à catalyser la réduction du dioxyde de carbone a ensuite été étudiée. Le composé **39** n'étant pas soluble dans le C_6D_6 , le $CDCl_3$ a été choisi comme solvant de réaction.

Entrée	Catalyseur	Rendement (1h30)	Rendement (19h)	TON	TOF (h^{-1})
1	$(iPr)_2P-O-C_6H_4-Bpin$ 33	15%	/	82	1.3
2	$(iPr)_2P-O-C_6H_4-Bpin.CH_2O$ 38	62%	95%	95	5
3	$(iPr)_2P-O-C_6H_4-Bcat.CH_2O$ 39	71%	90%	90	4.7

Tableau 3 : Résultats catalytiques des composés **33**, **38** et **39**

Comme on peut le voir dans le **Tableau 3** (entrées 2 et 3), les composés **38** et **39** conduisent à des rendements similaires compris entre 62% et 71% après 1h30. Dans ce même temps, **33** ne convertit que seulement 15% de catécholborane (entrée 1). Les composés **38** et **39** ont une activité globale similaire comprise entre 4.7 h⁻¹ et 5 h⁻¹ après 19h. Le composé **33** (entrée 1) a une activité globale de 1.3 h⁻¹ après 63h de réaction, soit une activité très inférieure aux composés **38** et **39**.

Dans ces conditions, les deux nouveaux composés **38** et **39** sont plus actifs que le composé **33**. De plus, **38** et **39** ont quasiment la même réactivité. Ceci peut s'expliquer par le fait que **38** réagisse avec l'excès de catécholborane pour former **39** durant la catalyse.

Vu les très bonnes performances catalytiques observées, la nature du réducteur a été changée. Le borane BH₃.SMe₂ a été choisi car il s'agit d'une source meilleur source d'hydrure.

Les catalyses ont été menées dans un tube RMN à pression avec 1 mol% de catalyseur, un équivalent de BH₃.SMe₂, dans du CDCl₃, à 70°C et sous 1 bar de CO₂. Avec BH₃ possédant trois hydrures les TON et les TOF ont été calculés par nombre d'hydrure transféré. Les rendements, quant à eux, correspondent à la quantité de BH₃ convertie.

Entrée	Catalyseur	Rendements (1h30)	Rendements maximum (durée)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	(iPr) ₂ P- <i>o</i> C ₆ H ₄ -Bpin.CH ₂ O 38	33%	90% (15h)	270	18
2	(iPr) ₂ P- <i>o</i> C ₆ H ₄ -Bcat.CH ₂ O 39	99%	99% (30min)	297	594
3	(Ph) ₂ P- <i>o</i> C ₆ H ₄ -Bcat 27	/	90% (67min)	271	242

Tableau 4 : Performances catalytiques des composés **38**, **39** et **27** avec BH₃.SMe₂

Comme on peut le voir dans le **Tableau 4** (entrées 1 et 2), le composé **39** catalyse la réduction avec un rendement de 99%, trois fois plus important que le composé **38**, après 1h30. Le rendement maximum est obtenu après seulement 30 minutes pour le composé **39**. Il faut attendre 15h pour atteindre ce maximum avec le composé **38**. Pour des TON similaires compris entre 270 et 297, le composé **39** a une activité globale de 594 h⁻¹, trente-trois fois supérieure à celle du dérivé **38**, qui est de 18 h⁻¹. De plus si on le compare à **27**, **39** est deux fois plus actif (entrées 2 et 3).

Les phosphines-boranes **32** et **33** ont aussi été testées en catalyse avec BH₃.SMe₂ comme réducteur. Après 7 jours, aucune activité catalytique n'a été observée. Ils ne sont donc pas actifs avec BH₃.SMe₂ comme réducteur. Ceci est probablement dû à la formation de l'adduit BH₃-phosphine.

Dans la littérature, seuls trois systèmes sont capables de catalyser la réduction du dioxyde de carbone par BH₃. Le premier est le composé **27**. Avec 1 mol% de catalyseur, à 70°C, en utilisant BH₃.SMe₂ comme source de BH₃, le composé **27** a une activité catalytique de 242 h⁻¹. Le second

système a été développé en 2014 par le groupe de Mizuta⁵⁴. Avec 0.5 mol% de catalyseur, à température ambiante, en utilisant $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ comme source de BH_3 , NaBH_4 a une activité catalytique de 43.5 h^{-1} . Le dernier a été développé en 2015 par le groupe de Mézailles⁴². Avec 1 mol% de catalyseur **21** à 80°C , en utilisant $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ comme source de BH_3 , le composé a une activité catalytique de 157 h^{-1} (**Figure 4**). Avec une activité de 594 h^{-1} , le composé **39** est le catalyseur le plus actif pour la réduction du dioxyde de carbone par le borane.

E. Etude de l'activité de l'adduit formyle

Vu la remarquable activité du composé **39**, différents tests ont été menés afin d'optimiser les conditions catalytiques. Il s'agit de déterminer la température optimale de réaction, la charge catalytique minimum, la stabilité du catalyseur au cours de la réaction, etc...

Un suivi catalytique a d'abord été réalisé avec 1% de **39**, à 70°C en utilisant $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ comme réducteur, dans le CDCl_3 . Le suivi a été fait par RMN ^1H , en utilisant l'héxaméthylbenzene comme étalon interne. Le tube RMN à pression a été retiré du bain chauffant pour collecter les données. Le temps indiqué dans le tableau représente la durée effective de chauffage.

Entrée	Temps (min)	Conversion (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	5	75	222	2664
2	10	83	249	1494
3	15	89	267	1068
4	20	90	270	810
5	25	95	285	684
6	30	99	297	594

Tableau 5 : Suivi catalytique du composé **39**

Après cinq minutes, 75% du réducteur de départ ont déjà réagi (**Tableau 5**). Le composé **39** est très efficace puisqu'aucune période d'induction n'est requise, contrairement au composé **27**. La robustesse du composé **39** a ensuite été étudiée en réalisant plusieurs catalyses consécutives. A chaque fin de catalyse, la pression de dioxyde de carbone est retirée, un équivalent de réducteur est ajouté, puis la pression de dioxyde de carbone est remise.

Cycle	Rendement maximum (durée)	TOF (h ⁻¹)
1	99% (30min)	594
2	99% (1h)	297
3	97% (1h)	291
4	96% (1h30)	192

Tableau 6 : Recharge en BH₃

Après quatre cycles, l'activité de **39** commence à diminuer mais reste quand même importante (**Tableau 6**). Ceci peut s'expliquer par l'accumulation de sous-produits, qui rendent le milieu visqueux et les analyses par RMN sont plus délicates. De plus la concentration du catalyseur diminue à chaque cycle passant de 0.0088 mmol/mL au premier cycle à 0.0071 mmol/mL au quatrième cycle.

L'activité de **39** a aussi été testée à différentes températures, afin d'observer les éventuelles variations d'activité en fonction de la température.

Entrée	θ(°C)	Rendement maximum (durée)	TOF (h ⁻¹)
1	70	99% (30 min)	594
2	50	99% (1h30)	198
3	30	99% (14h)	21.3
4	t.a.	99% (15h)	19.8

Tableau 7 : Variation de température

Quand la température de réaction est abaissée de 70°C à 50°C (**Tableau 7**, entrées 1 et 2), l'activité catalytique est divisée par trois. Une conversion complète est obtenue en 14h à 30°C, même si l'activité catalytique diminue (TOF = 21.3 h⁻¹). L'activité du catalyseur **39** est conservée à température ambiante conduisant à une conversion totale du borane (entrée 4). Seul le NaBH₄, présenté par Mizuta⁴⁴, est capable de réduire le CO₂ avec BH₃.SMe₂, à température ambiante, tout en gardant une bonne activité (TOF = 43.5 h⁻¹, contre 19.8 h⁻¹ pour **39**).

Il est aussi possible de diminuer la charge en catalyseur. En effet, des tests catalytiques ont été menés avec 0.2% du composé **39**, avec BH₃ comme réducteur dans le CDCl₃ à 70°C. Dans ces conditions, un rendement de 99% est obtenu en 3h30, ce qui correspond à un TON de 1485 et à un TOF de 424 h⁻¹. Le composé **13** métallique développé par le groupe de Guan est capable de catalyser la réduction du dioxyde de carbone avec le catécholborane avec 0.2 mol% de catalyseur, à température ambiante en 1h (**Schéma 11**). Le composé **13** permet d'obtenir un rendement de 99% ce qui correspond à un TOF de 495 h⁻¹.

Le composé **39** est donc, en plus d'être stable à l'air, robuste lors de la catalyse. Il est capable de catalyser la réduction du dioxyde de carbone même à température ambiante. Son activité catalytique est supérieure à tous les systèmes non métalliques. Il rivalise avec les systèmes métalliques (TOF = 495 h⁻¹ pour **13** et 424 h⁻¹ pour **39**) même s'il est nécessaire de chauffer.

F. Etude du devenir de l'adduit formyle

La formation de l'adduit formyle **39** lors de la catalyse et sa performance catalytique posent la question du mécanisme de la réduction du dioxyde de carbone. En effet, dans le mécanisme postulé par Fontaine et Maron^{16,55}, l'adduit formyle n'est qu'un intermédiaire qui est réduit par une molécule de catécholborane pour reformer le catalyseur de départ (**Schéma 22**). Comment est-ce possible alors que cet adduit formyle soit plus réactif que les phosphine-boranes ?

Pour essayer de comprendre un peu plus le mécanisme, des réactions de marquage au ¹³C ont été réalisées. Pour ce faire, le composé **41**, correspondant au composé **39** possédant l'adduit formyle marqué, a été synthétisé. Ce composé a été obtenu en mettant **33** en présence d'un bar de ¹³CO₂ avec 3 équivalents de catécholborane dans le C₆D₆ à 70°C (**Schéma 28**). Le composé résonne sous la forme d'un doublet en RMN ³¹P{¹H} à 12.1 ppm avec une constante de couplage ¹J_{PC} de 51.5 Hz. En RMN ¹H, l'adduit formyle présente un doublet à 4.90 ppm avec une constante de couplage ¹J_{HC} de 148.5 Hz.

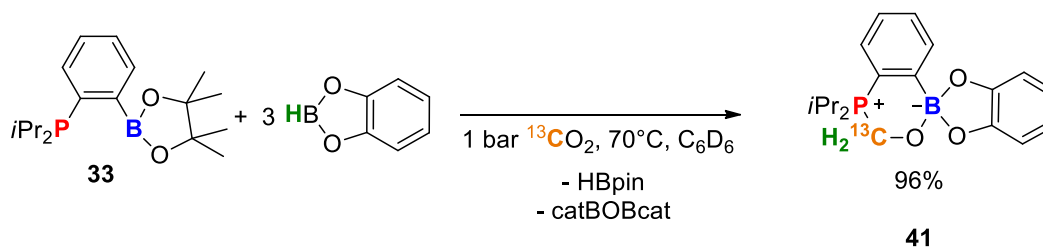


Schéma 28 : Synthèse de **41**

Deux réactions ont alors été réalisées (**Schéma 29**). La première consiste en la réduction du CO₂ par le catécholborane catalysée par le composé **41**. La seconde correspond à la réduction du ¹³CO₂ par le catécholborane catalysée par le composé non marqué **41**. Deux cas de figure peuvent alors se présenter :

- soit il n'y a pas d'échange entre le CO₂ et l'adduit formyle et donc la réduction du CO₂ non marqué conduit à la formation du méthoxycatécholborane non marqué et inversement avec du ¹³CO₂.

- ii) soit il y a un échange entre le gaz et l'adduit formyle, dans ce cas à la fin de la catalyse avec $^{13}\text{CO}_2$, l'adduit formyle sera marqué, et inversement avec du CO_2 non marqué.

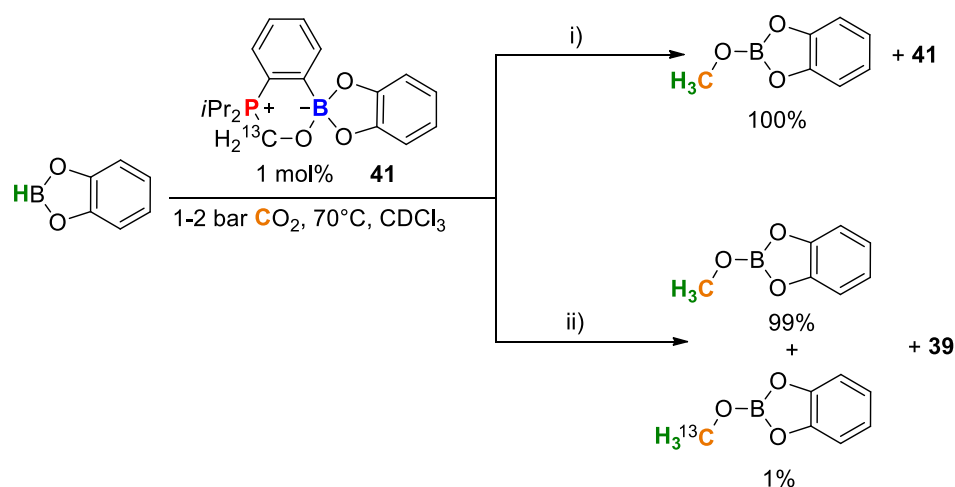


Schéma 29 : Possibles réactivités lors de la réaction de marquage

Lorsque l'on utilise **41** pour catalyser la réduction du CO_2 non marqué par le catécholborane, le méthoxycatécholborane issu de la réaction se présente sous la forme d'un singulet en RMN ^1H à 3.85 ppm et à 53.63 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figure 11**). Le catalyseur détecté est marqué (**41**) puisqu'il résonne sous la forme d'un doublet à 4.90 ppm en RMN ^1H , à 12.1 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et à 52.47 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, avec des constantes de couplage $^1J_{\text{HC}} = 148.5 \text{ Hz}$ et $^1J_{\text{PC}} = 51.5 \text{ Hz}$ (**Figure 11** et **Figure 12**).

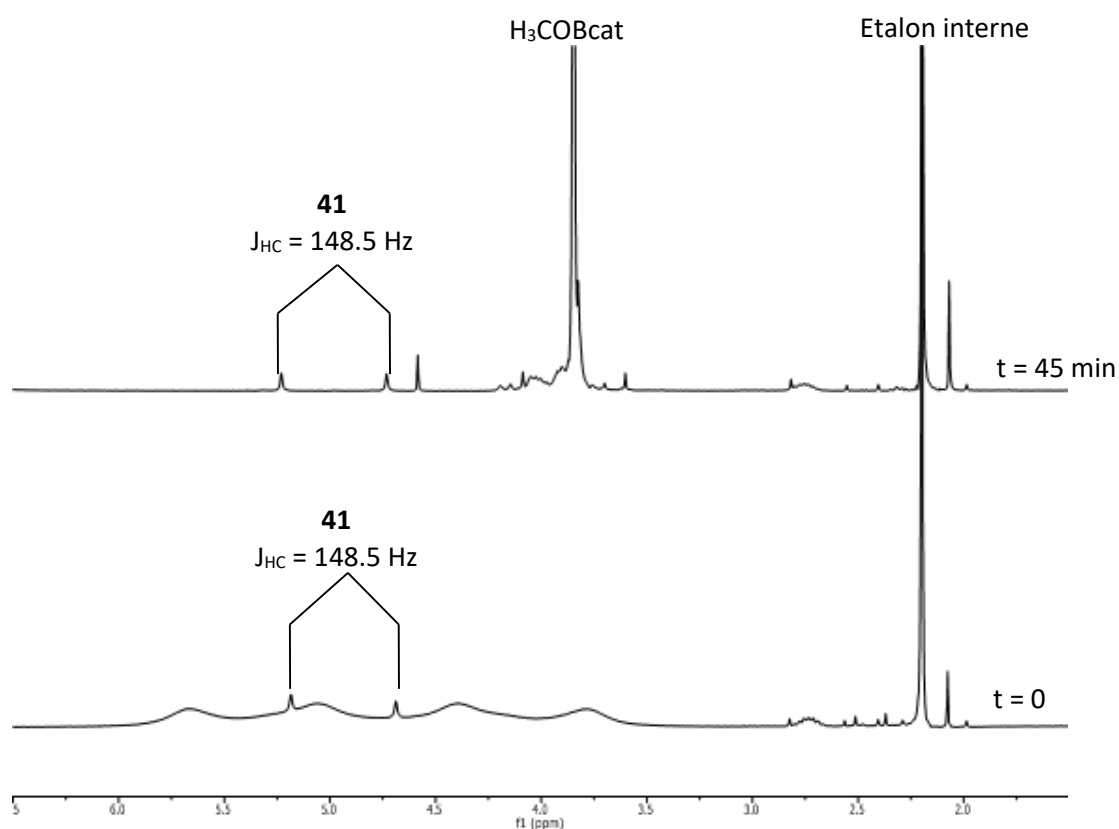


Figure 11 : Suivi RMN ^1H de la réduction du CO_2 par le catécholborane catalysée par **42**

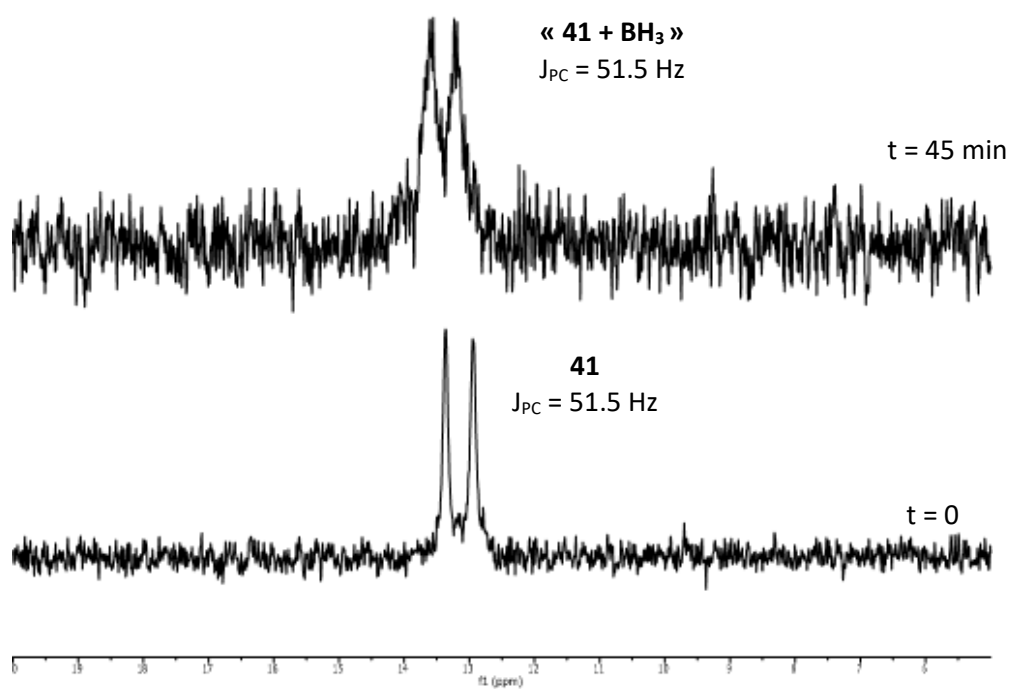


Figure 12 : Suivi RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réduction du CO_2 par le catécholborane catalysée par **41**

Lorsque le composé **39** non marqué catalyse la réduction du $^{13}\text{CO}_2$ par le catécholborane, le méthoxycatécholborane se présente sous la forme d'un doublet en RMN ^1H à 3.85 ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{HC}} = 145.3 \text{ Hz}$ (**Figure 13**). Le catalyseur résonne sous forme d'un singulet à 4.90 ppm en RMN ^1H , et à 12.2 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Figure 13** et **Figure 14**). Une différence de temps de réaction est observée dû à la différence en quantité de $^{13}\text{CO}_2$ ajoutée dans le milieu.

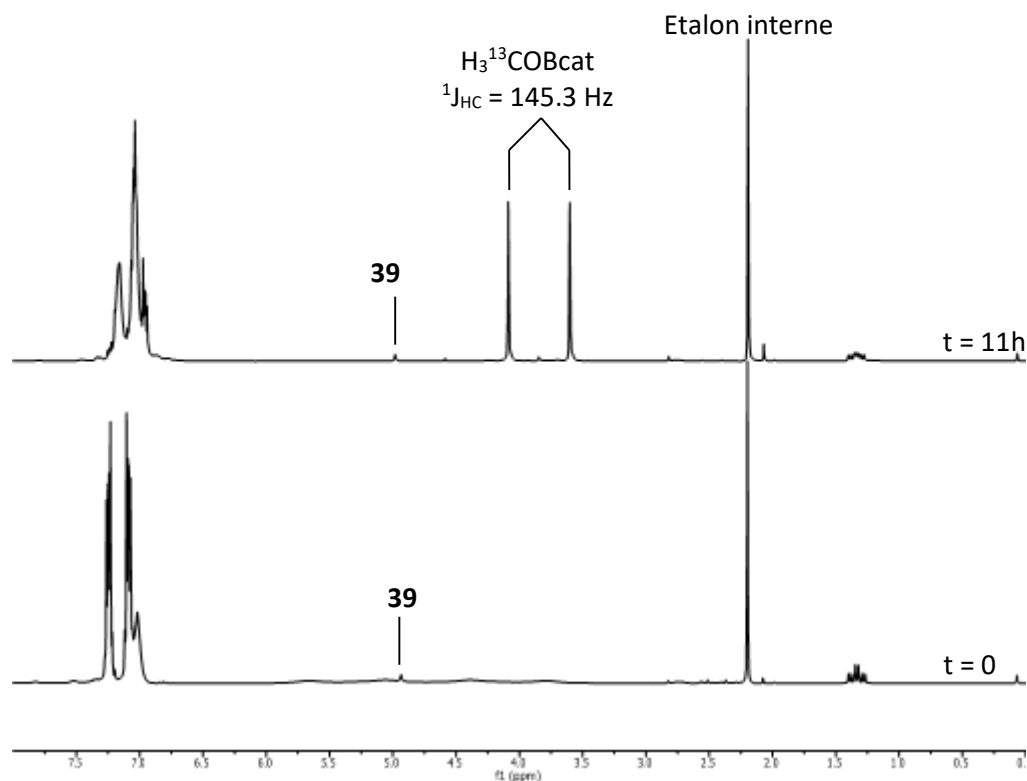


Figure 13 : Suivi RMN ^1H de la réduction du $^{13}\text{CO}_2$ par le catécholborane catalysée par **39**

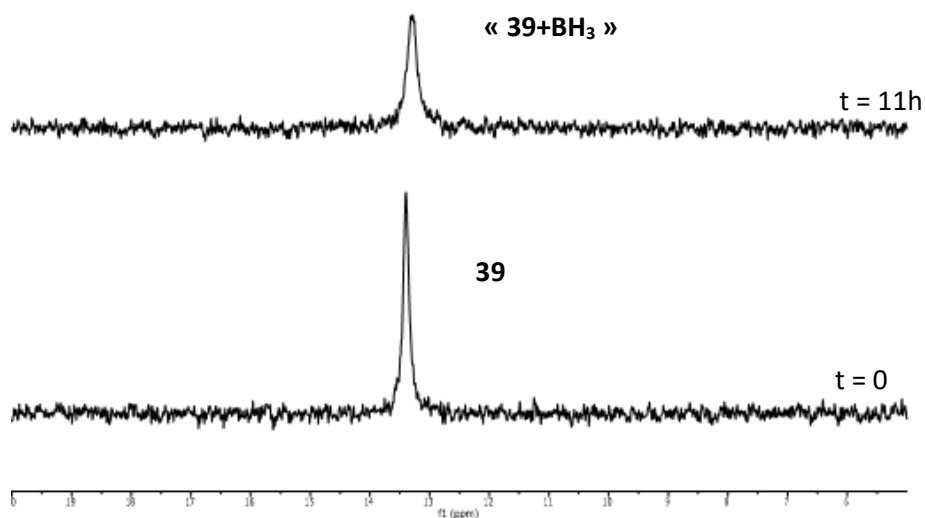


Figure 14 : Suivi RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la réduction du $^{13}\text{CO}_2$ par le catécholborane catalysée par **39**

Dans la première réaction avec l'utilisation du CO_2 non marqué et du catalyseur **41** $\text{H}_3^{13}\text{COBcat}$ n'est pas observé. Il faut noter que même si ce dernier se forme à hauteur de 1% vu qu'il est marqué ^{13}C , il serait facilement détectable en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Dans la seconde réaction avec l'utilisation du $^{13}\text{CO}_2$ et du catalyseur **39**, le catalyseur ne présente pas de trace de marquage à la fin de la réaction. Il n'y a donc pas d'échange entre le CO_2 et l'adduit formyle (**Schéma 30**).

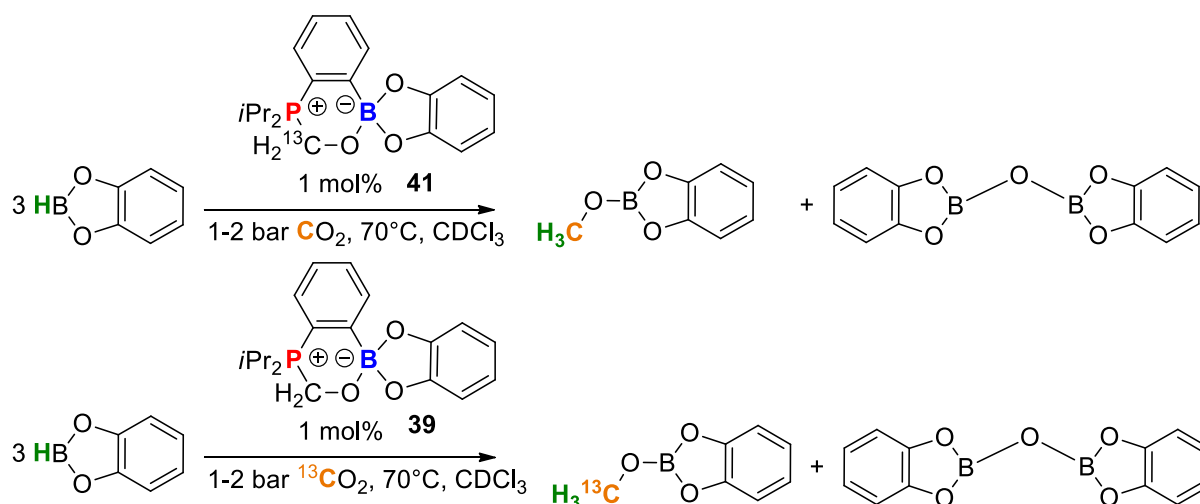


Schéma 30 : Résumé des réactions avec marquage au ^{13}C

L'adduit formyle est donc plus qu'un intermédiaire, il s'agit de l'espèce active de la catalyse. Le mécanisme postulé initialement (**Schéma 22**) est donc incomplet. Une étude théorique en considérant **37** comme espèce active de la catalyse a été menée.

G. Etude DFT et mécanisme probable

La première étape consiste en l'activation du catécholborane par **37**. Cinq minima sur la surface d'énergie potentielle ont été localisés (**Schéma 31**). Dans les deux premiers, l'intégrité de la structure de **37** est conservée, les trois autres correspondent à l'ouverture de l'hétérocycle à six chaînons de **37**. Le minima global est le composé **42** dans lequel le caractère hydruure du H[B] ([B] = Bcat) est exalté par la formation d'une interaction $O \rightarrow B$ entre un oxygène du catéchol du **37** et H[B]. Un second minima **43**, similaire et proche en énergie résulte de l'interaction $O \rightarrow B$ entre le H[B] et l'oxygène du fragment formyle. Les trois autres minima sont relativement plus hauts en énergie et impliquent tous les trois l'ouverture du formyle cyclique.

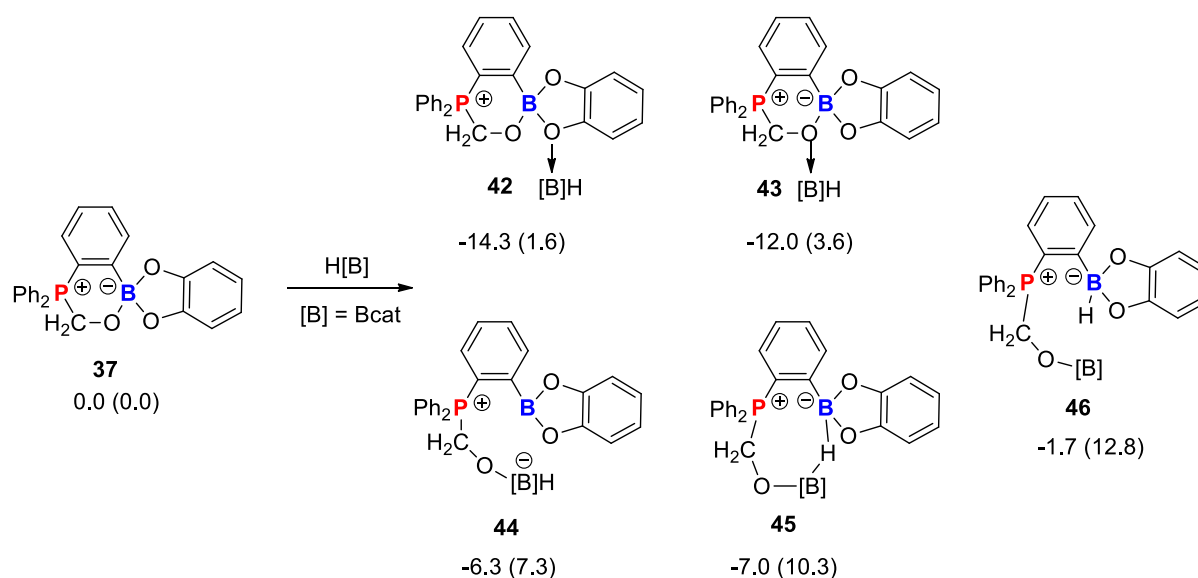


Schéma 31 : Structures des minima calculés avec leurs énergies $\Delta G(\Delta H)$ (kcal.mol⁻¹)

La deuxième étape correspond à l'activation de CO₂. Cette étape a été optimisée à partir des trois adduits types obtenus à la première étape, à savoir **42**, **44** et **46**. Seuls les états de transitions seront discutés par la suite afin d'identifier le mode d'activation de CO₂ (**Schéma 32**). Dans le premier **47** issu de **42**, CO₂ est activé par liaison d'hydrogène $H \cdots O=C=O$ mettant en jeu un des deux hydrogènes de l'adduit formyle comme accepteur de liaison d'hydrogène. Ce type d'activation a déjà été proposée par Sauvage⁵⁶ lors de la réduction électrochimique du CO₂ par le Ni(II)(cyclam) **50**, et

par Hazari⁵⁷ lors de la réduction du CO₂ en sodium formate par un complexe pince d'Ir(III) **51** (Figure 15). De plus dans cet état de transition (**47**), il y a ouverture du cycle B-catéchol du **37**. En effet les distances B-O sont très différentes ($d = 1.38 \text{ \AA}$ et 2.27 \AA).

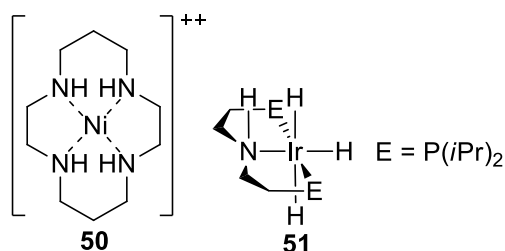


Figure 15 : Représentation des complexes **50** et **51**

Un second état de transition **48** à partir de **44**, met en jeu l'activation de CO₂ par interaction avec l'atome de bore du catalyseur. Le CO₂ est activé par la liaison B...O=C=O mettant en jeu le bore de **27**. La distance B-O ($d = 2.44 \text{ \AA}$) et la géométrie plane autour du bore ($\Sigma_{\text{angle}} = 358.7^\circ$) indiquent que l'interaction O→B est faible. Un troisième état de transition **49**, d'énergie semblable au précédent, est issu de la réaction de **46** avec CO₂. Dans cet état de transition une liaison C=O du CO₂ est pontée entre le borane et l'hydridoborate. Dans ces trois états de transition, l'adduit formyle joue un rôle important en activant le borane (**48** et **49**) et le CO₂ (**47**).

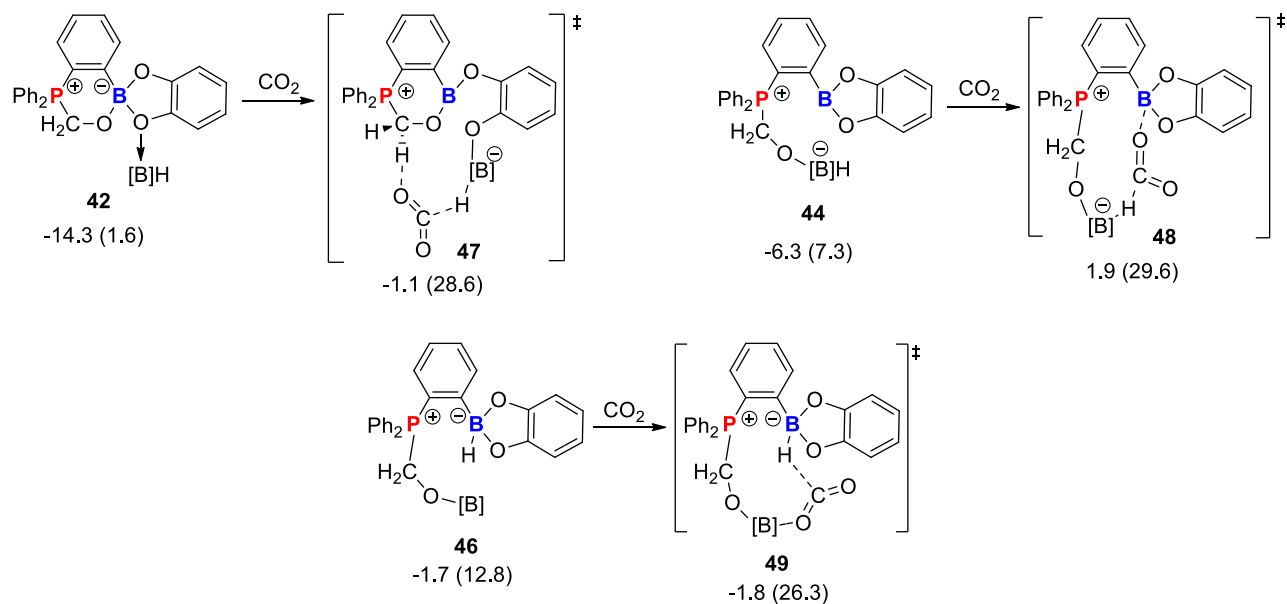


Schéma 32 : Formation, structures et énergies $\Delta G(\Delta H)$ (kcal.mol⁻¹) des états de transition **47**, **48** et **49**

Cette étude théorique nous permet de proposer un mécanisme hypothétique. La première étape est la formation du composé **39** à partir de **33**. Cette étape est à l'origine de la période d'induction observée lors de la réduction du CO₂ avec **33** comme catalyseur. La seconde étape est la formation de **40**, issu de la réaction de **39** avec le réducteur. Puis il y a trois cycles catalytiques dépendants du réactif entrant dans le cycle, successivement le CO₂, puis le formate et enfin le formaldéhyde.

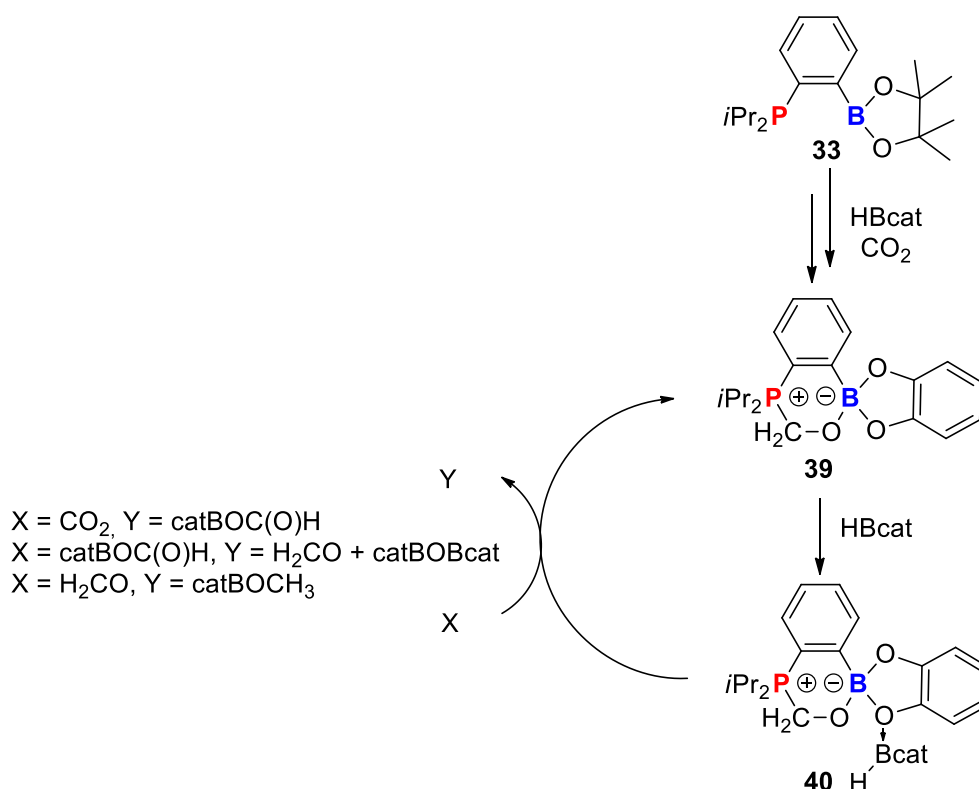


Schéma 33: Mécanisme hypothétique de la réduction du CO₂ par **39**

Par exemple, le premier cycle permet la réduction du CO₂ en R₂BOC(O)H (Schéma 34). Pour ce faire, il y a formation d'un intermédiaire **52**, dans lequel le CO₂ est fixé par un des hydrogènes acide de l'adduit formyle. Après le transfert de l'hydrure de HBR₂ sur le carbone du CO₂, il y a libération de R₂BOC(O)H et reformation du complexe **39**, qui réagit avec HBR₂ pour former le complexe **40**.

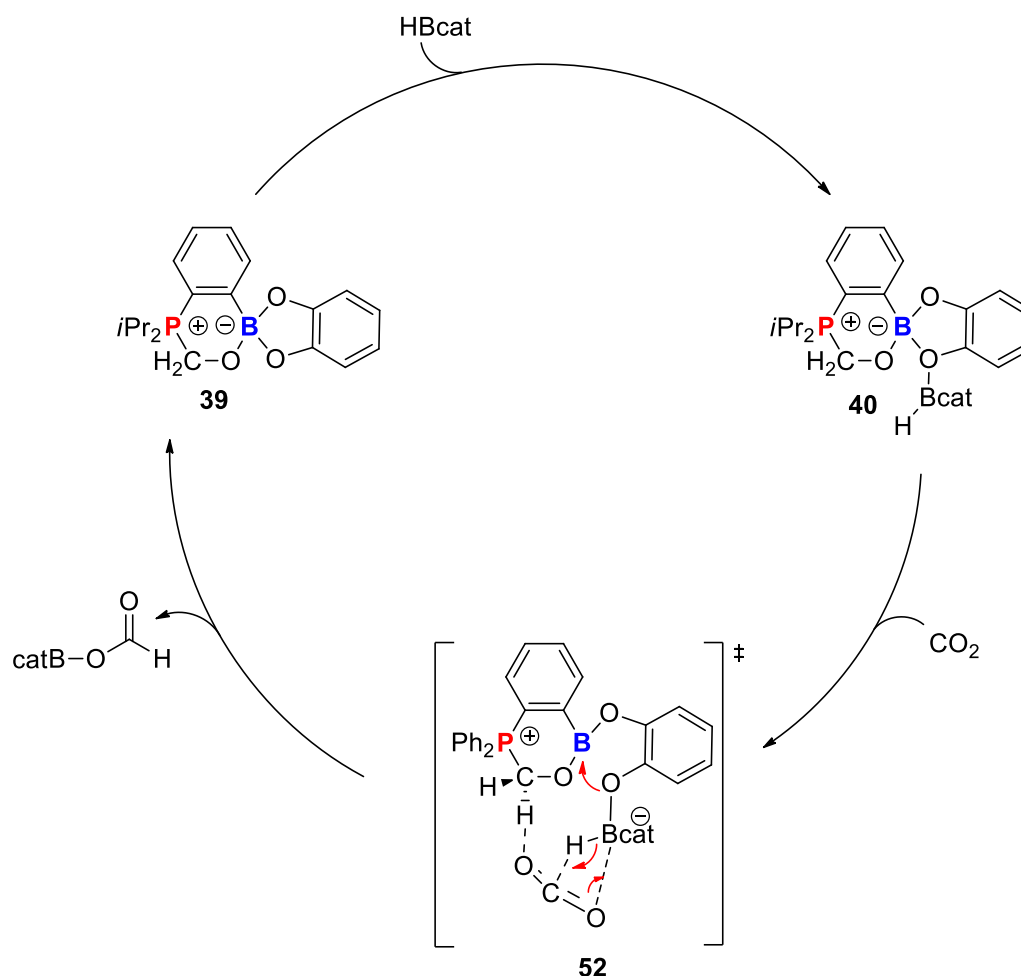


Schéma 34: Cycle catalytique proposé pour la 1^{ère} étape de la réduction de CO₂ par 39

H. Conclusion

Dans cette partie du manuscrit dédiée à la réduction du dioxyde de carbone catalysée par des dérivés ambiphiles, nous avons eu pour objectif d'identifier des systèmes performants pour cette catalyse. La détermination des rôles respectifs des sites acides et bases de Lewis fut un point très important.

Pour ce faire nous avons synthétisé une nouvelle famille de phosphines-boranes, avec un espaceurs ortho-phénylène, possédant un site base de Lewis plus donneur d'électrons, la diisopropylphosphine et deux sites accepteurs : Bcat et Bpin. Les dérivés ambiphiles correspondants **32** et **33** sont capables de catalyser la réduction du dioxyde de carbone par des boranes. En comparant leurs activités avec celles des dérivés **27** et **36** possédant la diphenylphosphine comme site base de Lewis, une augmentation de cette activité a été observée. De plus les composés

possédant un site un acide de Lewis plus accepteur, ici le composé **3**, ont une activité plus importante.

Une étude mécanistique, par suivi spectroscopique, a permis d'identifier l'espèce catalytiquement active, **39**. Cette espèce est formée par le piégeage du CO₂ par **33**, suivi de sa double réduction. Enfin une « trans-estérification » inédite entre le composé **38**, et le catécholborane conduit au produit **39**.

Cette espèce a montré des performances catalytiques supérieures aux organocatalyseurs précédents. En effet que l'on diminue la température à 20°C, la charge catalytique à 0.2 mol% ou que l'on réalise plusieurs cycles catalytiques (recharges en réducteur et en CO₂), cette espèce conserve une forte activité.

D'après cette étude, une activation du CO₂ et du réducteur HBR₂ opèrent simultanément. Le mode d'activation de deux partenaires réactionnels met en jeu les sites acides et bases de Lewis du catalyseur. Il ne s'agit pas des mêmes sites proposés au début de cette étude, néanmoins le mode d'action reste ambiphile. Durant toute la réaction, l'adduit formyle reste sur la phosphine-borane et ne s'échange pas avec le dioxyde de carbone. Il ne s'agit donc pas d'un intermédiaire mais bien de l'espèce active de la catalyse.

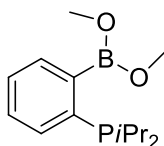
Références

- (1) Bouhadir, G.; Amgoune, A.; Bourissou, D. *Adv. Organomet. Chem.* **2010**, *58*, 1–107.
- (2) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (37), 12056–12057.
- (3) Sasaki, S.; Murakami, F.; Murakami, M.; Watanabe, M.; Kato, K.; Sutoh, K.; Yoshifuji, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (10), 2664–2672.
- (4) Yuan, Z.; Taylor, N. J.; Sun, Y.; Marder, T. B.; Williams, I. D.; Lap-Tak, C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449* (1–2), 27–37.
- (5) Weber, L.; Kuhtz, H.; Böhling, L.; Brockhinke, A.; Chrostowska, A.; Dargelos, A.; Mazière, A.; Stammer, H.-G.; Neumann, B. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (34), 10440.
- (6) Beckmann, J.; Hupf, E.; Lork, E.; Mebs, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (20), 11881–11888.
- (7) Bontemps, S.; Devillard, M.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4714–4720.
- (8) Bertini, F.; Lyaskovskyy, V.; Timmer, B. J. J.; de Kanter, F. J. J.; Lutz, M.; Ehlers, A. W.; Sloatweg, J. C.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (1), 201–204.
- (9) Spies, P.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; W. Stephan, D. *Chem. Commun.* **2007**, *47*, 5072–5074.
- (10) Zhao, X.; Otten, E.; Song, D.; Stephan, D. W. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (7), 2040–2044.
- (11) Spies, P.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G.; Grimme, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (1), 333–343.
- (12) Wang, X.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (8), 3293–3303.
- (13) Li, Y.; Kang, Y.; Lu, J.-S.; Wyman, I.; Ko, S.-B.; Wang, S. *Organometallics* **2014**, *33* (4), 964–973.
- (14) Morgan, I. R.; Paolo, A. D.; Vidovic, D.; Fallis, I. A.; Aldridge, S. *Chem. Commun.* **2009**, *47*, 7288–7290.
- (15) Bebbington, M. W. P.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Hanton, M. J.; Tooze, R. P.; Rensburg, H. van; Bourissou, D. *New J. Chem.* **2010**, *34* (8), 1556–1559.
- (16) Courtemanche, M.-A.; Légaré, M.-A.; Maron, L.; Fontaine, F.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (25), 9326–9329.
- (17) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2* (1), 635–646.
- (18) Bebbington, M. W. P.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (18), 3333–3336.
- (19) Wang, Z. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; 2010; pp 1955–1961.
- (20) Moebs-Sanchez, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Maron, L.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2008**, *29*, 3435–3437.
- (21) Porcel, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Maron, L.; Bourissou, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (35), 6186–6189.
- (22) Maurice, S. *Chimie bio-organique*; Lavoisier, 2012.
- (23) Michael, A. *J. Für Prakt. Chem.* **1887**, *35* (1), 349–356.
- (24) Baslé, O.; Porcel, S.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4495–4497.
- (25) Fernández, M.; Uriá, U.; Orbe, L.; Vicario, J. L.; Reyes, E.; Carrillo, L. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (1), 441–445.
- (26) Eggleton, T.; Eggleton, R. A. *A Short Introduction to Climate Change*; Cambridge University Press, 2012.

- (27) Olah, G. A.; Goeppert, A.; Prakash, G. K. S. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (2), 487–498.
- (28) Paul Sabatier - Nobel Lecture: The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/sabatier-lecture.html (accessed Aug 20, 2015).
- (29) Fisher, I. A.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1997**, *172* (1), 222–237.
- (30) Ushikoshi, K.; Moria, K.; Watanabe, T.; Takeuchi, M.; Saito, M. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; T. Inui, M. A. K. Izui, S. Yanagida and T. Yamaguchi, Ed.; Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide Proceedings of the Fourth International Conference on Carbon Dioxide Utilization; Elsevier, 1998; Vol. 114, pp 357–362.
- (31) Eisenschmid, T. C.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1989**, *8* (7), 1822–1824.
- (32) Graf, E.; Leitner, W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, No. 8, 623–624.
- (33) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (26), 8872–8873.
- (34) Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (7), 1671–1674.
- (35) Bontemps, S.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (39), 10253–10255.
- (36) Langer, R.; Diskin-Posner, Y.; Leitner, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (42), 9948–9952.
- (37) Power, P. P. *Nature* **2010**, *463* (7278), 171–177.
- (38) Khandelwal, M.; Wehmschulte, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (29), 7323–7326.
- (39) Wehmschulte, R. J.; Saleh, M.; Powell, D. R. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6812–6819.
- (40) Riduan, S. N.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (18), 3322–3325.
- (39) Neves Gomes, C. Das; Blondiaux, E.; Thuéry, P.; Cantat, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (23), 7098–7106.
- (42) Ho, S. Y.-F.; So, C.-W.; Saffon-Merceron, N.; Mézailles, N. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (11), 2107–2110.
- (43) Courtemanche, M.-A.; Pulis, A. P.; Rochette, É.; Légaré, M.-A.; Stephan, D. W.; Fontaine, F.-G. *Chem Commun* **2015**, *51* (48), 9797–9800.
- (44) Fujiwara, K.; Yasuda, S.; Mizuta, T. *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6692–6695.
- (45) Neves Gomes, C. Das; Jacquet, O.; Villiers, C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (1), 187–190.
- (46) Blondiaux, E.; Pouessel, J.; Cantat, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (45), 12186–12190.
- (47) Appelt, C.; Westenberg, H.; Bertini, F.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K.; Uhl, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (17), 3925–3928.
- (48) Mömmling, C. M.; Otten, E.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (36), 6643–6646.
- (49) Ashley, A. E.; Thompson, A. L.; O'Hare, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (52), 9839–9843.
- (50) Ménard, G.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (6), 1796–1797.
- (49) Roy, L.; Zimmerman, P. M.; Paul, A. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (2), 435–439.
- (52) Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (31), 10660–10661.
- (53) Wen, M.; Huang, F.; Lu, G.; Wang, Z.-X. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (20), 12098–12107.
- (54) Fujiwara, K.; Yasuda, S.; Mizuta, T. *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6692–6695.
- (55) Courtemanche, M.-A.; Légaré, M.-A.; Maron, L.; Fontaine, F.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (30), 10708–10717.

- (56) Beley, M.; Collin, J. P.; Ruppert, R.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (24), 7461–7467.
- (57) Schmeier, T. J.; Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H.; Hazari, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9274–9277.

Partie Expérimentale et Théorique

(*i*Pr)₂P-*o*-C₆H₄-B(OMe)₂, 32**Protocol**

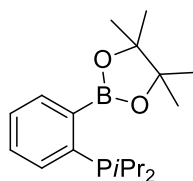
To a solution of (2-bromophenyl)diisopropylphosphine (1.11 g, 4.06 mmol) in diethylether (5 mL) was added dropwise *n*BuLi (2.5 mL, 1.60 M in hexane, 4.06 mmol) at -40°C and the reaction mixture was stirred 1 h at this temperature. The mixture was decanted and the supernatant was removed by filtration at -40°C. The resulting white solid was washed with diethylether (2 x 5 mL) at -40°C. The solid was then dissolved in 5 mL of toluene at -78°C, and added to a solution of trimethylborate (2.7 mL, 24.7 mmol) in 5 mL of toluene at the same temperature. The reaction mixture was stirred at rt overnight. The solution was filtrated through a plug of Celite, and volatiles were removed under a vacuum. The resulting oil was distilled using Kugelrohr apparatus (vacuum: 0.05 mbar, T°= 90°C). Compound **2** was obtained as colorless oil with a yield of 70 %.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 0.92 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 11.7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.10 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 14.7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.97 (septd, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ²J_{HP} = 2.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.57 (s, 6H, OCH₃), 7.14 (m, 2H), 7.30 (m, 2H).

³¹P{¹H} NMR: (161 MHz, C₆D₆): 8.8 (s).

¹¹B{¹H} NMR: (96 MHz, C₆D₆) : 29.7 (s).

(*i*Pr)₂P-*o*-C₆H₄-Bpin, 33**Protocol**

To the solution of (2-bromophenyl)diisopropylphosphine (558 mg, 2.04 mmol) in diethylether (5 mL) were added *n*BuLi (1.3 mL, 1.60 M in hexane, 2.04 mmol) dropwise at -40°C and the reaction mixture was stirred 1 h at this temperature. The mixture was decanted and the supernatant was removed by filtration at -40°C. The resulting white solid was washed with diethylether (2 x 5 mL) at -40°C. The solid was then dissolved in 5 mL of toluene at -78°C, and added to a solution of trimethylborate (1.4 mL, 12.2 mmol) in 5 mL of toluene at the same temperature. The reaction mixture was stirred at rt overnight. The solution was filtrated through a plug of Celite, and the volatiles were removed from the supernatant under a vacuum. The resulting oil was dissolved in 5 mL of toluene and added to a solution of pinacol (200 mg, 1.69 mmol) in toluene (5 mL). The mixture was heated during 1h at 90°C. The volatiles were removed under a vacuum. The resulting solid was dissolved in 10 mL of pentane and stored at -80°C overnight. The exces of pinacol was precipitated and eliminated by filtration. The supernatant was concentrated and placed at -80°C overnight. Compound **3** was obtained as a white powder after filtration with a yield of 76%.

Characterization

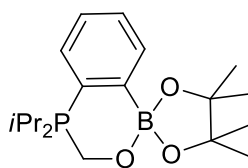
HRMS (DCI-CH₄) calcd for [M+H]⁺ (C₁₈H₃₀BO₂P)⁺: 321.2155, Found: 321.2159

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 1.0 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 11.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.15 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 13.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.24 (s, 12H, H_{pin}), 2.04 (septd, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ²J_{HP} = 4.5 Hz, CH(CH₃)₂), 7.18 (m, 2H, H_{arom}), 7.39 (m, 1H, H_{arom}), 7.77 (m, 1H, H_{arom}).

¹³C{¹H} NMR (76 MHz, C₆D₆): 20.1 (d, 2C, ²J_{CP} = 12.0 Hz, CH(CH₃)₂), 20.3 (d, 2C, ²J_{CP} = 18.0 Hz, CH(CH₃)₂), 24.6 (d, 2C, ¹J_{CP} = 14.5 Hz, CH(CH₃)₂), 25.1 (s, 2C, CH₃-pin), 25.2 (s, 2C, CH₃-pin), 83.9 (s, 2C, C_{quat-pin}), 127.99 (d, 1C, J_{CP} = 1 Hz, C_{arom}), 128.9 (s, 1C, CH_{arom}), 131.7 (d, 1C, J_{CP} = 2.3 Hz, CH_{arom}), 133.8 (d, 1C, J_{CP} = 13.8 Hz, CH_{arom}), 141.8 (d, 1C, ¹J_{CP} = 20.0 Hz, CH_{arom}). The quaternary carbon connected to the boron atom was not observed

³¹P{¹H} NMR (161 MHz, C₆D₆): 6.4 (s).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, C₆D₆): 31.7 (s, Bpin)

(*i*Pr)₂P-*o*-C₆H₄-Bpin.CH₂O, 38**Protocol**

To an excess of paraformaldehyde in toluene (5 mL) was added a solution of **3** (300 mg, 0.62 mmol) in toluene (5 mL). The reaction mixture was stirred at 70°C and followed by ³¹P{¹H} NMR until the complete conversion. The mixture was then filtrated, and volatiles were removed from supernatant under vacuum. The resulting solid was dissolved in 0.2 mL of dichloromethane and 2 mL of pentane and stored at -80°C overnight. Compound **3.CH₂O** was obtained as a white powder after filtration and drying with a yield of 93%.

Characterization

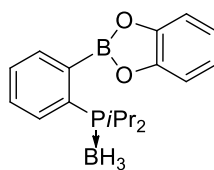
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 0.61 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 16.0 Hz, CH(CH₃)₂), 0.62 (dd, 6H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, J_{H-P} = 16.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.53 (septd, 2H, ³J_{H-H} = 7 Hz, ²J_{H-P} = 12.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.62 (s, 6H, CH₃pin), 1.75 (s, 6H, CH₃pin), 4.75 (d, ²J_{H-P} = 1.5 Hz, 2H, CH₂O), 6.65 (dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, J_{H-P} = 10.0 Hz, 1H), 6.99 (pseudot-dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, J_{H-P} = 3.4 Hz, 1H), 7.39 (pseudot-t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-H} = J_{H-P} = 1.2 Hz, 1H), 8.57 (dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, J_{H-P} = 4.5 Hz, 1H),

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): 15.8 (d, 2C, ²J_{CP} = 2.0 Hz, CH(CH₃)₂), 16.3 (d, 2C, ²J_{CP} = 3.0 Hz, CH(CH₃)₂), 21.4 (d, 2C, ¹J_{CP} = 39.9 Hz, CH(CH₃)₂), 27.3 (s, 2C, CH₃-pin), 27.8 (s, 2C, CH₃-pin), 53.2 (d, 1C, ¹J_{CP} = 45.2 Hz, CH₂O), 79.6 (s, 2C, C_{pin}), 117.7 (d, 1C, ¹J_{CP} = 77.3 Hz, C_{arom}), 125.5 (d, 1C, J_{CP} = 12.0 Hz, CH_{arom}), 129.0 (d, 1C, J_{CP} = 9.0 Hz, CH_{arom}), 132.1 (d, 1C, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{arom}), 135.3 (d, 1C, J_{CP} = 12.0 Hz, CH_{arom}). The quaternary carbon atom connected to the boron atom was not observed.

³¹P{¹H} NMR (161 MHz, C₆D₆): 7.8 (s).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, C₆D₆): 6.0 (s).

Anal. Calcd. for C₁₉H₃₂BO₃P; C, 65.16; H, 9.21. Found: C, 65.30; H, 9.46.

(*i*Pr)₂P(BH₃)-*o*-C₆H₄-Bcat, 35**Protocol**

To a solution of (2-bromophenyl)diisopropylphosphine (505 mg, 1.85 mmol) in diethylether (5 mL) was added *n*BuLi (1.15 mL, 1.60 M in hexane, 1.85 mmol) dropwise at -40°C and the reaction mixture was stirred 1 h at this temperature. The mixture was decanted and the supernatant was removed by filtration at -40°C. The resulting white solid was washed with diethylether (2 x 5 mL) at -40°C. The solid was then dissolved in 5 mL of toluene at -78°C, and added to a solution of chlorocatecholborane (257 mg, 1.66 mmol) in 5 mL of toluene at -78°C. The reaction mixture was stirred at rt overnight. The solution was filtrated through a plug of Celite, and dried under a vacuum. The resulting solid was dissolved in 5 mL of pentane and stored at -80°C overnight allowing the precipitation of a white solid. The solution was then filtrated and dried. The resulting solid was dissolved in 5 mL of toluene and borane dimethylsulfide complex (0.83 mL, 2.0 M in THF, 1.66 mmol) was added to the solution. The mixture was stirred 30 min and then volatiles were removed under vacuum. The resulting solid was dissolved in 2 mL of pentane and stored at -80°C overnight. Compound **4.BH₃** was obtained as a white powder after filtration with a yield of 49%.

Characterization

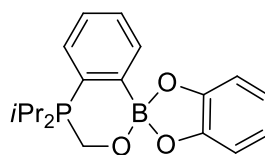
HRMS (DCI-CH₄) calcd for [M-H]⁺ (C₁₈H₂₄B₂O₂P)⁺: 325.1700, Found: 325.1702

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): 0.89 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 15.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.17 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 15.0 Hz, CH(CH₃)₂), 2.33 (septd, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ²J_{HP} = 12.0 Hz, CH(CH₃)₂), 6.84 (m, 2H), 7.08 (m, 4H), 7.64 (m, 1H), 7.72 (t, 1H, ³J_{HH} = 1.5 Hz, J_{HP} = 8 Hz, H_{arom}). Signals attributed to BH₃ are very broad (multiplet from 0.7 to 1.5 ppm).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): 17.7 (d, 2C, ²J_{CP} = 1.5 Hz, CH(CH₃)₂), 17.8 (s, 2C, CH(CH₃)₂), 23.6 (d, 2C, ¹J_{CP} = 32.8 Hz, CH(CH₃)₂), 113.0 (s, 2C, CH_{arom}), 123.3 (s, 2C, CH_{arom}), 130.0 (d, 1C, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{arom}), 130.1 (d, 1C, J_{CP} = 8.6 Hz, CH_{arom}), 133.0 (d, 1C, ¹J_{CP} = 45.3 Hz, C_{arom}), 134.4 (d, 1C, J_{CP} = 7.8 Hz, CH_{arom}), 136.0 (d, 1C, J_{CP} = 10.0 Hz, CH_{arom}), 148.8 (s, 2C, C_{arom}). The quaternary carbon connected to the boron atom was not observed.

³¹P{¹H} NMR: (161 MHz, C₆D₆): 39.0 (m)

¹¹B{¹H} NMR: (96 MHz, C₆D₆) : 32.0 (s, Bcat), -43.8 (d, J_{B-P} ≈ 30.0 Hz, BH₃)

(*i*Pr)₂P-*o*C₆H₄-Bcat.CH₂O, 39**Protocol**

Catecholborane (123.8 μ L, 1.16 mmol) was added to **3** (124 mg, 0.39 mmol) in C₆D₆ solution (15 mL) and the mixture was transferred to a Fisher-Porter tube at rt. The tube was placed under vacuum in the liquid nitrogen bath during \approx 10 seconds. Then, the cold bath was removed and the tube was placed at room temperature. After \approx 30 seconds the tube was placed under 1 atm of CO₂. The solution was stirred and heated at 70°C. The consumption of catecholborane was followed by ¹H NMR. After one night of reaction under CO₂, the mixture was filtrated. The solid was washed with pentane (2 x 15 mL) and dried under vacuum. Compound **4.CH₂O** was obtained as a white powder with a yield of 96%.

Characterization

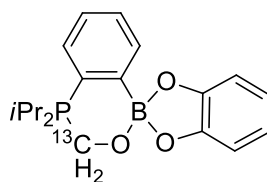
Anal. Calcd. for C₁₉H₂₄BO₃P; C, 66.69; H, 7.07. Found: C, 66.57; H, 7.30. HRMS(DCI-CH₄) calcd for [M+H]⁺ (C₁₉H₂₅BO₃P)⁺: 343.1634, Found: 343.1631.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 1.37 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 16.3 Hz, CH(CH₃)₂), 1.43 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 16.3 Hz, CH(CH₃)₂), 2.75 (septd, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ²J_{HP} = 12.0 Hz, CH(CH₃)₂), 4.97 (s, 2H, CH₂O), 6.71 (m, 4H, H_{cat}), 7.33 (m, 2H), 7.56 (m, 1H), 7.82 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): 16.4 (d, 2C, ²J_{CP} = 2.3 Hz, CH(CH₃)₂), 17.1 (d, 2C, ²J_{CP} = 3.1 Hz, CH(CH₃)₂), 21.9 (d, 2C, ¹J_{CP} = 40.9 Hz, CH(CH₃)₂), 52.3 (d, 1C, ¹J_{CP} = 51.5 Hz, CH₂O), 109.4 (s, 2C, CH_{cat}), 115.8 (d, 1C, ¹J_{CP} = 77.0 Hz, C_{quat}), 118.2 (s, 2C, CH_{cat}), 127.6 (d, 1C, J_{CP} = 11.9 Hz, CH_{arom}), 128.8 (d, 1C, J_{CP} = 8.8 Hz, CH_{arom}), 133.8 (d, 1C, J_{CP} = 3 Hz, CH_{arom}), 135.4 (d, 1C, J_{CP} = 11.7 Hz, CH_{arom}), 152.8 (s, 2C, C_{quat}). The quaternary carbon atom connected to the boron atom was not observed.

³¹P{¹H} NMR (161 MHz, CDCl₃): 12.2 (s).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): 8.6 (s).

(*i*Pr)₂P-*o*-C₆H₄-Bcat.¹³CH₂O, 41**Protocol**

Catecholborane (123.8 μ L, 1.16 mmol) was added to **3** (124 mg, 0.39 mmol) in C₆D₆ solution (15 mL) and the mixture was transferred to a Fisher-Porter tube at rt. The tube was placed under vacuum in the liquid nitrogen bath during \approx 10 seconds. Then, the cold bath was removed and the tube was placed at room temperature. After \approx 30 seconds the tube was placed under 1 atm of ¹³CO₂. The solution was stirred and heated at 70°C. The consumption of catecholborane was followed by ¹H NMR. After one night of reaction under ¹³CO₂, the mixture was filtrated. The solid was washed with pentane (2 x 15 mL) and dried under vacuum. Compound **4**.¹³CH₂O was obtained as a white powder with a yield of 96%.

Characterization

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 1.37 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 16.3 Hz, CH(CH₃)₂), 1.43 (dd, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 16.3 Hz, CH(CH₃)₂), 2.76 (septd, 2H, CH(CH₃)₂), 4.90 (d, 2H, ¹J_{HC} = 148.5 Hz, ¹³CH₂O), 6.71 (m, 4H, H_{cat}), 7.33 (m, 2H), 7.56 (m, 1H), 7.82 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): 16.5 (d, 2C, ²J_{CP} = 2.2 Hz, CH(CH₃)₂), 17.1 (d, 2C, ²J_{CP} = 3.1 Hz, CH(CH₃)₂), 21.9 (d, 2C, ¹J_{CP} = 40.8 Hz, CH(CH₃)₂), 52.4 (d, 1C, ¹J_{CP} = 51.5 Hz, ¹³CH₂O), 109.4 (s, 2C, CH_{cat}), 118.2 (s, 2C, CH_{cat}), 127.6 (d, 1C, J_{CP} = 11.8 Hz, CH_{arom}), 128.7 (d, 1C, J_{CP} = 8.7 Hz, CH_{arom}), 133.9 (d, 1C, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{arom}), 135.5 (d, 1C, J_{CP} = 11.6 Hz, CH_{arom}), 152.8 (s, 2C, C_{quat}). The quaternary carbon atom connected to the boron atom and to the phosphorus atom were not observed.

³¹P{¹H} NMR (161 MHz, CDCl₃): 12.1 (d, ¹J_{P-C} = 51.5 Hz).

¹¹B{¹H} NMR (96 MHz, CDCl₃): 8.5 (s).

General procedure for catalytic reduction of carbon dioxide with HBcat as reducing agent at 70°C:

In a J-Young NMR tube, catecholborane (56.4 μL , 530 μmol) was added to a mixture catalyst (0.6 mL of mother liquor at 8.8 mmol/L, 5.3 μmol) and an internal standard of hexamethylbenzene (2 mg, 3.3 g/L) in C_6D_6 . The tube was placed under vacuum in the liquid nitrogen bath during ≈ 10 seconds. Then, the cold bath was removed and the tube was placed at room temperature. After ≈ 30 seconds the tube was placed under 1-2 atm of CO_2 . The J-young NMR tube was heated at 70°C and the catalysis was followed by ^1H NMR spectroscopy.

General procedure for catalytic reduction of carbon dioxide with BH_3 as reducing agent at 70°C:

In a J-Young NMR tube, $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_2\text{S}$ (50 μL , 530 μmol) was added to a mixture of **4. CH_2O** (0.6 mL of mother liquor at 8.8 mmol/L, 5.3 μmol) and an internal standard of hexamethylbenzene (2 mg, 3.3 g/L) in C_6D_6 . The tube was placed under vacuum in the liquid nitrogen bath during ≈ 10 seconds. Then, the cold bath was removed and the tube was placed at room temperature. After ≈ 30 seconds the tube was placed under 1-2 atm of CO_2 . The J-young NMR tube was heated at 70°C and the catalysis was followed by ^1H NMR spectroscopy.

Recyclability of catalyst 4. CH_2O :

After the each run, CO_2 atm was removed under vacuum from the J-Young NMR. 100 equiv of $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_2\text{S}$ (50 μL , 530 μmol) were added under argon. The tube was placed under vacuum in the liquid nitrogen bath during ≈ 10 seconds. Then, the cold bath was removed and the tube was placed at room temperature. After ≈ 30 seconds the tube was placed under 1 atm of CO_2 . The J-young NMR tube was heated at 70°C and the catalysis was followed by NMR spectroscopy.

Computational methods used in this study

All the calculations were performed on the full structures of the reported compounds. Calculations were performed with the GAUSSIAN 03 and GAUSSIAN 09 suite of programs.^{1,2} The B3PW91³ functional was used in combination with the 6-31G** basis set for B, C, H, and O atoms⁴ and the SDD basis set with an additional polarization function (one d function with a 0.34 exponent and a 1.0 contraction coefficient) for the P atom.⁵ The transition states were located and confirmed by frequency calculations (single imaginary frequency). The stationary points were characterized as minima by full vibration frequencies calculations (no imaginary frequency). All geometry optimizations were carried out without any symmetry constraints. The energies were then refined by single point calculations to include dispersion at the B97D/6-31G** level of theory.⁶ The energies were further refined by single point calculations to account for solvent effects using the SMD solvation model⁷ with benzene. Bond rotations and their associated transition states were not calculated as it is clear that their energy will be much lower than the energy barriers associated with the reduction steps in such a system and are therefore trivial.

¹ Gaussian03, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, *et al.*, **2004**.

² Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. *et al.*, **2009**.

³ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) Burke, K. J.; Perdew, P.; Yang, W. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, (Ed: J. F. Dobson; G. Vignale, M. P. Das), Springer, Heidelberg, **1998**

⁴ (a) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665. (b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.

⁵ Andrae, D.; Heussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta.* **1990**, *77*, 123–141.

⁶ Grimme, S. *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.

⁷ Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 6378-6396.

Chapitre II : Réactivité d'un complexe de platine possédant un ligand monophosphine-alane

Contexte

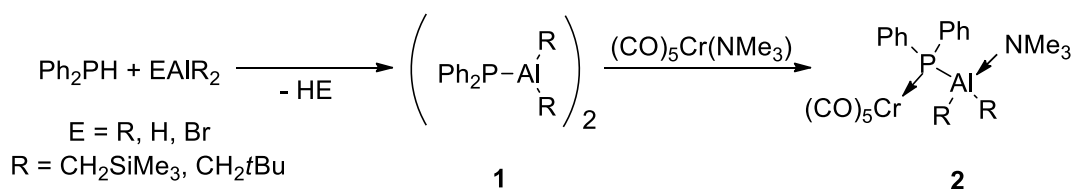
Comme nous l'avons vu dans l'introduction, l'engouement pour les complexes possédant ligand ambiphile n'a pas cessé d'augmenter¹. Cette multitude est due à la diversité des ligands possibles grâce variation des sites donneurs et accepteurs, plus ou moins encombrés, plus ou moins fort. Mais elle est aussi due à la diversité des espaceurs, plus ou moins encombrés, plus ou moins grands. Les premières études étaient dédiées aux différents modes de coordination adoptés par le ligand. Les études suivant se sont focalisées sur la réactivité de ces complexes. Dans la grande majorité des cas, le rôle de l'acide de Lewis n'est pas clairement identifié. Ces complexes se sont montrés actifs dans diverses réactions telles que la formation de liaisons C-C/Si-Si, l'hydrogénation et l'activation/fonctionnalisation de N₂/CO. Mais dans la plupart de ces complexes, le rôle de l'acide de Lewis est joué par le bore. Très peu de complexes ont été développés avec un autre acide de Lewis.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la réactivité d'un complexe de platine possédant un ligand de type monophosphine-alane. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Prof. Uhl et le Dr. Slootweg. Mais avant de traiter ces travaux, nous allons faire un retour sur l'état de l'art des complexes possédant des ligands de type phosphine-alane. Nous allons présenter les modes de coordination de ces ligands en fonction des espaceurs mais aussi la réactivité des complexes formés, en nous focalisant sur le rôle de l'acide de Lewis dans la sphère de coordination du métal.

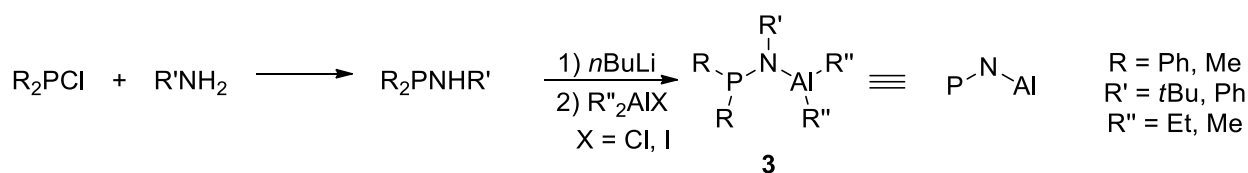
A. Complexes possédant un ligand de type phosphine-alane.

1. Les ligands monophosphine-alane

Les premiers complexes possédant un ligand phosphine-alane ont été développés par Beachley^{2,3} dans les années 1980-90. Il s'agissait alors de complexes de chrome **2** possédant un ligand Ph₂PAIR₂ (R = CH₂SiMe₃, CH₂tBu)⁴ (**Schéma 1**). Dans ces complexes, l'aluminium est spectateur vis-à-vis du centre métallique, mais il intervient dans une interaction donneur/accepteur avec un ligand NMe₃ issu du précurseur (CO)₅Cr(NMe₃). Cette interaction permet de dissocier le dimère de **1** et de former le complexe **2**.

Schéma 1 : Formation de **2** à partir de **1** et de Cr(0)

Dans les années 1980, Labinger et Miller⁵⁻⁷ décrivent la synthèse de phosphine-alanes, $\text{R}_2\text{PNR}'\text{AlR}''_2$ ($\text{R} = \text{Ph, Me}$; $\text{R}' = t\text{Bu, } i\text{Pr, Ph}$; $\text{R}'' = \text{Et, Me}$) possédant un espaceur NR' . **3** est issu de la déprotonation de $\text{R}_2\text{PNHR}'$ par $n\text{BuLi}$, suivie d'un piégeage électrophile par XAlR''_2 (Schéma 2).

Schéma 2 : Synthèse de **3**

Ces phosphine-alanes peuvent réagir avec des complexes de fer et de molybdène, de type $\text{CpM}(\text{CO})_x\text{R}$ [$\text{M} = \text{Fe}$ ($x = 2$), Mo ($x = 3$) ; $\text{R} = \text{Ph, CH}_3$] **4**, afin de réaliser la réduction intramoléculaire du monoxyde de carbone. Cette réaction se déroule en plusieurs étapes (Schéma 3) :

- Etape I, complexe **5** : Coordination du **3** au co-ligand CO, activation du CO, par complexation de l'aluminium.
- Etape II, complexe **6** : Insertion du CO activé dans la liaison M-R ($\text{R} = \text{Ph, CH}_3$).
- Etape III, complexe **7** : Attaque nucléophile de la phosphine sur le carbone activé du CO. Le complexe **7** est en équilibre rapide avec **6**.
- Etape IV, complexe **8** : Coordination de la phosphine sur le centre métallique conduisant à la formation d'un métallacycle à 6 chaînons.
- Etape V, complexe **9** : A partir de **6**, il peut, quand $\text{R} = \text{CH}_3$, y avoir transfert d'un hydrogène du groupement méthyle au carbone activé du CO et la coordination de la phosphine sur le centre métallique.

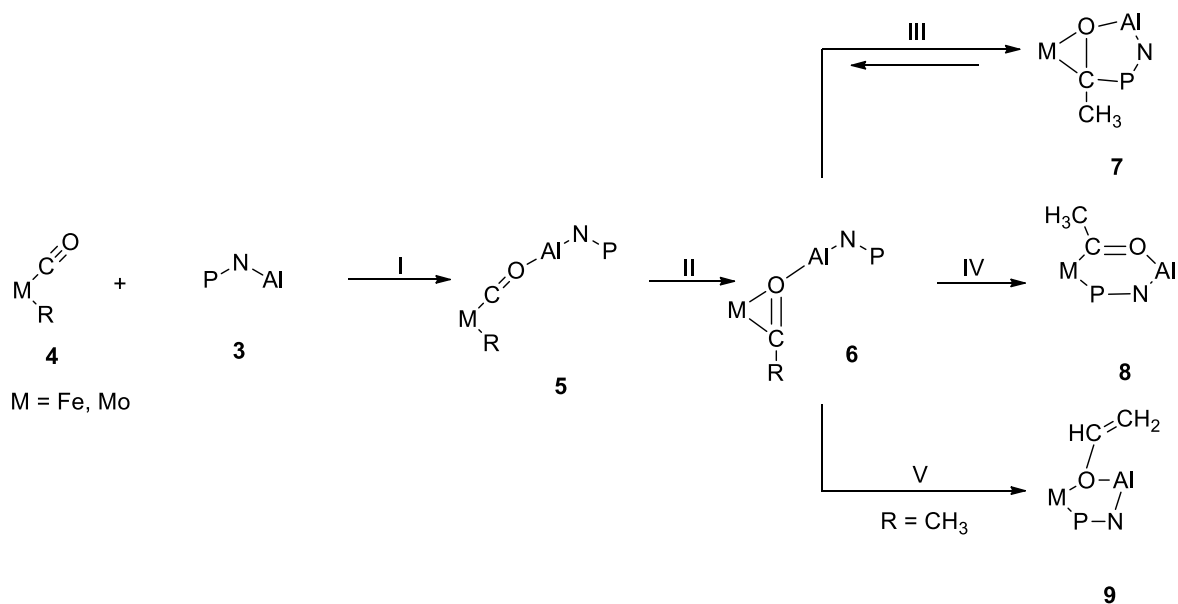


Schéma 3 : Réduction de CO assistée par 3

En 2004, Fontaine et Zargarian⁸ ont publié la réaction d'oligomérisation du PhSiH_3 catalysée par un complexe de Ni(II) [(1-Me-indenyl)Ni(PPh₃)Me]. Lors de l'étude, le methylaluminoxane (MAO) était utilisé comme co-catalyseur. Le MAO sert à activer la liaison Ni-Me par une interaction de type $\text{Ni} \cdots \text{Me} \cdots \text{Al}(\text{MAO})$. Afin d'améliorer les propriétés catalytiques, un équivalent moléculaire du MAO, AlMe_3 , a été choisi. Il est aussi actif comme co-catalyseur, mais la présence d'un léger excès d' AlMe_3 inhibe complètement la catalyse. Afin d'obtenir un système plus performant, le co-catalyseur acide de Lewis ne doit pas être en excès par rapport au centre métallique. Un ligand ambiphile **10** possédant un groupement alane a alors été étudié. La synthèse de **10** avait été décrite par Karsch⁹. Elle consiste en l'addition de Me_2AlCl sur $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$. **10** est obtenu sous forme de dimère (**Schéma 4**). L'utilisation d'une base de Lewis extérieur L (PMe_3 , THF) permet d'obtenir des versions monomériques possédant une interaction $\text{Al} \leftarrow \text{L}$.

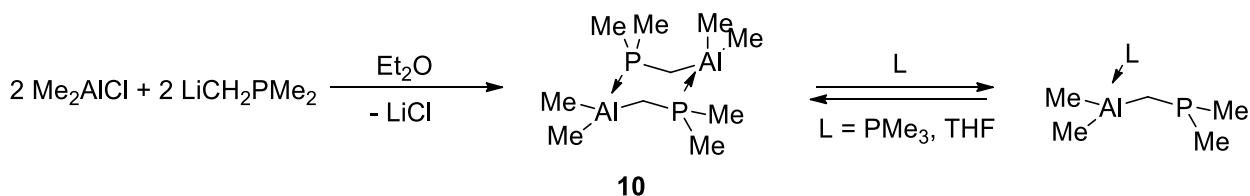


Schéma 4 : Synthèse de 10

Le complexe **11**, issu de la réaction de (1-Me-indenyl)Ni(PPh₃)Me et de **10** possède une forte activité catalytique pour la réaction d'oligomérisation de PhSiH_3 ($\text{TOF} = 554 \text{ h}^{-1}$) (**Schéma 5**). L'activité du complexe est 50 fois plus importante que celle obtenu avec MAO ($\text{TOF} = 11 \text{ h}^{-1}$). La forte

interaction intramoléculaire $P \rightarrow Al$ dans **10** empêche la substitution du PPh_3 par **10** sur le nickel. La conversion de (1-Me-indenyl)Ni(PPh_3)Me en **11** est accélérée en présence de NEt_3 qui aide à la dissociation du dimère **10**. De plus en présence de NEt_3 , l'activité catalytique de **10** augmente de 300% ($TOF = 1760\ h^{-1}$). Le catalyseur **11** n'a pas pu être isolé mais un adduit $Al \leftarrow NEt_3$ a pu être caractérisé. Il s'agit du premier exemple où un ligand ambiphile joue un rôle actif sur l'activité catalytique d'un complexe. Il semble interagir avec le groupement Me du nickel et faciliter l'échange méthyle/silyle.

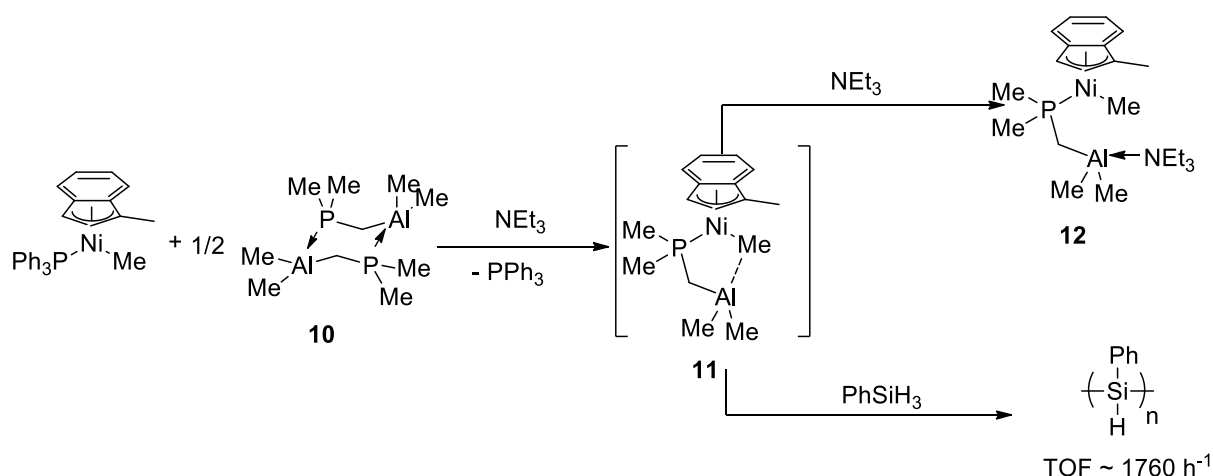
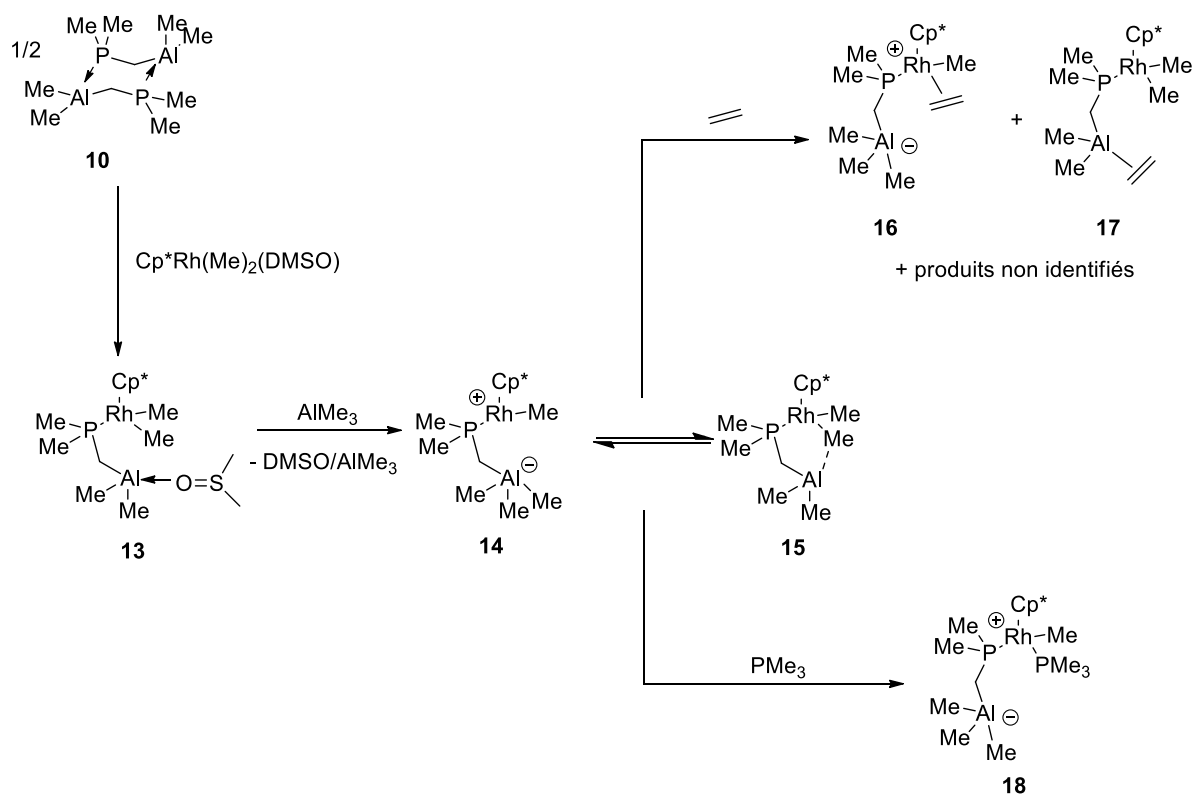
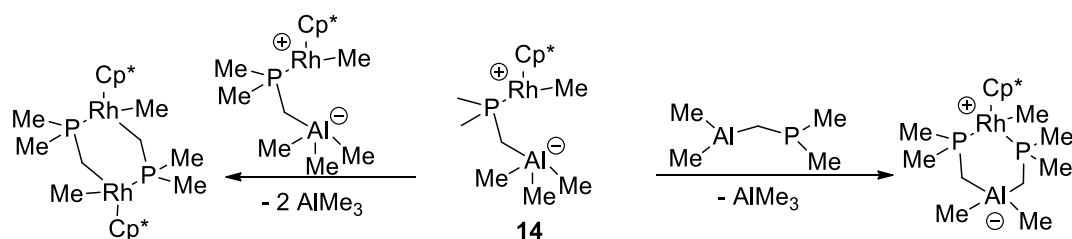


Schéma 5 : Synthèse du complexe **H** proposé dans la réaction d'oligomérisation de $PhSiH_3$.

En 2007, afin de mieux comprendre cette réaction, Fontaine¹⁰ a proposé de faire varier le centre métallique utilisé et ainsi d'évaluer son impact sur la stabilité des complexes. Pour cela, il décrit la synthèse d'un complexe de Rh(III) issu de la réaction de $Cp^*RhMe_2(DMSO)$ et de **10**. Contrairement au complexe de nickel, il n'y a pas besoin de base extérieure pour obtenir le complexe **13**. Le DMSO coordonné au rhodium joue ce rôle. Après l'ajout d' $AlMe_3$ afin d'abstraire le DMSO, la présence d'un complexe zwitterionique **14**, issu de l'extraction d'un groupement Me par l'aluminium, a été observée. Ce complexe n'a pas pu être isolé mais une expérience RMN de type SST (spin-saturation transfer) a permis d'observer que le groupement Me est en échange rapide entre l'aluminium et le rhodium. Il y a donc un équilibre entre **14** et **15**. Ce complexe est capable de former des adduits avec PMe_3 et l'éthylène (Schéma 6). Avec l'éthylène, il y a formation de plusieurs complexes dont un zwitterionique **16** et un neutre **17**, qui ont été identifiés par RMN.

Schéma 6 : Synthèse du complexe **14** et sa réactivité

Il faut noter que ce complexe est particulièrement fragile. En effet la liaison Al-C peut être facilement rompue. Le complexe zwitterionique **14** peut soit réagir avec un autre complexe **14** soit réagir avec une autre molécule de **10** et former ainsi deux nouveaux complexes dans lesquels la liaison Al-C_{espaceur} a été brisée (**Schéma 7**). Ces complexes ont été caractérisés par RMN et DRX.

Schéma 7 : Evolution du complexe zwitterionique **10**, avec rupture de la liaisonAl-C_{espaceur}.

2. Ligands di/triphosphine-alane.

En 2008, notre groupe rapporte la synthèse de dérivés de type diphosphine-alane¹¹. Ces dérivés sont issus du piégeage électrophile de deux molécules de diisopropylphénylphosphine ortho-

lithiée par AlCl_3 . Lorsqu'il est mis à réagir avec $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$, le ligand **19** conduit à la formation d'un complexe zwitterionique **20**. Lorsqu'il est mis en présence de CuCl , il y a formation d'un complexe polymérique **21** (Schéma 8). Cette différence de réactivité est due à la plus grande électrophilie du cuivre par rapport à l'or. De plus l'or a tendance à former des complexes de géométrie linéaire, contrairement au cuivre qui a plus tendance à être tétracoordonné¹².

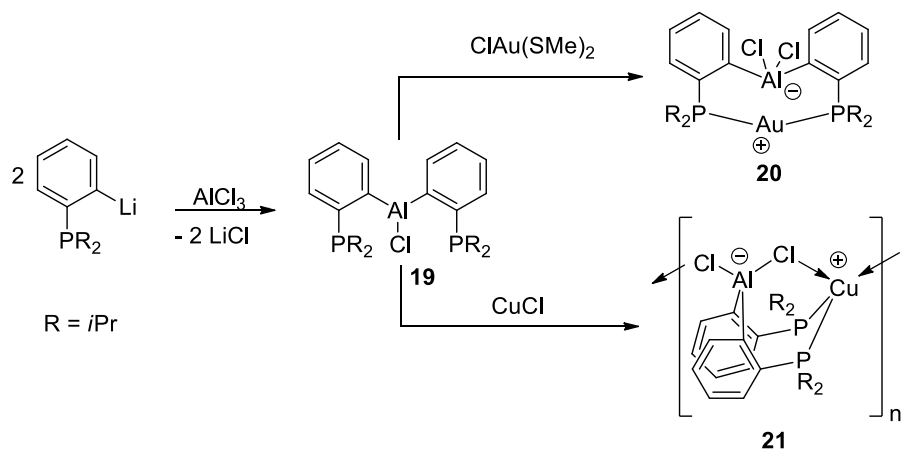


Schéma 8 : Synthèse et réactivité du ligand **19**.

De la même manière, lorsque AlCl_3 est mis en présence trois équivalents de diisopropylphosphine ortho-lithiée, un ligand de type triphosphine-alane¹³ est obtenu. Des complexes zwitterioniques peuvent être obtenus lorsque l'on mélange le ligand **22** avec des précurseurs d'Au(I) ou de Cu(I) (Schéma 9). Ces complexes issus de l'abstraction de l'halogène par l'acide de Lewis ont été entièrement caractérisés. Dans le complexe **23**, on note la présence d'une interaction faible secondaire $\text{Au} \rightarrow \text{Al}$ due au transfert de densité électronique des phosphines vers l'or et de l'or vers l'orbitale anti-liante de la liaison $\text{Al}-\text{Cl}$.

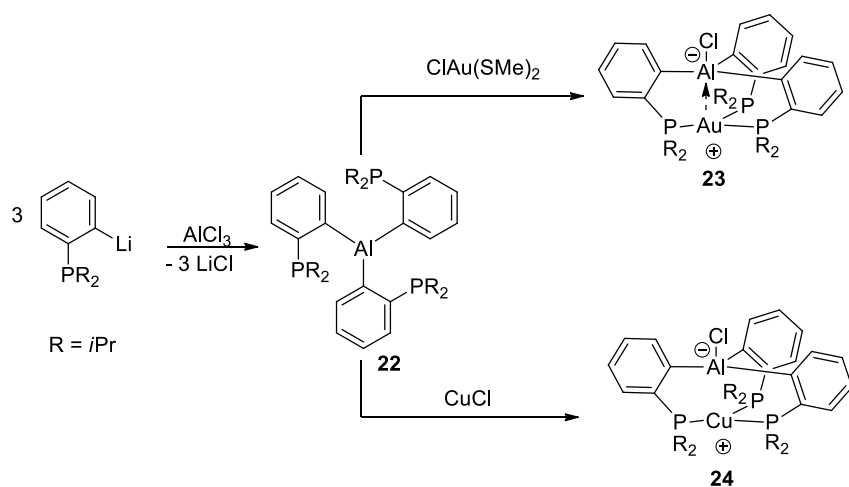


Schéma 9 : Synthèse et réactivité du ligand **22**

Avec ces deux ligands, seuls des complexes zwitterioniques ont pu être obtenus. La rupture hétérolytique de la liaison M-Cl est due à la présence de l'aluminium qui est un acide de Lewis fort. En effet, ce mode de coordination est différent de celui adopté par les ligands de type phosphine-borane analogues, possédant la même topologie. Dans ces derniers, le bore se comporte comme un ligand Z, il n'y a pas de rupture de la liaison M-Cl.

En 2011, Lu¹⁴ présente la synthèse d'un ligand AltraPhos **23** se présentant sous la forme d'un alumatrane-phosphine. Il est issu de la triple substitution nucléophile de 3 équivalents de diisopropylphosphinométhanol par N(*o*-NH₂C₆H₄)₃, suivie de la triple déprotonation de ce dernier par *n*BuLi et le piégeage électrophile par AlCl₃ (**Schéma 10**). Ce ligand conduit à la formation de complexes dans lesquels l'acide de Lewis joue le rôle de ligand Z. Cette interaction M→Al a été mise en évidence par une étude structurale des complexes. Dans ces derniers, la distance M-Al est du même ordre que la somme des rayons de covalence.

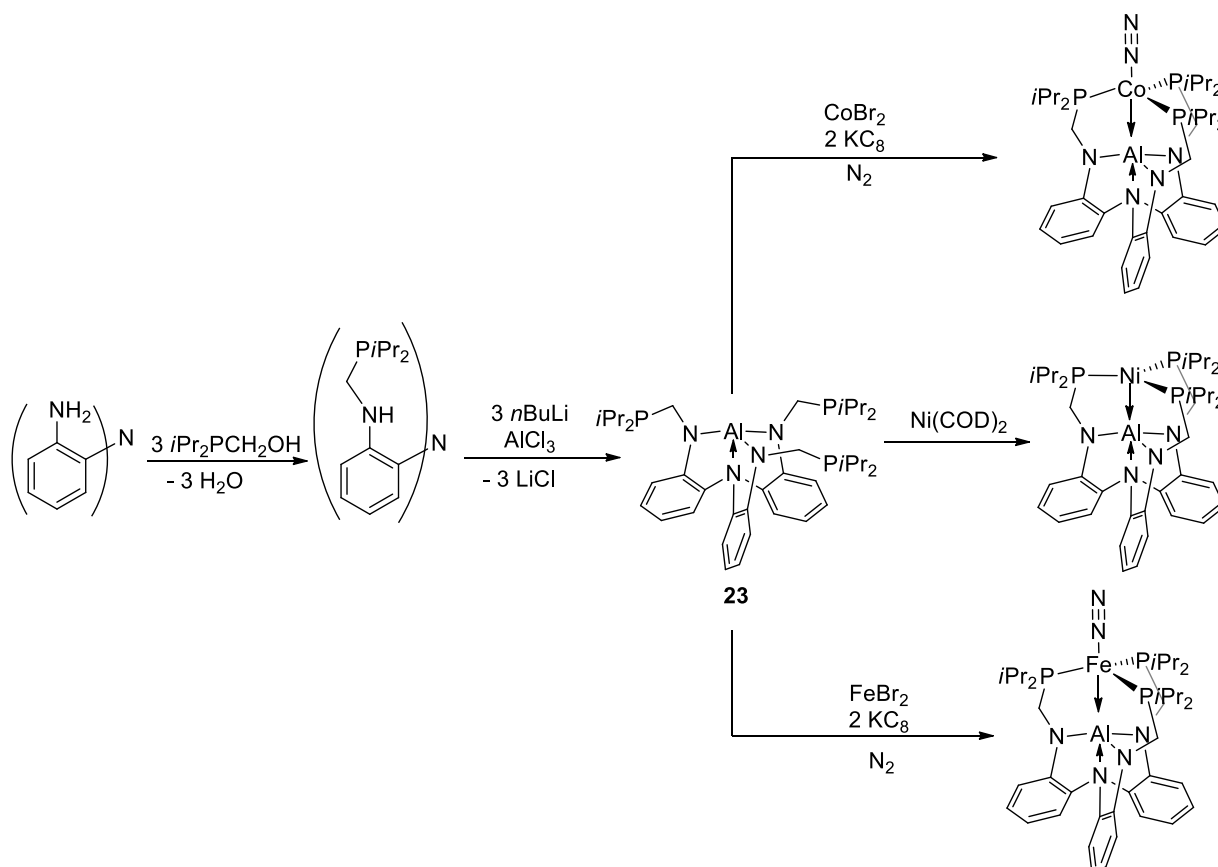


Schéma 10 : Synthèse et réactivité du ligand AltraPhos **23**

En 2015, Emslie¹⁵ décrit la synthèse d'un complexe **25** possédant un ligand ambiphile tridentate **24**. Ce ligand est composé d'un ligand bis(phosphino)ferrocène possédant un alane

agissant comme un ligand Z (**Schéma 11**). Dans ce complexe, l'aluminium se comporte comme un ligand Z.

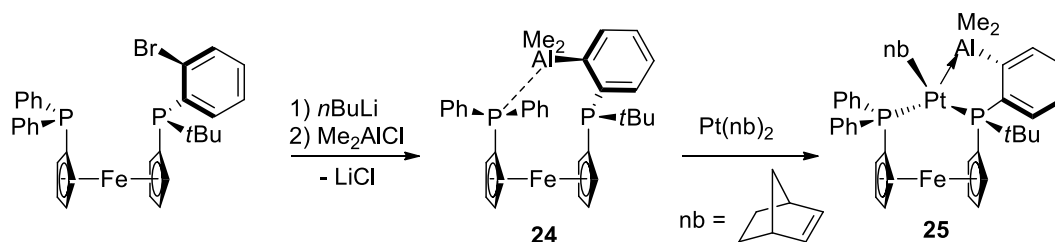


Schéma 11 : Synthèse et réactivité du ligand **24**

Ce complexe **25** s'est montré réactif envers les petites molécules telles que CO, C₂H₄, C₂Ph₂ et H₂. L'interaction Pt→Al est conservée dans l'ensemble de complexes obtenus (**26**, **27**, **28** et **29**), et il est difficile à ce stade de savoir si l'aluminium a joué un rôle lors de ces réactions. (**Schéma 12**).

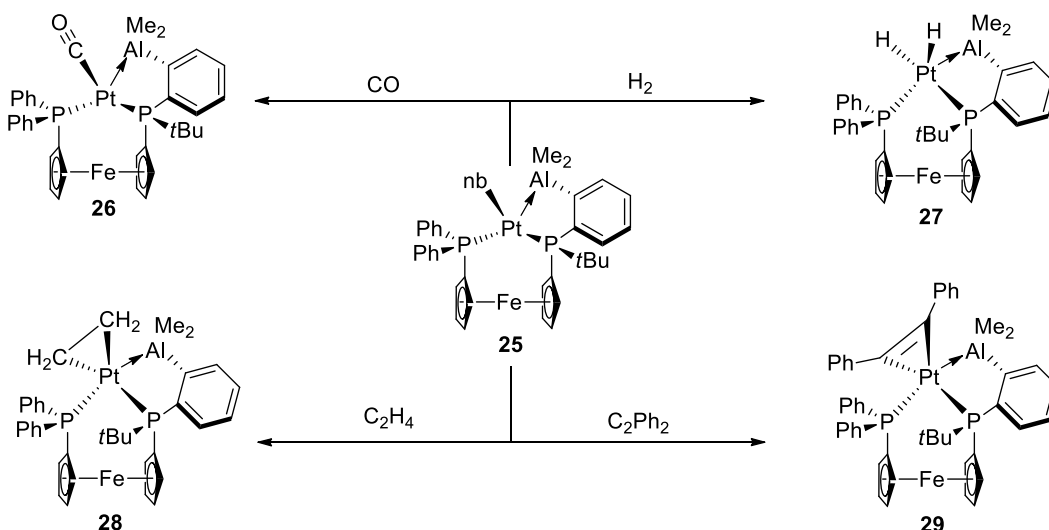
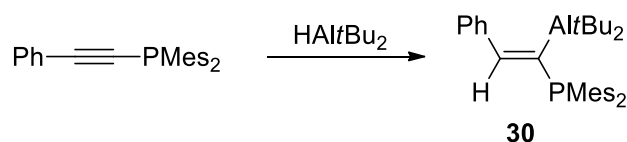


Schéma 12 : Réactivité du complexe **25** avec les petites molécules

B. Un nouveau dérivé ambiphile de type monophosphine-alane.

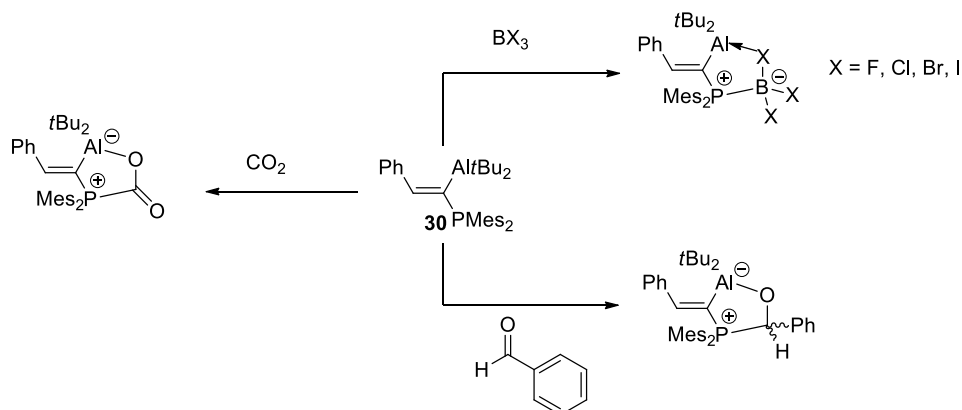
1. Synthèse et réactivité du dérivé **30**

En 2011, Uhl¹⁶ a synthétisé un composé ambiphile de type monophosphine-alane **30** possédant un espaceur Csp² [C=C(Ph)H]. Ce composé est issu de la réaction d'hydroalumination d'une alcynylphosphine par le di(tert-butyl)aluminium (**Schéma 13**).

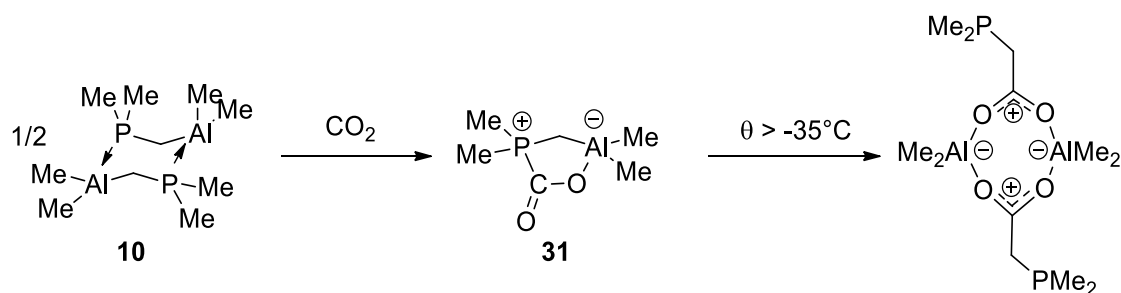
Schéma 13 : Synthèse du dérivé ambiphile **30**

Une simple hydroalumination conduit généralement à la formation du produit de configuration Z. Or lors de la synthèse de **30**, la configuration de la double liaison C=C est E. Ceci est dû à la présence de groupements mésityle sur la phosphine et par l'utilisation d'alanes encombrés. Cette position géminale de l'acide et de la base de Lewis pourrait conduire à la formation d'une interaction intramoléculaire P→Al, et donc d'une « paire de Lewis ». Cette interaction serait instable de par la formation d'un cycle à 3 chaînons tendu. Une étude structurale de **30** n'a montré aucune interaction entre l'acide et la base de Lewis, il s'agit donc d'une « paire de Lewis frustrée ». **30** est sous forme d'un monomère en solution, contrairement au **10** possédant la même topologie mais se présentant sous la forme de dimère. La présence de ces groupements encombrants est aussi la cause de ces propriétés.

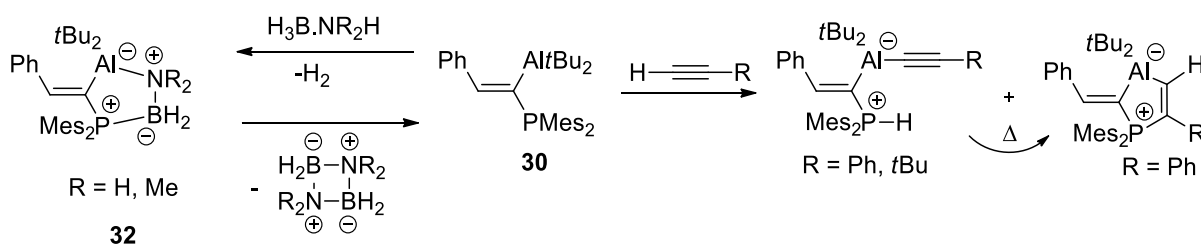
Cette « paire de Lewis frustrée » s'est montrée très réactive vis-à-vis de petites molécules. En effet elle est capable de fixer le CO₂¹⁶, les halogénures de bore¹⁷ et le benzaldéhyde¹⁸ (Schéma 14).

Schéma 14 : Réactivité de **30** avec CO₂, BX₃ (X = F, Cl, Br, I) et le benzaldéhyde.

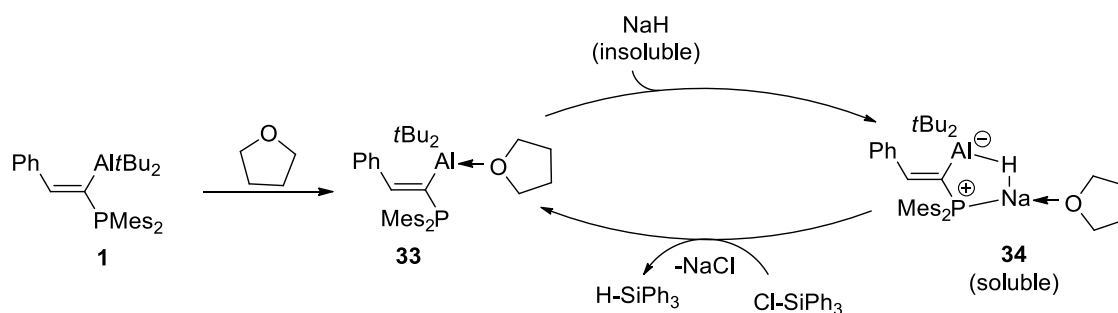
L'activation de CO₂ avait aussi été observée en utilisant le ligand **10**. Il y a alors formation de l'adduit **31** qui évolue dans le temps pour former un composé dans lequel une liaison C=O s'est insérée dans la liaison Al-C_{espaceur}.

Schéma 15 : Réaction de **10** avec CO_2 .

Le dérivé **30** est aussi capable d'activer des liaisons C-H de type alcyne terminal¹⁹. Suivant les groupements R sur l'alcyne, des produits issus de l'hydrophosphination de l'alcyne peuvent être obtenus en chauffant. **30** est aussi capable de réaliser la déshydrogénation des amine-boranes de type $\text{H}_3\text{B.NR}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{H}$ ou Me)²⁰, qui est catalytique quand $\text{R} = \text{CH}_3$. Cette réaction induit la formation d'un adduit $\text{H}_2\text{B-NR}_2$, **32**. La libération du cyclodiborazane permet la régénération du dérivé **30**. Même si l'activité catalytique du système reste faible ($\text{TON} = 198$, 90°C , 44h), il s'agit du premier exemple mettant en jeu un « paire de Lewis frutrées ».

Schéma 16 : Catalyse de la formation du cyclodiborazane et activation de liaison C-H d'alcyne terminal par le dérivé **30**.

Ce dérivé **30** peut aussi servir de catalyseur de transfert de phase pour la réduction d'un chlorosilane en hydrosilane par l'hydruure de sodium²¹ (**Schéma 17**). Les hydrures dérivés des métaux alcalins ne sont pas solubles dans le THF. En revanche, la formation de l'adduit **34**, issu de la réaction entre l'adduit **33** et NaH permet de rendre cet hydruure soluble. Il faut noter que la présence de l'adduit THF n'empêche pas la réactivité, malgré le fait que cet adduit soit stable même sous vide poussé.

Schéma 17 : Catalyse par transfert de phase avec **30** via l'adduit **34**

Cette phosphine-alane s'est montrée assez robuste. La rupture de la liaison Al-Cespaceur a uniquement été observée lorsque **30** a été mis en présence de benzamide¹⁸ (Schéma 18). Lors de cette réaction, il y a formation de l'alcénylphosphine **35** mais aussi d'un dimère où les atomes d'aluminium sont reliés par deux molécules de benzamidate **36**.

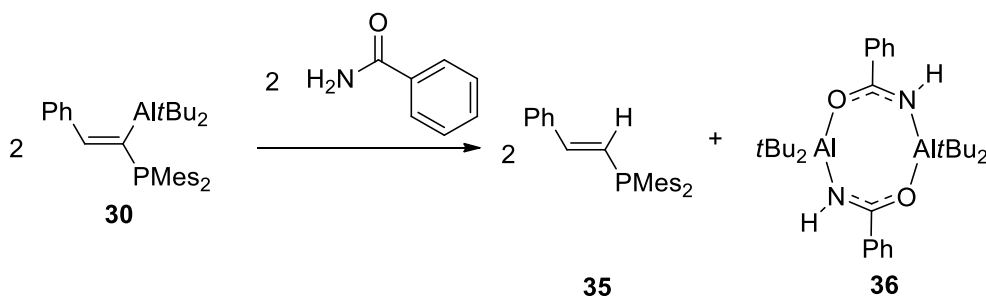


Schéma 18 : Rupture de la liaison Al-Cespaceur par le benzamide

L'utilisation de ce nouveau dérivé ambiphile comme ligand n'avait alors jamais été étudiée. Ce composé **30**, mêlant la robustesse des ligands type **19/22** et le même positionnement des sites acide et base de Lewis du **10**, utilisé par Fontaine et Zargarian, mérite d'être étudiée en coordination. La réactivité des complexes correspondants sera un enjeu majeur au même titre que le rôle de l'acide de Lewis dans la sphère de coordination du centre métallique. De plus l'aluminium étant plus acide que le bore, de nouvelles réactivités peuvent être envisagées. Cette étude a été menée en collaboration avec le groupe du Prof. Uhl, de l'université de Münster, qui a synthétisé le ligand monophosphine-alane, **30**, et le groupe du Dr. Slootweg, de l'université d'Amsterdam, qui a réalisé les calculs DFT. Les travaux de synthèse et de réactivité des complexes possédant le ligand **30** ont été démarrés dans le laboratoire à la fin de la thèse de Marc Devillard.

2. Synthèse de complexe possédant le ligand **30**

En 2014, notre groupe a décrit le comportement de ce dérivé comme ligand vis-à-vis de plusieurs métaux²². Il a d'abord été coordonné sur des fragments métalliques d⁸ possédant des co-

ligands X. Pour ce faire, des précurseurs dimériques possédant un pont chloré, tels $[\text{Rh}(\text{nbd})(\mu\text{-Cl})]_2$ et $[\text{Pd}(\text{allyl})(\mu\text{-Cl})]_2$, ont été utilisés (**Schéma 19**).

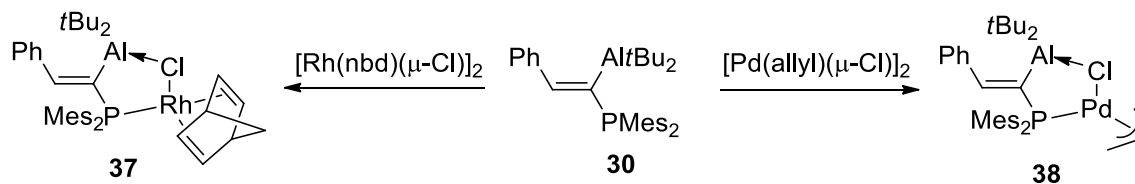


Schéma 19 : Formation des complexes de **37** et de **38**

Dans les deux cas, des complexes monomériques où le centre métallique adopte une géométrie de type plan carré ont été obtenus. Dans ces complexes, le ligand **30** est pontant sur la liaison M-Cl, via une coordination $\text{P} \rightarrow \text{M}-\text{Cl} \rightarrow \text{Al}$. Lors de l'étude structurale, il a été observé que l'aluminium est pyramidalisé ($\Sigma(\text{CAIC}) \approx 351^\circ$) et que la distance Al-Cl est relativement courte [2.313(1) Å pour **37** et 3.328(1) Å pour **38**], indiquant une interaction forte $\text{Al} \leftarrow \text{Cl}$ malgré un encombrement important autour de l'aluminium. Cette interaction est plus forte que dans les complexes possédant un ligand phosphine-borane **39** et **40**. En effet, pour les complexes **37** et **38** la distance Al-Cl est environ égale à la somme des rayons de covalence, alors que la distance B-Cl est supérieure de 13%-14% pour **39** et **40**.

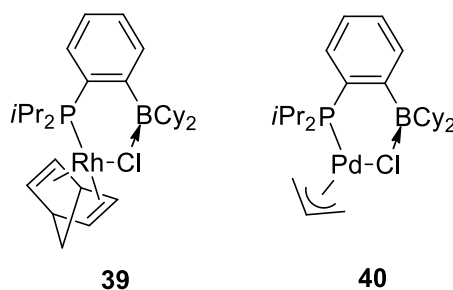


Figure 1 : Structure des complexes **39** et **40**

Ensuite le ligand a été mis à réagir avec des complexes plus riches en électrons possédant un centre métallique d^{10} . Pour ce faire, des précurseurs d'Au(I), $\text{AuCl}(\text{THT})$ et $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)^{22}$ ont été utilisés (**Schéma 20**).

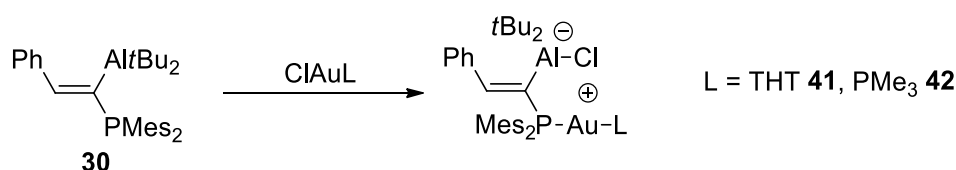


Schéma 20 : Formation des complexes zwitterionique d'Au(I)

L'abstraction du chlore par l'aluminium a été observée conduisant aux complexes zwitterioniques **41** et **42**. Le déplacement du ligand L (PMe₃ ou THT) n'a pas été observé, y compris en présence d'un ligand labile tel que THT. L'obtention d'un or cationique est très intéressante car dans la plupart des réactions catalysées par l'or, il est l'espèce active. Dans ces catalyses, l'utilisation d'un abstracteur d'halogène, de type sels d'argent, est très fréquente. Ces sels d'argent onéreux, et souvent non-innocents, ne sont donc plus obligatoires en utilisant le ligand **30**. Ce ligand ambiphile joue alors un double rôle. Il permet de stabiliser le complexe d'Au(I) cationique via la base de Lewis, et d'arracher le chlorure via l'acide de Lewis.

La présence d'un ligand labile de type THT dans le complexe **41** offre l'opportunité de coordonner des systèmes insaturés de type alcyne. L'activité catalytique de ce nouveau complexe a été étudiée lors de l'addition d'un nucléophile sur un système insaturé activé tel que la réaction de cycloisomérisation de propargylamides (**Schéma 21**).

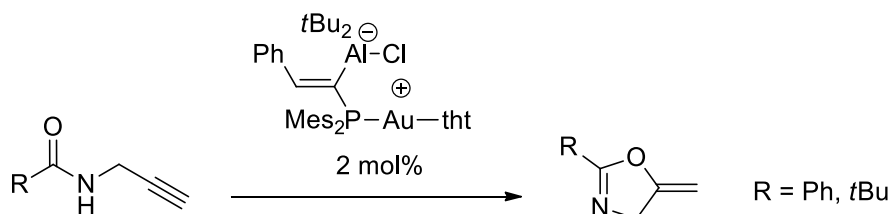


Schéma 21 : Cycloisomérisation de propargylamides catalysée par **41**

En utilisant des conditions de catalyse avec 2 mol% de catalyseur à température ambiante, les alkylidene oxazolines correspondantes ont pu être synthétisés en quelques heures. Quand R = Ph, le produit final a été obtenu avec 79% en 36h, et quand R = tBu, il a été alors obtenu à 99% en 4h. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec le complexe d'or cationique, (Ph₃P)AuNTf₂, synthétisé via l'utilisation du sel d'argent, AgNTf₂.

N'ayant obtenu que des complexes zwitterioniques résultant de l'abstraction de chlorure, l'utilisation de précurseurs d'or ne possédant pas de co-ligand de ce type a été envisagée. Ainsi la coordination de **30** a été étudiée vis-à-vis d'Au(THT)(C₆F₅) **43** et de [Au(CCPh)]_n **44** (**Schéma 22**)²³.

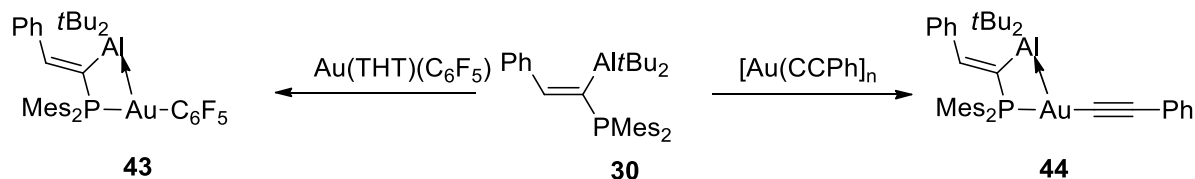


Schéma 22 : Synthèse des complexes d'Au(I) neutres **43** et **44**

Dans chaque complexe, l'aluminium joue le rôle de ligand Z, il y a donc une coordination de type $P \rightarrow Au \rightarrow Al$. Cette interaction $Al \leftarrow Au$ est possible malgré une tension de cycle forte. Une étude théorique a montré que les complexes « fermés » sont plus stables que les formes « ouvertes », sans interaction $Al \leftarrow Au$ (9.1 kcal.mol⁻¹ pour **43** et 6.7 kcal.mol⁻¹ pour **44**).

Afin d'évaluer la force de cette interaction, une expérience de compétition a été réalisée basée sur la très grande affinité du ligand **30** vis-à-vis du THF (**Schéma 17**).

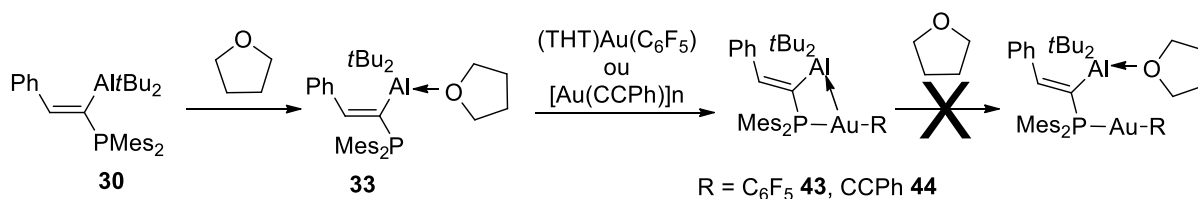


Schéma 23 : Réaction de compétition.

Aucune réaction n'est observée lors de l'addition d'un équivalent de THF sur les complexes **43** et **44**. Mais par contre l'addition des précurseurs d'Au(I) sur l'adduit **33** conduit au déplacement du THF et à la formation du métallacycle à 4 chaînons présentant l'interaction $Au \rightarrow Al$. Ceci montre bien que l'interaction $Al \leftarrow Au$ est forte.

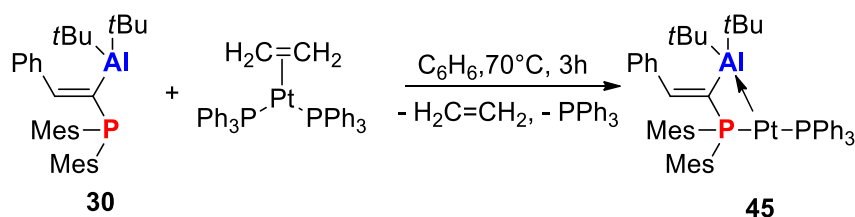
Les groupements organiques C₆F₅ (pauvre en électrons) et CCPH (riche en électrons) ont été choisis afin de déterminer l'influence des co-ligands du métal, sur la force de l'interaction $Au \rightarrow Al$. Des analyses NBO ont été réalisées afin de déterminer la force de l'interaction $Al \leftarrow Au$ au sein des complexes **43** et **44**. Ces analyses ont montré que cette force est dépendante des substituants. En effet dans le complexe **43**, possédant un ligand pauvre en électrons, l'énergie associée à la force de l'interaction $Au \rightarrow Al$ est de 20.7 kcal.mol⁻¹, alors que dans le complexe **44**, elle est de 29.8 kcal.mol⁻¹.

Afin d'étudier la réactivité de ce ligand avec d'autres complexes métalliques de configuration d¹⁰, des précurseurs de Pt(0) ont été utilisés. Pt(0) étant isoélectronique d'Au(I), des complexes possédant une interaction $Pt \rightarrow Al$, pourrait alors être obtenus.

C. Les premiers résultats avec le platine

1. Synthèse du complexe²⁴

Il a été observé que lorsque le ligand **30** est mélangé avec un équivalent de complexe [Pt(PPh₃)₂(=)] dans du benzène puis chauffé à 70°C pendant 3h, il y a formation d'un complexe **45** de Pt(0) dans lequel l'aluminium agit comme un ligand Z (**Schéma 24**).

Schéma 24 : Synthèse du complexe **45**

L'analyse RMN ^{31}P de **45** montre la formation d'un système AB ($\delta = 9.8$ ppm ; $\delta = 46.3$ ppm) avec une constante de couplage ($^2J_{\text{PP}} = 344$ Hz) caractéristique de la présence de deux fragments phosphorés coordonnés au platine en position *trans* l'un de l'autre. Chaque signal du système AB présente des satellites qui correspondent au couplage direct avec le ^{195}Pt ($\delta = 9.8$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 3243.9$ Hz ; $\delta = 46.3$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 3323.0$ Hz). Des valeurs de constantes de couplage $^1J_{\text{PPt}}$ du même ordre ont été décrites par Braunschweig²⁵ pour le complexe $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}(\text{AlCl}_3)]$ ($^1J_{\text{PPt}} = 3032$ Hz). Une analyse RMN ^{31}P couplée protons permet d'associer chaque déplacement chimique à la phosphine correspondante, grâce au couplage important du phosphore de **30** avec le proton vinylique ($J_{\text{PH}} = 48$ Hz). On remarque ainsi que la phosphine la plus blindée (i.e. $\delta = 9.8$ ppm) correspond à celle du ligand **30**. Le complexe est purifié par extraction au pentane et précipitation dans une solution concentrée de pentane. L'analyse RMN ^1H a permis d'identifier sans ambiguïté le proton oléfinique, il est déplacé vers les champs faibles comparativement au ligand libre (**45** : $\delta = 7.58$ ppm ; **30** : $\delta = 7.37$ ppm) avec une constante de couplage J_{HP} forte ($^3J_{\text{HP}} = 48.1$ Hz). Ceci est indicatif d'une pyramidalisation de la phosphine et de l'aluminium lors de la coordination de **30** sur le platine, et suggère la présence d'une interaction pontante $\text{P} \rightarrow \text{Pt} \rightarrow \text{Al}$ dans **45**. Le même effet a été observé dans le cas des complexes d'or neutres²³, où le proton oléfinique possédait une forte constante de couplage ($^3J_{\text{HP}} = 43.4$ Hz pour **43**)

Des monocristaux de **45** ont pu être obtenus dans une solution saturée de pentane à température ambiante (**Figure 2**).

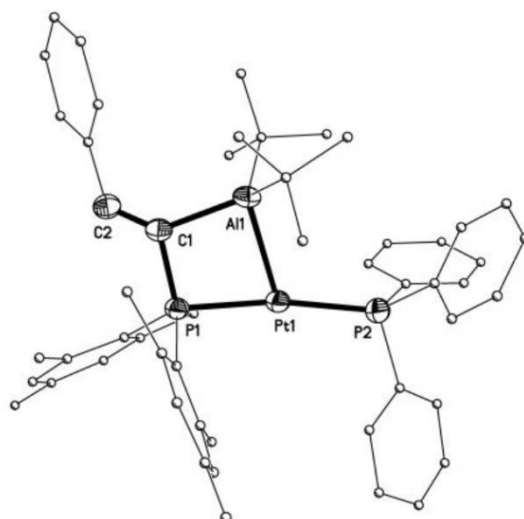


Figure 2 : Structure de **45** obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50% de probabilité de présence)

L'analyse par DRX montre que l'aluminium est positionné au-dessus du centre métallique avec une distance entre le platine et l'aluminium [$d = 2.561(1) \text{ \AA}$] égale à la somme de leurs rayons covalents [$\Sigma = 2.57 \text{ \AA}$]²⁶. De plus le fragment alane est très pyramidalisé ($\Sigma_{\alpha}(\text{C-Al-C}) = 346.6^\circ$) ce qui confirme la présence d'une forte interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$. Cette forte interaction existe malgré la présence du cycle à 4 chaînons PCPtAl très tendu. Des calculs DFT ont permis d'étudier la nature de l'interaction ainsi que sa force. Les complexes **45** et **46** ont été optimisés. Le complexe **45** est plus stable de $18.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($\Delta H = 20.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 25). De plus une analyse NBO a permis de confirmer la présence d'une interaction donneur/accepteur $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$ entre une orbitale pleine du $\text{Pt}(5d)$ et une orbitale vide de l' $\text{Al}(3p)$.

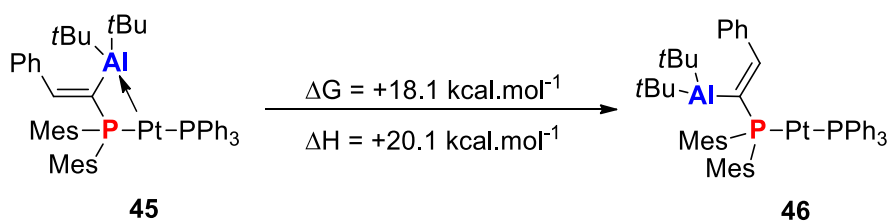


Schéma 25 : Structures calculées de **45** et **46**

Cette forte interaction peut s'expliquer par la forte basicité et acidité respectivement du platine et de l'aluminium. La force de cette interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$ présent dans le complexe **45** a été comparée avec celle présente dans des complexes possédant plus ou moins les mêmes caractéristiques:

- Dans le complexe $[(PCy_3)_2Pt \rightarrow (AlCl_3)]$ préparé par le groupe de Braunschweig²⁵, l'interaction $Pt \rightarrow Al$ est encore plus importante ($d = 2.386(1) \text{ \AA}$, soit inférieure de 7%) $\Sigma_\alpha(C-Al-C) = 317.7^\circ$). Ceci est dû à une plus forte acidité du trichloroalane et à un encombrement moins important autour de l'aluminium, mais également à la formation d'un adduit acyclique.
- Dans le complexe **49** (**Figure 3**) décrit par le groupe de Figueroa²⁷ montrant une interaction $Pt \rightarrow B$, la distance métal/acide de Lewis est supérieure de 5% à la somme des rayons covalents des deux atomes, ceci peut-être dû à une plus faible acidité de l'atome de bore. Cette différence de basicité a été étudiée par Frenking²⁸. Il a conclu que pour un même groupement donneur, l'énergie de dissociation des complexes X_3Al -donneur ($X = Cl, C_6H_5, C_6H_4F, C_6F_5$) est supérieure à celle des complexes X_3B -donneur ($X = Cl, C_6H_5, C_6H_4F, C_6F_5$).
- Dans les complexes **43** et **44** décrits précédemment, une distance $Au-Al$ plus longue que dans **45** est observée, ce qui signifie une plus faible interaction métal→aluminium, due à une basicité plus importante du $Pt(0)$ par rapport à $Au(I)$. En effet, Shriver²⁹, en 1970, puis Angelici³⁰, en 1995, ont démontré, après avoir étudié différents complexes de Fe, Os, Cr, W, Mo, Re, Ru et d'Ir, que plus le degré d'oxydation est bas, plus le métal est basique.

Très peu de choses sont connues sur la réactivité de complexe possédant une interaction $Pt \rightarrow Al$, présent dans un cycle tendu à 4 chaînons. Cette interaction offre l'opportunité d'étudier la réactivité de ce complexe **45** vis-à-vis des petites molécules. Dans les complexes d'Emslie **25** (**Schéma 12**), le rôle de l'acide de Lewis dans la réactivité n'a pas pu être déterminé. Il a donc été accordé une grande importance à identifier s'il existait une coopération métal/acide de Lewis lors de la réactivité de ce complexe.

2. Activation de H_2 .

L'activation du dihydrogène a déjà été étudiée avec des complexes possédant une interaction métal→acide de Lewis mais uniquement avec le bore comme site acide de Lewis, comme dans les complexes **47** et **48** de Peters³¹⁻³³ (**Figure 3**), **49** de Figueroa²⁷ (**Figure 3**) ou encore le complexe **50** d'Emslie³⁴ (**Figure 3**). Le complexe **25** d'Emslie¹⁵ quant à lui active H_2 mais sans aucune intervention avérée de l'aluminium. La réaction de **45** avec H_2 a été étudiée dans notre laboratoire.

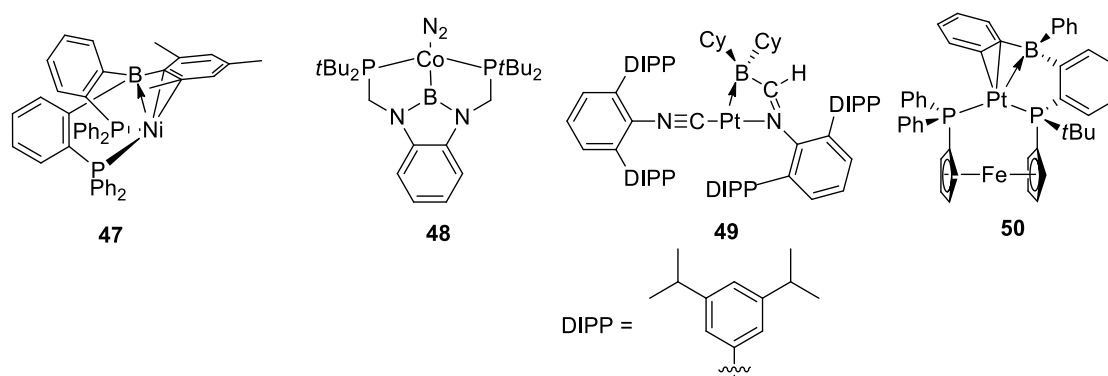


Figure 3 : Structures des complexes de Peters (**47** et **48**), de Figueroa (**49**) et d'Emslie (**50**).

Lorsque **45** est chauffé à 80°C sous une pression de H₂ (3 bars) pendant 10h, il se forme un nouveau complexe **51** (Schéma 26). Le produit d'addition oxydante est obtenu et l'un des hydrures est pontant entre l'aluminium et le platine. En RMN ³¹P, ce composé résonne sous la forme d'un système AB ($\delta = -17.3$ ppm, $\delta = 28.4$ ppm) avec une grande constante de couplage ($^2J_{PP} = 363.8$ Hz) caractéristique de la présence de deux fragments phosphorés liés au platine en position *trans* l'un de l'autre. Des satellites dus au couplage direct entre les phosphines et ¹⁹⁵Pt ($\delta = -17.3$ ppm, $^1J_{PPt} = 2717.4$ Hz ; $\delta = 28.4$ ppm, $^1J_{PPt} = 2662.3$ Hz) sont observés. La diminution des J_{PPt} est en accord avec le changement de degré d'oxydation du métal (**45** [Pt(0)] : $^1J_{PPt} = 3243.9/3323.0$ Hz ; **51** [Pt(II)] : $^1J_{PPt} = 2717.4/2662.3$ Hz). Une analyse RMN ³¹P couplée au proton a permis d'attribuer à **1** le signal le plus blindé.

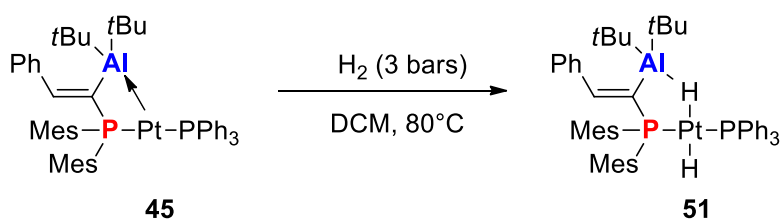


Schéma 26 : Réaction de formation de **51**

La RMN ¹H montre que le proton oléfinique possède le même déplacement chimique que celui du ligand **30**, ce qui pourrait indiquer un aluminium peu pyramidalisé (**51**, $\delta = 7.36$ ppm ; **30**, $\delta = 7.37$ ppm). Deux signaux dans la zone des hydrures ($\delta = -8.64$ ppm, $\delta = -3.54$ ppm) possédant une forte constante de couplage J_{HH} ($^2J_{HH} = 20.2$ Hz) indicative d'une coordination dissymétrique des hydrures en *trans* du platine, sont observés. Ceci est dû à l'interaction d'un hydruure avec l'aluminium formant ainsi un cycle à 5 chaînons. La même interaction a été observée dans les complexes **47** et **49** (Figure 3). Cet hydruure pontant est caractérisé par un déplacement à champ faible ($\delta = -3.54$ ppm, $\Delta\delta$

= + 5.1 ppm) et sa constante de couplage J_{HPt} est plus faible que celle de l'hydruure non pontant ($\delta = -8.64$ ppm, $^1J_{\text{HPt}} = 1023.3$ Hz ; $\delta = -3.54$ ppm, $^1J_{\text{HPt}} = 691.3$ Hz). Ceci est cohérent avec l'affaiblissement de la liaison Pt-H par interaction avec l'aluminium. Une analyse RMN ^1H avec découplage sélectif des phosphores a permis de déterminer les J_{HP} relatives à PMes_2 et PPh_3 ($\delta = -8.64$ ppm, $^2J_{\text{HPMes}_2} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{HPPh}_3} = 20.4$ Hz ; $\delta = -3.54$ ppm, $^2J_{\text{HPMes}_2} = 6.3$ Hz, $^2J_{\text{HPPh}_3} = 11.2$ Hz). Les fortes constantes $^2J_{\text{HH}}$ et $^2J_{\text{PP}}$, indicatives de phosphores et d'hydruures liés au centre métallique en position *trans* deux par deux, ainsi que les faibles constantes $^2J_{\text{HP}}$, indicatives d'hydruures en *cis* des phosphores, ne laissent aucun doute sur la structure de **51**.

Des calculs DFT ont été menés afin de comprendre un peu plus le mécanisme et donc le rôle de l'acide de Lewis dans cette réaction (**Figure 4**).

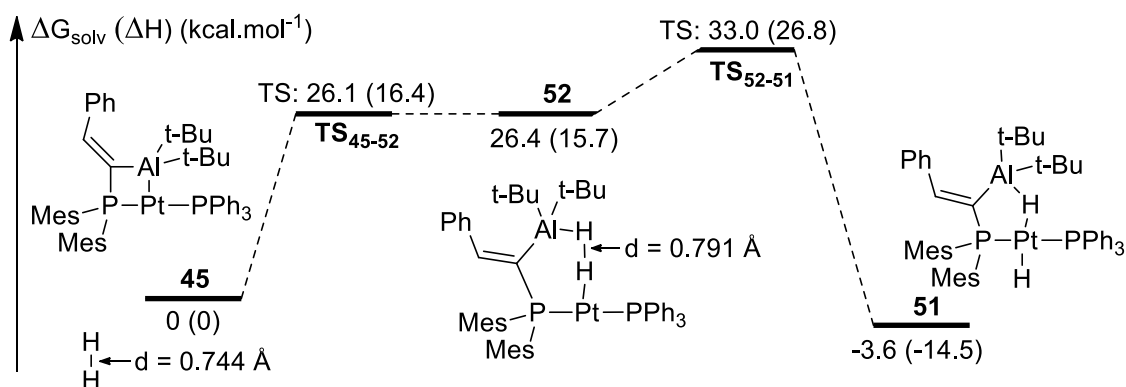


Figure 4 : Mécanisme de l'activation de H_2 par **45** assisté par l'aluminium à 353K.

La première étape est le piégeage de H_2 par **45** via une insertion dans la liaison Pt→Al formant ainsi l'intermédiaire **52** ($\Delta G^{353} = 26.4$ kcal.mol $^{-1}$, $\Delta H^{353} = 15.7$ kcal.mol $^{-1}$), dans lequel H_2 est coordonné par une extrémité au platine et par le côté à l'aluminium (**Figure 5**). L'intermédiaire **52** est formé via un état de transition tardif **TS**₄₅₋₅₂ ($\Delta G^{353} = 26.1$ kcal.mol $^{-1}$, $\Delta H^{353} = 16.4$ kcal.mol $^{-1}$) qui montre clairement la coopérativité Pt/Al sur l'activation de H_2 (**Figure 5**). Durant la première étape, la distance H-H est légèrement allongée, allant de 0.744 Å dans la forme libre, à 0.757 Å dans **TS**₄₅₋₅₂ et à 0.791 Å dans l'intermédiaire **52**. Ceci a pour cause, dans une seconde étape, la rupture de la liaison H-H et donc la transformation de **52** en produit final **51** ($\Delta \Delta G^{353} = -30.0$ kcal.mol $^{-1}$, $\Delta \Delta H^{353} = -30.2$ kcal.mol $^{-1}$) via le **TS**₅₂₋₅₁ ($\Delta \Delta G^{353} = 6.6$ kcal.mol $^{-1}$, $\Delta \Delta H^{353} = 11.1$ kcal.mol $^{-1}$; H1-H2 : d = 1.635 Å). Durant cette étape, H_2 reste fixé à l'aluminium et se rapproche lentement du centre métallique, pendant que H1 se déplace en position *trans*.

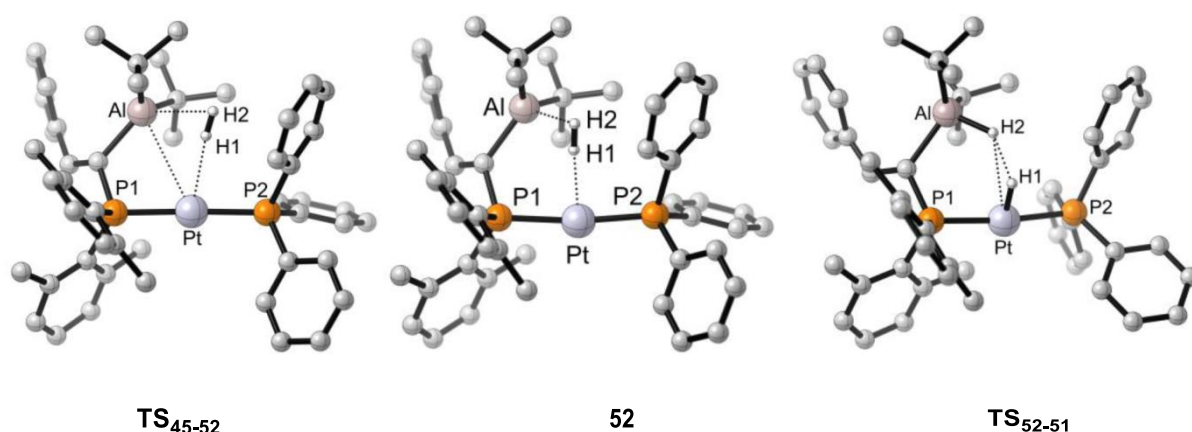


Figure 5 : Structures optimisées de **TS₄₅₋₅₂**, **52** et **TS₅₂₋₅₁**

D'autres calculs ont été menés en ne tenant pas compte de la présence de l'interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$ et donc en considérant le complexe sous sa forme « ouverte ». La première étape est donc l'ouverture du cycle à 4 chaînons et la formation de **46** à partir de **45** (Figure 6). L'intermédiaire **53**, issu de l'addition oxydante *cis* de H_2 sur **46**, a relativement la même énergie que **52** ($\Delta\Delta G = -0.7$ kcal.mol⁻¹, $\Delta\Delta H = -1.4$ kcal.mol⁻¹). L'étape d'isomérisation *cis/trans* (**TS₅₃₋₅₄**, $\Delta\Delta G^\ddagger = 25.7$ kcal.mol⁻¹, $\Delta\Delta H^\ddagger = 29.9$ kcal.mol⁻¹) est la plus haute en énergie. Ce mécanisme est donc très improbable à cause de l'étape d'isomérisation *cis/trans* **TS₅₃₋₅₄** trop haute en énergie.

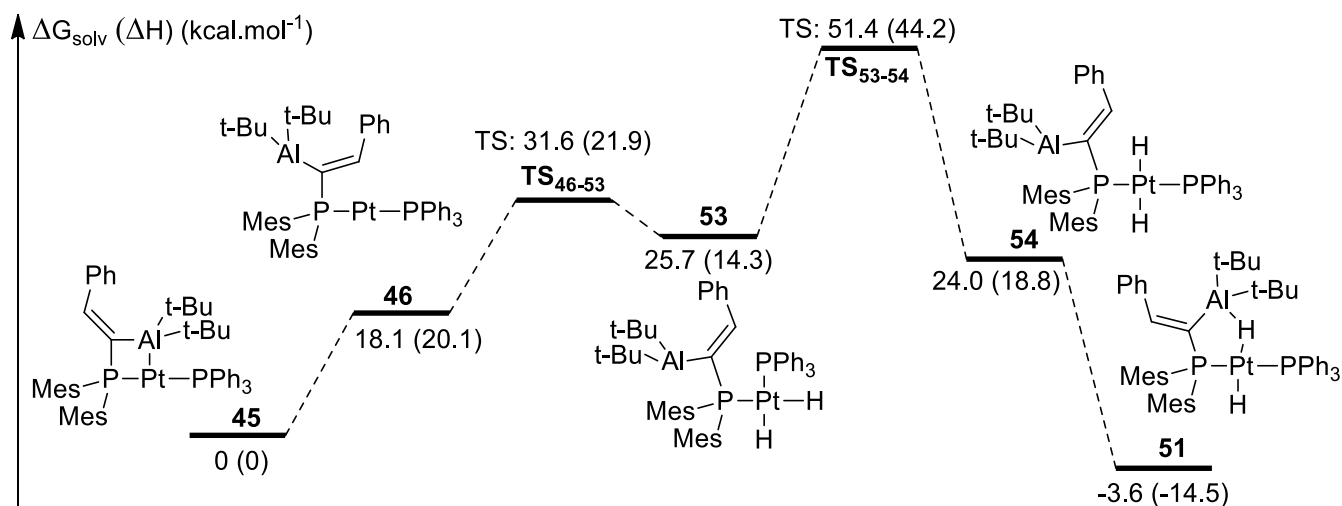


Figure 6 : Mécanisme de l'activation de H_2 par **45** sans assistance de l'aluminium à 353K.

Résultats et discussion

Comme présenté précédemment, lors de sa thèse Marc Devillard a démontré que lorsque le ligand **30** est mis en présence d'un précurseur de Pt(0), il y a formation d'un complexe **45** où l'aluminium agit comme un ligand Z. L'influence de l'acide de Lewis sur la sphère de coordination et donc sur la réactivité du centre métallique a été déterminée en faisant réagir le complexe **45** avec du dihydrogène.

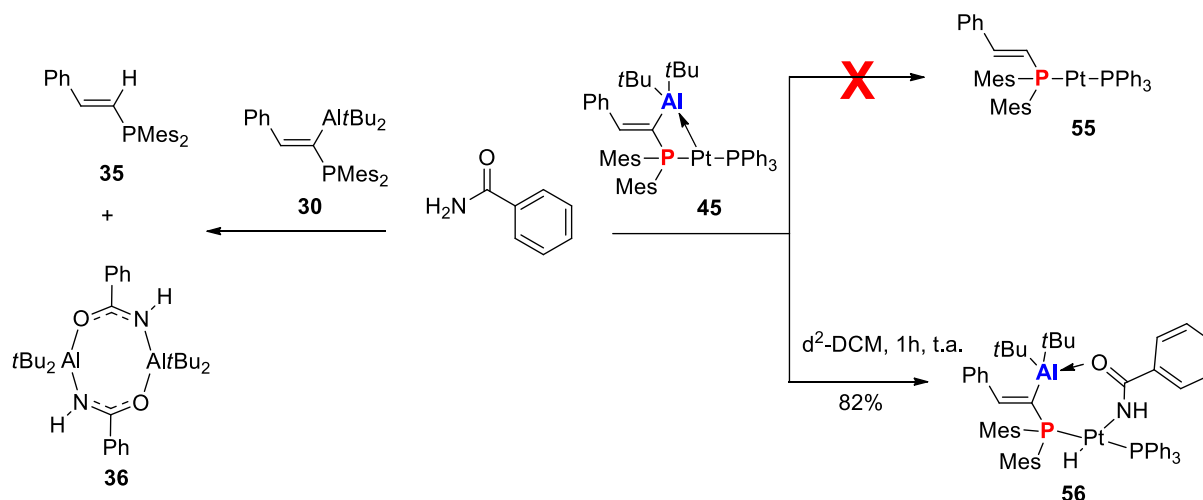
Dans le but d'étendre l'étude de réactivité du complexe **45** et de comprendre un peu plus le rôle de l'aluminium dans la sphère de coordination du platine, mon travail consistait d'abord à étudier sa réactivité vis-à-vis du benzamide, une molécule organique comportant une liaison N-H polaire, par opposition à H₂ comportant une liaison H-H apolaire. La présence de l'interaction Pt→Al pouvant faire penser à celle observée dans les adduits de Lewis, nous allons étudier, dans une seconde partie, la réactivité de ce complexe vis à vis de molécules insaturées telles que CO₂, CS₂ ou des alcènes/alcynes.

A. Réactivité du complexe de platine sur une liaison σ polaire, N-H.

Rappelons que le dérivé **30** réagit avec le benzamide pour conduire à la phényl vinyl phosphine issue de la rupture de la liaison Al-C_{espaceur}. Il nous semblait alors intéressant d'étudier le comportement de **45** en présence du benzamide, afin de savoir si la présence de l'interaction Pt→Al modifie la réactivité initialement observée avec **30**.

La réaction de **45** avec le benzamide (1 équivalent) à température ambiante, dans le DCM, pendant 1h, ne conduit pas à la formation du complexe **55**, issu de la rupture de liaison Al-C_{espaceur}, mais à un tout autre produit **56** (Schéma 27). Ce produit a été isolé par précipitation dans le pentane à -20°C. La RMN ³¹P montre la formation d'un nouveau système AB ($\delta = 12.6$ ppm, $\delta = 26.9$ ppm) possédant une forte constante de couplage ($^2J_{PP} = 385.0$ Hz) correspondant à des phosphores liés au platine en position *trans* l'un de l'autre. De plus les constantes de couplage J_{PPt} sont du même ordre que celles observées pour **51** ($\delta = 12.5$ ppm, $^1J_{PPt} = 2998.9$ Hz ; $\delta = 26.9$ ppm, $^1J_{PPt} = 2889.5$ Hz) indicatives d'un Pt au degré d'oxydation II. La RMN ¹H montre la présence d'un hydrure de platine ($\delta = -16.4$ ppm, $^1J_{HPt} = 965.8$ Hz) possédant des constantes de couplage J_{HP} faibles ($^2J_{HP} = 11.8$ et 17.0 Hz) indicatif d'un arrangement *cis* par rapport aux deux motifs phosphorés. Un signal large ($\delta = 5.8$ ppm) intégrant pour un proton a été attribué au groupement NHCOPh. De plus le proton oléfinique du

ligand **1** est déplacé à champ faible ($\delta = 7.49$ ppm) indiquant une certaine pyramidalisation de l'aluminium.



Des monocristaux jaunes ont été obtenus à partir d'une solution concentrée de **56** dans un mélange DCM/pentane à -20 °C (**Figure 7**).

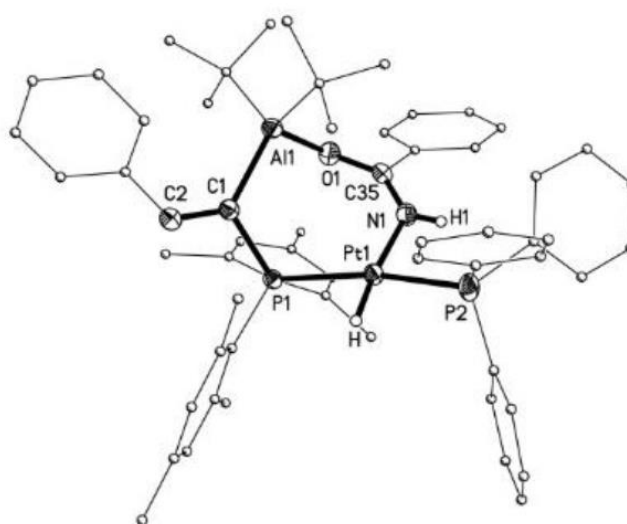


Figure 7 : Structure de **56** obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50% de probabilité de présence)

L'analyse par DRX montre que le benzamide a bien été activé par **45** formant ainsi un complexe dans lequel le platine adopte une géométrie de type plan carré avec les deux phosphines coordonnées au centre métallique en position *trans* l'une de l'autre [P-Pt-P : $167.56(5)^\circ$]. La position

de l'hydruire a été déterminée en utilisant le plan de la différence de Fourier. La distance Pt-H est assez courte [$d = 1.41(4) \text{ \AA}$] en comparaison d'autres complexes possédant une liaison Pt-H ($d \approx 1.604 \text{ \AA}$ en moyenne). Le fragment NHC(O)Ph est pontant entre le platine et l'aluminium à cause de la formation d'une liaison σ entre l'azote et le platine mais aussi à la forte interaction entre l'oxygène et l'aluminium. Cette forte interaction conduit à une faible distance O-Al [$d = 1.826(3) \text{ \AA}$], inférieure de 3% à la somme des rayons de valence ($\Sigma = 1.87 \text{ \AA}$), et à la pyramidalisation de l'aluminium [$\Sigma_{\alpha}(\text{C-Al-C}) = 346.3^\circ$].

Le rôle de l'aluminium dans cette réaction a été déterminé par des réactions tests. Des précurseurs de Pt(0) ont été mis en présence de benzamide. Que ce soit $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ ou $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$, aucune réaction n'a été observée dans les mêmes conditions de formation de **56**. La présence de l'aluminium permet donc l'addition oxydante du benzamide sur un complexe de Pt(0). Deux mécanismes peuvent alors être envisagés (**Schéma 28**) :

- a : Ouverture du cycle à 4-chaîrons, suivie de la coordination de l'oxygène sur l'aluminium. Cette interaction $\text{O} \rightarrow \text{Al}$ exalte l'acidité de l'hydrogène ce qui facilite l'addition oxydante de N-H sur le platine.
- b : Addition oxydante de N-H sur le platine. Cette addition appauvrit le centre métallique et conduit donc à la rupture de l'interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$. L'oxygène peut alors se coordonner à l'aluminium et former une interaction $\text{O} \rightarrow \text{Al}$ stabilisante.

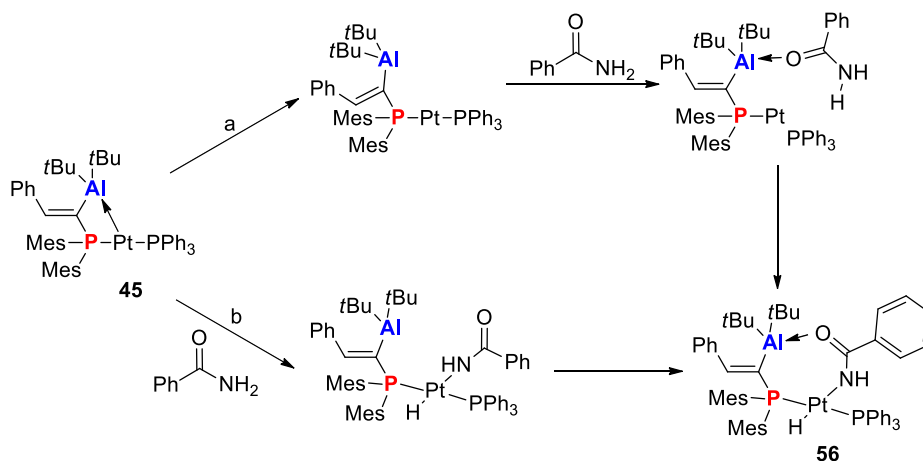


Schéma 28 : Mécanismes possibles pour la formation de **56**

De plus l'addition oxydante de la liaison N-H d'amide sur du platine n'est pas très commune. Un seul exemple a été décrit par Landis³⁵, en utilisant $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CF}_3$ avec des précurseurs de platine de type $\text{Pt}(\text{PET}_3)_2$, $\text{trans-PtH}(\text{CH}_3)(\text{PET}_3)_2$, $\text{cis-PtMe}_2(\text{PET}_3)_2$ et $\text{cis-PtMe}_2(\text{COD})$. L'activation de liaisons polaires EH ($\text{E} = \text{N}, \text{O}$) a aussi été observée par Figueroa avec le complexe **49**. (**Figure 3**) Les

complexes résultants sont alors stabilisés par des interactions $E \rightarrow B$, créant ainsi des métallacycles à 5 chaînons.

Nous avons ensuite étudié la réactivité du complexe **45** comme paire de Lewis avec des petites molécules. Comme nous l'avons vu avec le benzamide, la présence de substrats, possédants des groupements base de Lewis, à tendance à rompre l'interaction $Pt \rightarrow Al$, ce qui montre bien que cette paire de Lewis peut être aussi réactive qu'une « paire de Lewis frustrée ». Cette réactivité similaire peut être expliquée par la tension du cycle à 4 chaînons qui favorise la rupture de l'interaction métal \rightarrow acide de Lewis

B. Fixation de molécules par la paire de Lewis.

1. Réaction avec CO_2

Le ligand **30** est très réactif vis-à-vis du CO_2 . Il forme un adduit dans lequel une liaison $C=O$ est pontante entre la phosphine et l'aluminium (**Schéma 14**). Le CO_2 possède différents modes de coordination sur un centre métallique³⁶ (**Figure 8**). Il peut adopter une coordination η^1 par un oxygène ou par le carbone, ou bien une coordination η^2 par la double liaison $C=O$. Il peut aussi, en présence de deux centres métalliques, se coordonner de façon pontante. En fonction de son mode de coordination, la réactivité du CO_2 est différente.

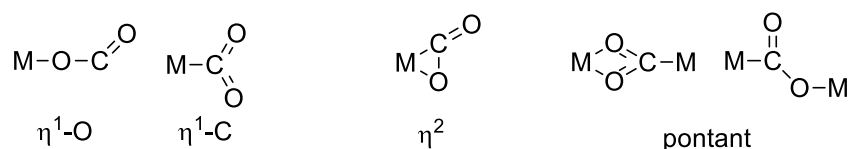


Figure 8 : Différents modes de coordination du CO_2 sur un centre métallique.

Nous avons donc décidé d'étudier la réactivité de **45** avec CO_2 , afin de déterminer si le complexe allait agir comme une « paire de Lewis frustrée », et donc montrer une coopérativité métal/acide de Lewis. Nous avons aussi voulu étudier les conséquences potentielles sur le mode de coordination du CO_2 .

La réaction de **2** en présence de CO_2 est suivie en RMN ^{31}P . Lorsque le complexe **45** est mis en solution dans le DCM et sous 1 bar de CO_2 , la RMN montre la disparition progressive du signal du complexe de départ et la formation d'un nouveau produit **9** à température ambiante (**Schéma 29**). La conversion est complète après une nuit. Aucune décoordination du CO_2 n'est observée sous vide. Par contre si la solution est laissée plus d'une nuit sous atmosphère de CO_2 , il y a décomposition du produit **9** et apparition de nombreux signaux non identifiés en RMN ^{31}P .

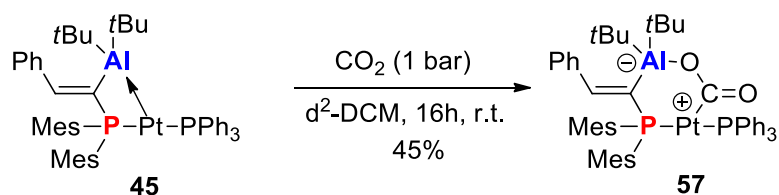


Schéma 29 : Réaction du complexe **45** avec CO_2 et formation du complexe **57**.

L'analyse RMN ^{31}P de **57** montre la formation d'un système AB avec un important effet de toit ($\delta = 28.2$ ppm ; $\delta = 31.9$ ppm) avec une constante de couplage ($^2J_{\text{PP}} = 314$ Hz) qui indique la présence de deux phosphines liées au platine en position *trans* l'une de l'autre. Chaque signal du système AB montre des satellites qui correspondent à un couplage direct entre les phosphines et le ^{195}Pt ($\delta = 28.2$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 3416.9$ Hz ; $\delta = 31.9$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 3427.6$ Hz). Afin de déterminer le mode de coordination adopté par le CO_2 , la même réaction en présence de $^{13}\text{CO}_2$ a été réalisée (Schéma 30).

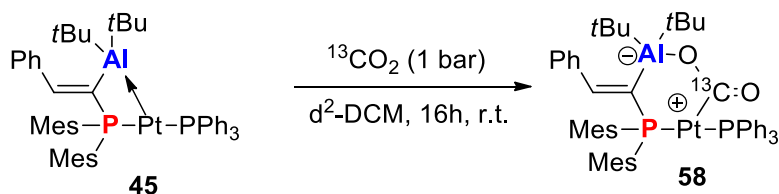


Schéma 30 : Synthèse du complexe **58**

Les deux signaux RMN ^{31}P montrent un faible couplage avec le carbone marqué ($\delta = 28.2$ ppm, $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz ; $\delta = 31.9$ ppm, $^2J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz) correspondant à une position *cis* des phosphores par rapport au carbone. En analysant le complexe **58** en RMN ^{13}C , on remarque l'amplification d'un signal ($\delta = 136.9$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz) possédant un fort couplage avec le centre métallique ($^1J_{\text{CPt}} = 1257.7$ Hz) indicatif d'une connectivité directe entre le platine et l'atome du carbone de CO_2 .

Des monocristaux jaunes ont été obtenus à partir d'une solution concentrée de **57** dans un mélange THF/pentane à -20°C (Figure 9).

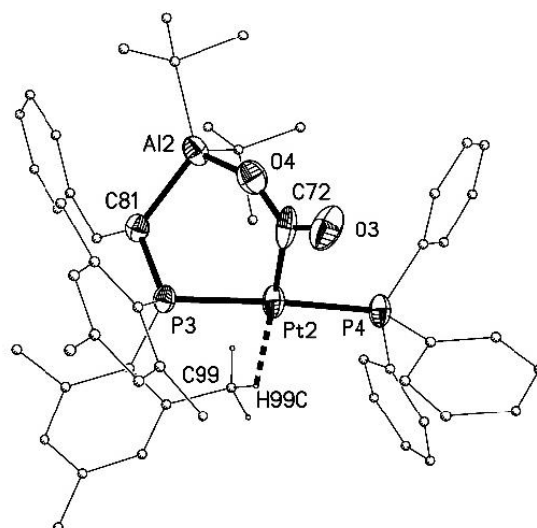


Figure 9 : Structure de **57** obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50% de probabilité de présence)

L'analyse par DRX montre que le CO₂ est inséré dans la liaison Pt-Al formant ainsi un complexe de platine à 14 électrons présentant une géométrie en forme de T. Les deux phosphines sont en position *trans* [P-Pt-P : 176.46(8)°] et le CO₂ est coordonné perpendiculairement à l'axe P-Pt-P [Mes₂P-Pt-C et Ph₃P-Pt-C : 91.0(3) et 92.0(3), respectivement]. Le CO₂ est coudé [O-C-O : 122.9(9)°] et pivote de 52.1° par rapport au plan de coordination du platine. La coordination η^1 du CO₂ sur le platine (Pt-C : d = 1.96(1) Å) ainsi que l'interaction d'un des oxygènes avec l'aluminium [O-Al ; 1.833(7) Å] conduit à la formation d'un métallacycle à 6 chaînons. Le complexe de géométrie T est stabilisé par la présence d'une interaction δ agostique entre le platine et l'un des groupements ortho-CH₃ des fragments mésityles. La distance Pt...C [2.69(1) Å] et l'angle Pt...H-C [121.7°] sont cohérents avec la littérature. En effet, la distance Pt...C d'une liaison agostique de ce type est comprise entre 2.28 Å pour le complexe **59** de Mole³⁷, et 3.17 Å pour le complexe **60** de Casas³⁸ (Figure 10). La distance C-H ayant été fixée afin de pouvoir finaliser la résolution de la structure, la distance Pt...H ne peut pas être discutée.

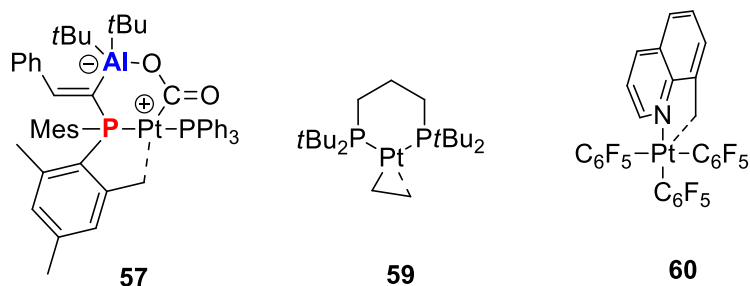


Figure 10 : Structures des complexes **9**, **R** et **S**

La présence de cette interaction agostique a aussi été étudiée en solution par RMN ^1H et ^{13}C à basse température. Lorsque la RMN est réalisée à -90°C , tous les signaux des CH_3 (*o*-Mes, *p*-Mes ou *t*Bu) deviennent inéquivalents alors qu'ils étaient équivalents à 25°C . A 25°C , les $\text{CH}_{3\text{tBu}}$ ont un déplacement unique en RMN ^1H à 0.79 ppm intégrant pour 18H, alors qu'à -90°C , ils présentent deux signaux distincts à 0.23 et 0.90 ppm intégrant chacun pour 9H et 9H. Les $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$ se présentent sous la forme d'un singulet intégrant pour 12H à 2.32 ppm à 25°C en RMN ^1H , alors qu'à -90°C , ils se présentent sous la forme de quatre singulets intégrant pour 3H chacun à 1.72 ppm, 1.74 ppm, 2.74 ppm et 2.76 ppm. Concernant les $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$, ils se présentent sous la forme d'un singulet, en RMN ^1H , intégrant pour 6H à 2.27 ppm, à 25°C , et sous la forme de deux singulets intégrant pour 3H à 2.17 ppm et 2.24 ppm, à -90°C . La non-équivalence des CH_3 est aussi observée en RMN ^{13}C montrant ainsi que le système est figé à -90°C . Un pic correspondant à un $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$ est plus blindé que les autres, que ce soit en RMN ^1H (1.72 ppm) ou ^{13}C (15.8 ppm) à -90°C (**Figure 11**, **Figure 12** et **Figure 13**). Ce blindage est encore plus marqué à -100°C , où le signal devient large. Une analyse HSQC a permis de déterminer clairement que le $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$ ayant un déplacement en RMN ^1H à 1.72 ppm correspondant bien au $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$ ayant un déplacement en RMN ^{13}C à 15.8 ppm. Il s'agit donc bien d'un $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$ qui intervient dans cette interaction. Cette observation est cohérente avec ce qui a été observé pour les autres complexes tri-coordonnés de Pt(II) possédant une interaction agostique. Dans le cas du complexe **T** de Mole³⁷, il y a un blindage de 0.8 ppm (25°C) à -2.6 ppm (-108°C) pour le proton de la liaison agostique. Concernant le carbone de cette liaison, il se déplace de 15.2 ppm (25°C) à 8.2 ppm (-90°C).

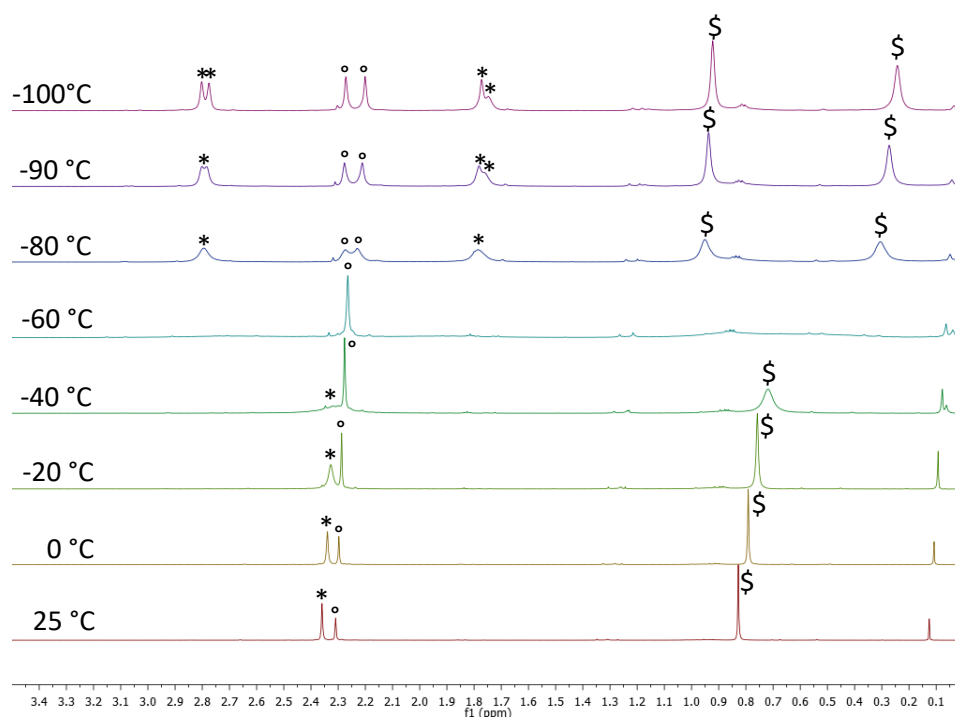


Figure 11 : Evolution du spectre RMN ^1H de **57** (500 MHz) entre 25°C et -100 °C.

* : $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$; ° : $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$; \$: $\text{CH}_{3\text{tBu}}$.

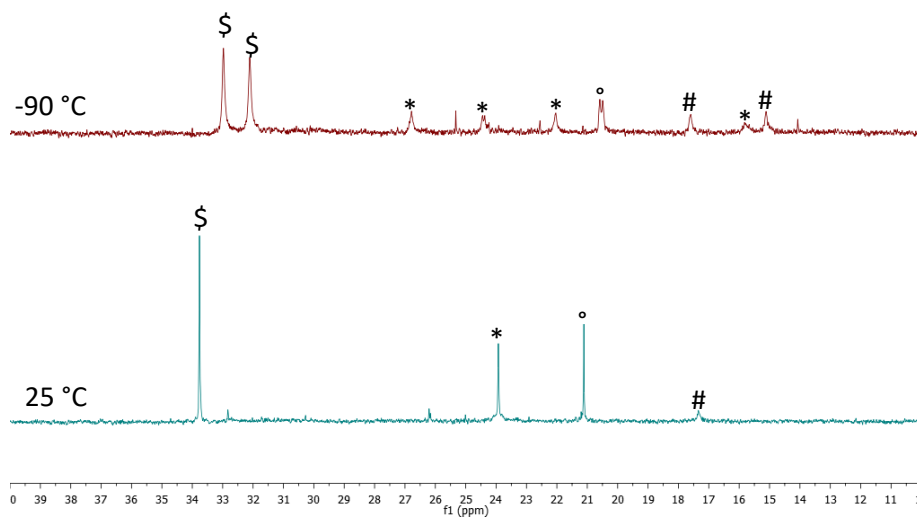


Figure 12 : Evolution du spectre RMN $^{13}\text{C} \{^{31}\text{P} ; ^1\text{H}\}$ de **57** (126 MHz) entre 25 °C et -90 °C.

* : $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$; ° : $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$; \$: $\text{CH}_{3\text{tBu}}$; # : AltBu_2 .

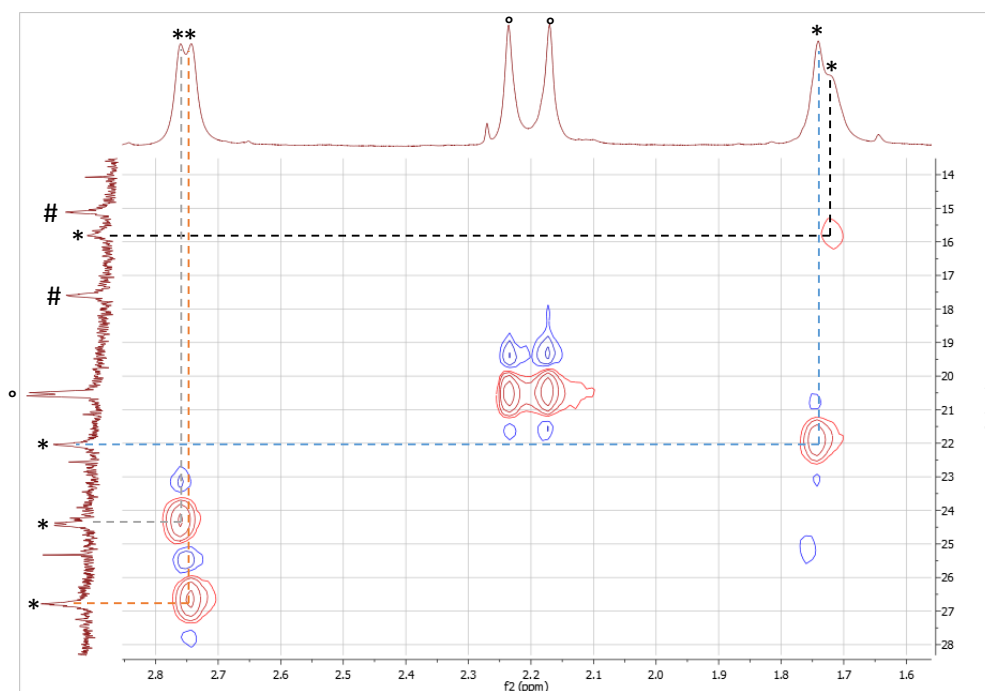


Figure 13 : Spectre HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^{31}\text{P} ; ^1\text{H}\}$ de **57** (500 MHz/126 MHz) à -90°C .

* : $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$; ° : $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$; # : AltBu_2 .

Une étude DFT a été réalisée sur la réaction de **45** avec le CO_2 . La présence de trois minima sur la surface d'énergie potentielle a été observée. Le minima global correspond à **57**, dont la structure calculée possède les mêmes caractéristiques que celles déterminées par DRX. La réaction de formation du complexe **57** est exergonique de $5.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Le second minima est un complexe de géométrie T ne possédant pas d'interaction agostique entre le platine et l'un des $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$, **61**, qui est moins stable que **57** de $5.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($\Delta H = 1.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le complexe **61** présente un angle P-Pt-P plus coudé (164.2° contre 178.1° pour **57**) ainsi qu'une coordination plane du CO_2 par rapport au plan P-Pt-P (15.8° contre 52.1° pour **57**). Une espèce **62**, dans laquelle le CO_2 est η^2 -coordonné et où les phosphines sont en position *cis* est le troisième minima localisé sur la surface d'énergie potentielle. Cet isomère est le moins stable ($\Delta G = 12.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H = 6.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Figure 14).

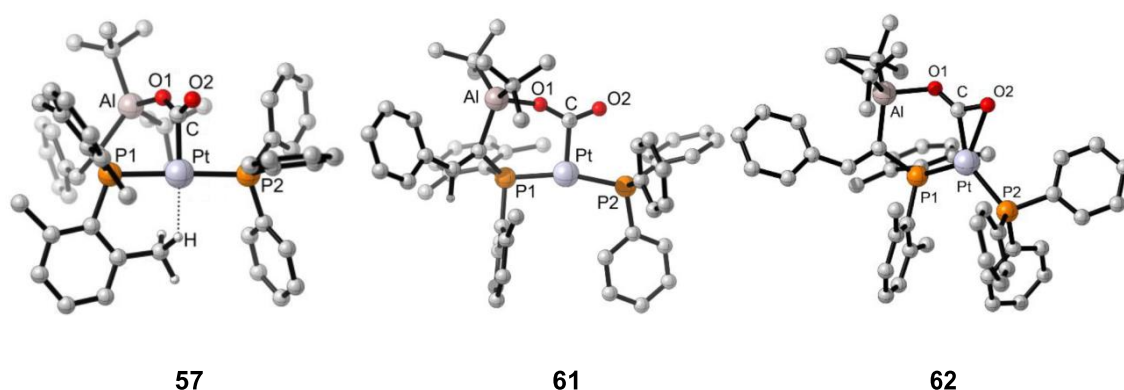


Figure 14 : Structures optimisées de **57**, **61** et **62**

Le CO_2 possède trois modes de coordination³⁹. Soit il se coordonne par le carbone, qui agit comme un acide de Lewis, et donc nécessite des métaux riches en électrons. Soit il y a coordination par la double liaison $\text{C}=\text{O}$, qui agit comme un complexe π , ce qui nécessite des métaux possédant des orbitales adaptées. Soit il se coordonne par l'oxygène, qui agit comme une base de Lewis, sur des métaux pauvres en électrons. Le mode de coordination le plus répandu est quand le CO_2 est η^2 -coordonné par la liaison $\text{C}=\text{O}$. Ceci est très fréquent avec les métaux du groupe 10 tel que le nickel⁴⁰⁻⁴³ et le palladium⁴⁴ (**Figure 15**).

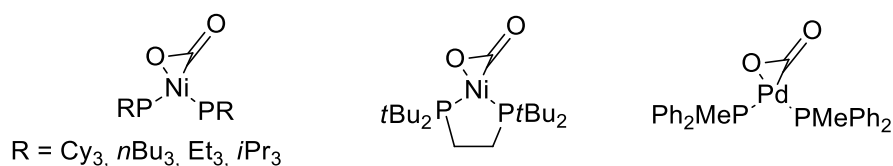


Figure 15 : Structures des complexes de nickel de palladium possédant un CO_2 η^2 -coordonné.

Le CO_2 η^1 -coordonné est assez rare dans la littérature. Les complexes **63** de rhodium développés par le groupe d'Aresta⁴⁵ ainsi que le complexe **64** d'iridium présenté par le groupe d'Herskovitz⁴⁶ furent parmi les premiers complexes où le CO_2 est décrit comme η^1 -coordonné (**Figure 16**). Ce mode de coordination a été déterminé par analyses IR des complexes avec CO_2 et $^{13}\text{CO}_2$. Les premières structures DRX furent présentées par le groupe de Kinney et par le groupe de Tanaka avec des complexes de rhodium⁴⁷ **65** et ruthénium⁴⁸ **66** respectivement (**Figure 17**).

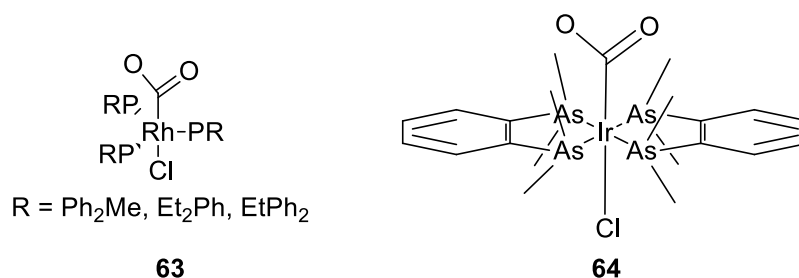


Figure 16 : Structures des complexes d'Aresta (**63**) et d'Herskovitz (**64**).

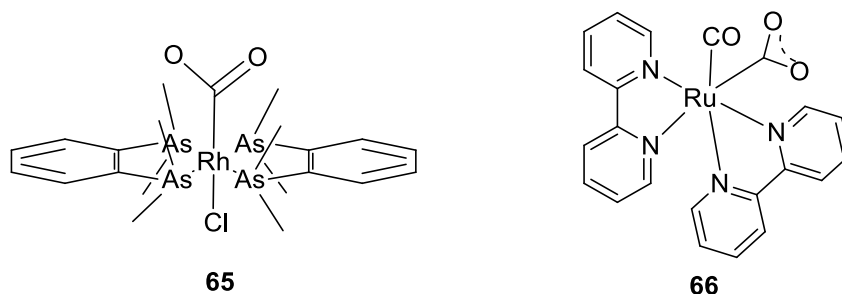


Figure 17 : Structures des complexes de Kinney (**65**) et de Tanaka (**66**).

En 2014, le groupe de Lee⁴⁹ publie le complexe triphosphine de nickel **67** dans lequel le CO₂ est η^2 -coordonné. Lorsque ce complexe est mis en présence d'un acide de Lewis fort extérieur tel que B(C₆F₅)₃, il y a réaction et formation d'un complexe **68** où le CO₂ est η^1 -coordonné (**Figure 18**). Ces recherches montrent que la présence d'un acide de Lewis permet d'éviter la coordination du CO₂ en η^2 et aide à la formation du complexe η^1 .

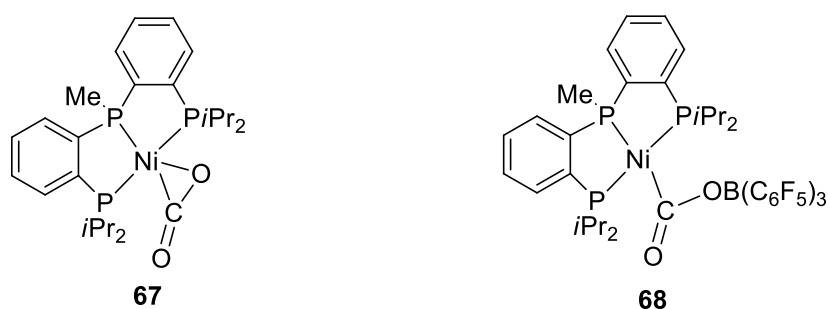


Figure 18 : Structures des complexes **67** et **68**

La présence de l'aluminium permet donc l'obtention d'un complexe dans lequel le CO₂ possède un mode de coordination rare avec des métaux du groupe 10. Lors de la fixation du dioxyde de carbone, la coopérativité métal/acide de Lewis est nécessaire. Nous nous sommes donc penchés sur d'autres systèmes ayant les mêmes caractéristiques. Le CS₂, analogue lourd du CO₂ a été choisi. Le soufre étant plus mou que l'oxygène, il est un meilleur ligand de transition pour les métaux riches

en électrons comme le platine. De plus le CS₂ est relativement meilleur σ -accepteur et π -donneur que CO₂³⁶. Il s'agit donc d'un partenaire de choix pour le complexe **45**.

2. Réaction avec CS₂.

Lorsque **45** est mis à réagir avec CS₂ (5 équivalents) dans du DCM à température ambiante pendant 1h, le complexe **69** est obtenu (**Schéma 31**). Cette réaction est suivie par RMN ³¹P. Le système correspondant au complexe **45** disparaît au cours de la réaction et un nouveau système apparaît. Cette réaction est irréversible. Le produit est stable sous vide mais pas dans le temps en solution. Il peut être isolé à l'état solide par précipitation dans du pentane à -20°C.

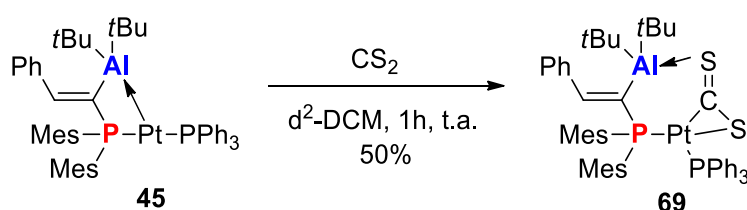


Schéma 31 : Synthèse du composé **69**.

L'analyse par RMN ³¹P de **69** montre la présence de deux doublets ($\delta = 12.3$ ppm ; $\delta = 17.3$ ppm) avec une constante de couplage ²J_{PP} (16.8 Hz) indicative de phosphines coordonnées au platine en position *cis* l'un de l'autre. Chaque doublet montre des satellites correspondant à un couplage direct entre les phosphines et le ¹⁹⁵Pt ($\delta = 12.3$ ppm, ¹J_{PtP} = 4802.7 Hz ; $\delta = 17.3$ ppm, ¹J_{PtP} = 3086.3 Hz). La même réaction a été réalisée en présence de CS₂ marqué au ¹³C. Dans ce cas, les constantes de couplage J_{PC} très différentes ($\delta = 12.3$ ppm, ²J_{PC} = 2.4 Hz ; $\delta = 17.3$ ppm, ²J_{PC} = 79.6 Hz) suggèrent la coordination non symétrique du CS₂ sur le platine. En RMN ¹³C, le signal correspondant au CS₂ ($\delta = 262.1$ ppm) résonne sous forme d'un doublet dédoublé (²J_{CP} = 2.4 et 79.6 Hz). Ce signal possède des satellites en raison de couplages directs avec le ¹⁹⁵Pt (¹J_{Cpt} = 615 Hz). Ceci marque une grande différence avec le complexe **69**. Il y a donc un mode de coordination différent entre le CO₂ et le CS₂ malgré leur analogie. Les différentes constantes de couplage J_{CP} suggèrent que les phosphines ont des positions différentes relativement au carbone du CS₂. Il ne s'agit donc pas d'une coordination η^1 , comme le CO₂, mais plutôt d'une coordination η^2 .

Des monocristaux orange ont été obtenus à partir d'une solution concentrée de **69** dans un mélange DCM/pentane à -20 °C (**Figure 19**).

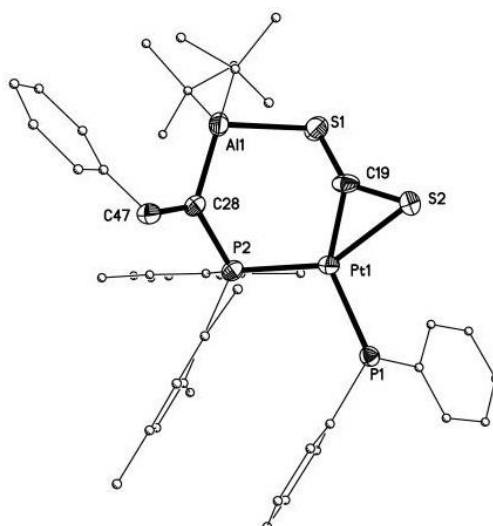


Figure 19 : Structure de **69** obtenue par DRX (ellipses dessinées à 50% de probabilité de présence)

L'analyse DRX confirme bien l'insertion du CS₂ dans la liaison Pt-Al. Le centre métallique présente une géométrie de type Y déformé [P-Pt-P : 111.24(4)°]. Ceci qui est en accord avec les données spectroscopiques, en particulier avec la faible constante ²J_{PP} et les deux différentes constantes ²J_{CP} observées. Contrairement au CO₂, la coordination du CS₂ se fait dans le plan de coordination du platine. De plus, le CS₂ est plus coudé [S-C-S : 137.7(6)°]. La coordination η² du CS₂ sur le centre métallique ainsi que la formation de la liaison S-Al conduit à la formation de deux métallacycles à 6 et 3 chaînons.

Il s'agit d'un des rares exemples de complexe monomérique Pt-CS₂ η²-coordonné. Le groupe de Mason⁵⁰ fut le premier à présenter un complexe de platine où le CS₂ est η²-coordonné (**70**). Le groupe de Farrar^{51,52} a décrit un complexe de Pt η²-CS₂ stabilisé sous forme d'un dimère **71** soit par un autre centre métallique, W(CO)₅, comme agent stabilisant **72** (Figure 20).

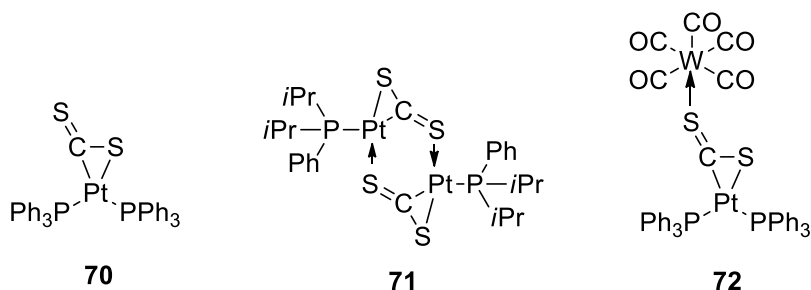


Figure 20 : Structures des complexes de Mason (**70**) et de Farrar (**71** et **72**)

Une étude DFT a été réalisée sur les produits possibles de la réaction de **45** et de CS₂. Deux minima ont été localisés sur la surface d'énergie potentielle. Le minima global correspond à **69**, dont la structure calculée possède les mêmes caractéristiques celles déterminées par DRX. La réaction de formation du complexe **69** est exergonique de 2.7 kcal.mol⁻¹ ($\Delta H = -17.2$ kcal.mol⁻¹). Le second minima localisé, légèrement plus haut en énergie ($\Delta G = 0.6$ kcal.mol⁻¹, $\Delta H = 0.9$ kcal.mol⁻¹), est un complexe **73** possédant deux métallacycles à 5 et 3 chaînons. L'une des liaisons C=S de ce complexe ne possède aucune interaction avec le centre métallique (**Figure 21**).

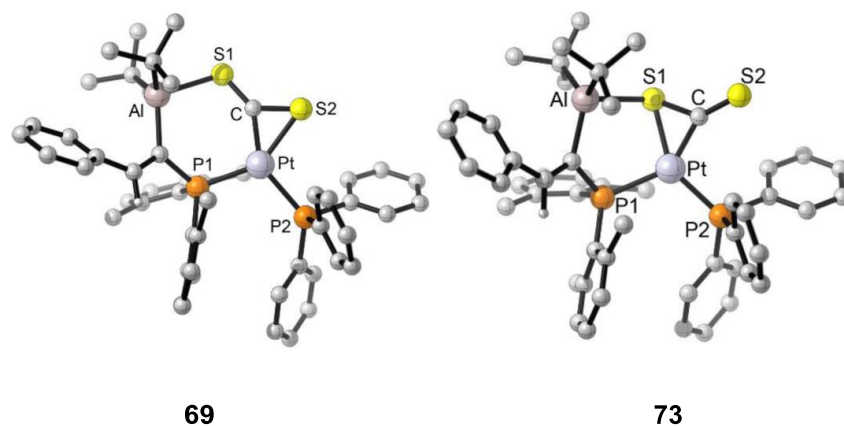


Figure 21 : Structures optimisées de **69** et **73**.

Le composé **69** n'est pas stable. Lorsqu'il est mis en solution, après isolation, il évolue sur 1h en un autre complexe, **74** (**Schéma 32**). Aucune trace du complexe **45** n'a pu être détectée en RMN ³¹P lors de cette dégradation.

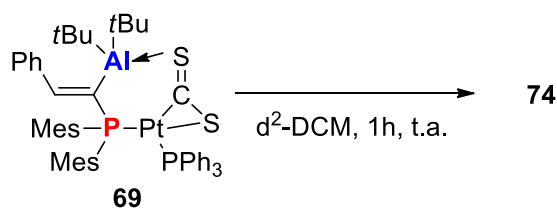
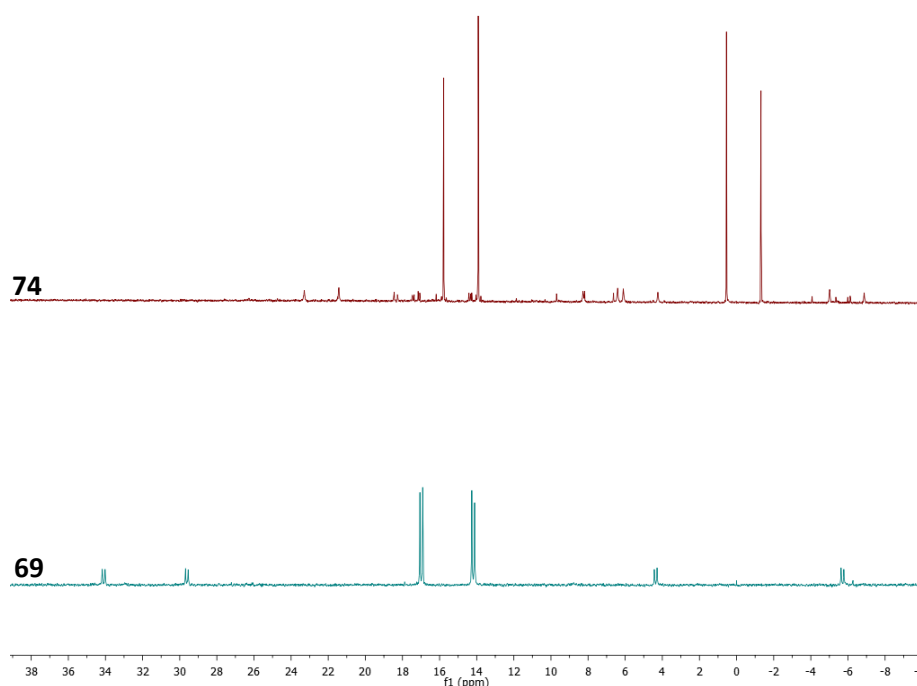
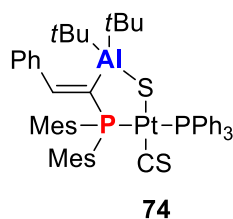


Schéma 32 : Réaction d'évolution de **69**.

L'analyse RMN ³¹P de ce composé montre la formation d'un système AB ($\delta = -0.4$ ppm, $\delta = 14.8$ ppm) possédant une importante constante de couplage ($^2J_{PP} = 376$ Hz) indicative de phosphines en position *trans* par rapport au centre métallique. La présence de satellites pour chacun des signaux du système AB indique la présence d'un couplage direct entre les phosphines et le ¹⁹⁵Pt ($\delta = -0.4$ ppm, $^1J_{PPt} = 2256.3$ Hz ; $\delta = 14.8$ ppm, $^1J_{PPt} = 3035.8$ Hz) (**Figure 22**).

Figure 22 : Spectres RMN ^{31}P de **69** et **74**

Lorsque du $^{13}\text{CS}_2$ est utilisé pour la synthèse de **69**, la RMN ^{31}P du produit **74** marqué correspondant montre des constantes de couplage J_{PC} différentes ($\delta = -0.4$ ppm, $^2J_{\text{PC}} = 29.2$ Hz ; $\delta = 14.8$ ppm, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz) indicatives d'une coordination non symétrique sur le platine. En RMN ^1H , le proton oléfinique est fortement déblindé ($\delta = 8.12$ ppm contre 7.37 ppm dans **45**) avec toujours une constante J_{HP} importante ($^3J_{\text{HP}} = 39.6$ Hz). En RMN ^{13}C , l'attribution du pic correspondant au carbone coordonné au platine n'a pas été facilitée par l'utilisation du $^{13}\text{CS}_2$. L'analyse par infrarouge de **74** montre l'apparition d'une bande à 1261 cm^{-1} correspondant à l'étirement CS. De par les valeurs des constantes J_{PP} et J_{CP} , un complexe **74** issu de l'addition oxydante de CS_2 peut être proposé. Le groupement CS et les phosphines seraient en position *cis* par rapport au platine (**Figure 23**).

Figure 23 : Possible structure de **74**.

Récemment, le groupe de Laubenstein⁵³ a publié un complexe de rhodium $[(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}(\text{Bpin})]$ capable de couper l'une des doubles liaisons C=S de CS_2 et de former le complexe $[(\text{PEt}_3)_2(\text{CS})\text{Rh}(\text{SBpin})]$ (**Schéma 33**). Ce complexe est issu de l'insertion de CS_2 dans la liaison Rh-B,

suivie de la migration de SBpin et l'élimination de PEt_3 . Cette espèce a été mise en évidence par RMN, MS et IR. L'analyse par infrarouge de ce produit a permis de déterminer la longueur d'onde d'absorption pour l'étirement CS (1280 cm^{-1}). Cette valeur est du même ordre que celle de **11**, ce qui permet de valider l'hypothétique structure de **11**.

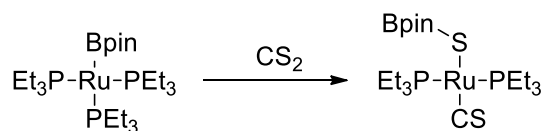


Schéma 33 : Réaction du complexe de Laubenstein avec CS_2 .

Aucun monocristal de **74** n'a pu être obtenu. Des essais pour remplacer le groupement CS, par un ligand L moins labile, ont été réalisés avec OPEt_3 , PMe_3 et le *tert*-butylisonitrile, mais soit le produit ne réagissait pas soit il était trop réactif et se décomposait.

La réactivité de **45** vis-à-vis de CO_2 et de CS_2 montre que ce complexe agit comme une paire de Lewis, en dissociant la liaison $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$. La présence de l'aluminium permet de stabiliser les complexes issus de la réaction avec CE_2 ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$), par la formation d'une interaction $\text{E} \rightarrow \text{Al}$. D'autres molécules connues pour réagir avec le ligand **1** ont été testées avec le complexe.

3. Perspectives

Le ligand **1** est connu pour réagir avec des systèmes insaturés tels que les isocyanates⁵⁴ et les alcynes¹⁶ (Schéma 34). Comme **45** a montré une réactivité similaire à celle des « paires de Lewis frustrées », il fut donc mis à réagir avec des systèmes insaturés.

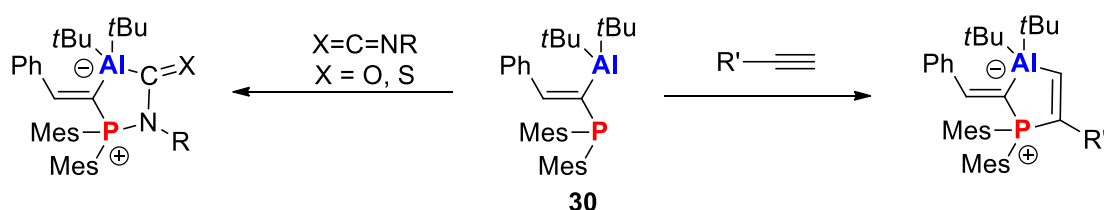


Schéma 34 : Réaction de **30** avec des isocyanates et des alcynes.

Quand **45** est mélangé avec le phénylisocyanate, à 25°C , il y a formation d'un mélange inextricable. Cette réaction est suivie par RMN ^{31}P . Aucune espèce majoritaire n'a pu être isolée. La réaction entre **45** et le phénylthiocyanate est malheureusement très similaire.

La réaction de **45** avec le phénylacétylène conduit à la formation d'une espèce **75**, qui apparaît en RMN ^{31}P sous la forme d'un système AB ($\delta = 26.4\text{ ppm}$, $\delta = 30.1\text{ ppm}$) avec des

constantes de couplage ($^2J_{PP} = 33.6$ Hz) indicatives de phosphores liés au centre métallique en position *cis* l'une de l'autre (**Schéma 35**). Malgré l'évolution propre de la réaction, elle se limite à 16% de conversion, même avec un large excès d'alcyne.

La réaction avec le triméthylsilylacetylene conduit à la formation d'un produit **76**, avec une conversion maximale de 7% (**Schéma 35**). Cette espèce est caractérisée en RMN ^{31}P par un système AB ($\delta = 29.8$ ppm, $\delta = 33.3$ ppm) avec une faible constante de couplage ($^2J_{PP} = 46.7$ Hz) caractéristique de phosphines coordonnées au platine en position *cis* l'une de l'autre. De même lorsque **45** est mis en présence d'hex-1-yne, il se forme une espèce **77**, avec une conversion maximum de 14% (**Schéma 35**). L'analyse RMN ^{31}P révèle la présence de deux doublets ($\delta = 28.9$ ppm, $\delta = 31.4$ ppm) possédant une constante de couplage ($^2J_{PP} = 41.3$ Hz) indicative de phosphines liées au platine en *cis* l'une de l'autre. La présence de satellites pour chacun des signaux du système montre bien un couplage direct entre les phosphines et ^{195}Pt ($\delta = 28.9$ ppm, $^1J_{\text{Pt}} = 3617.7$ Hz ; $\delta = 31.4$ ppm, $^1J_{\text{Pt}} = 3445.0$ Hz). Quand **45** est mis à réagir avec le propiolate de méthyle, il y a dégradation complète du système.

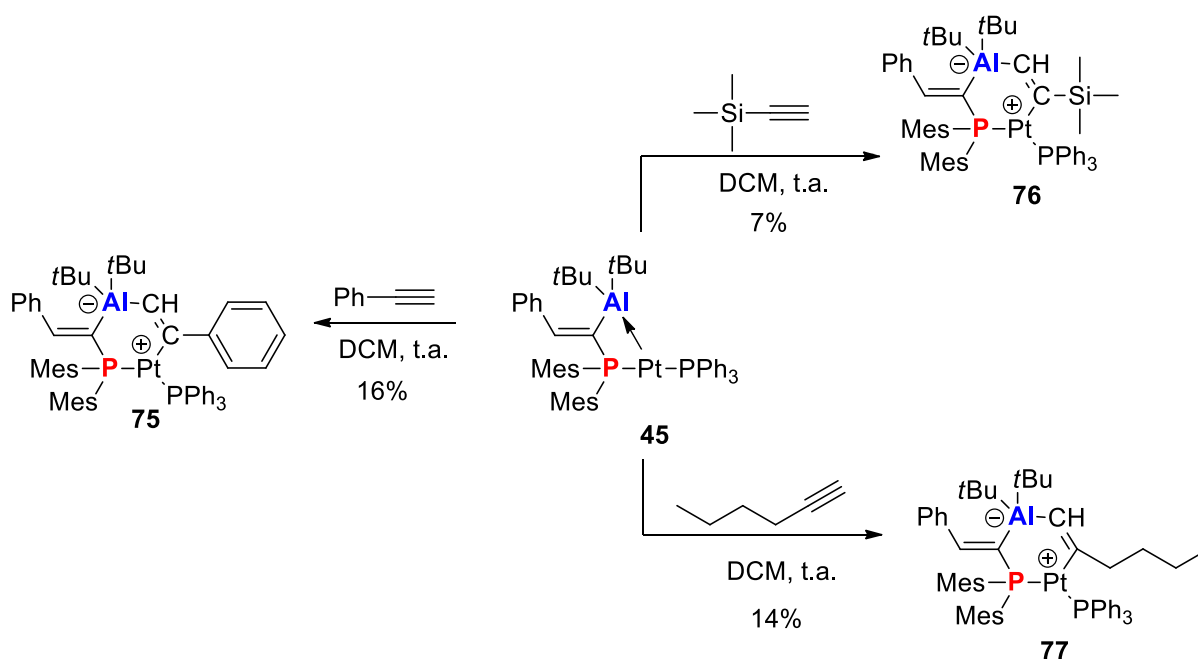


Schéma 35: Réactions de **45** avec des alcynes : structures possibles des complexes **75**, **76** et **77**

Il s'agit là de résultats préliminaires. Les conditions de réactions doivent encore être optimisées. Le choix des substrats doit aussi être étudié plus en détails (groupement plus basique, insaturation activée...)

C. Conclusion

Dans cette partie du manuscrit dédiée à la réactivité d'un complexe de platine possédant un ligand ambiphile monophosphine-alane, nous avons montré que ce complexe possède deux types de réactivité.

Le complexe **45** est capable d'activer une liaison polaire de type N-H. Cette activation n'est possible que grâce à la présence de l'aluminium dans la sphère de coordination du platine. Il y a donc une forte coopérativité métal/acide de Lewis.

Ce complexe possède un cycle tendu à 4 chaînons, formé par une interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$. Cette tension exalte la réactivité de cet adduit de Lewis, la rendant comparable à celle des « paires de Lewis frustrées ». Ce complexe peut fixer de petites molécules. En effet en présence de CO_2 , il se forme le complexe **57**, possédant une géométrie en T, où le CO_2 est η^1 -coordonné. Ce mode de coordination est très rare et n'est possible que par la présence d'un acide de Lewis, permettant la coordination pontante de la liaison $\text{C}=\text{O}$. De plus ce complexe **57** est stabilisé par une liaison agostique entre un $\text{CH}_{3\text{-O-Mes}}$ et le platine. En revanche, en présence de CS_2 , il y a formation d'un complexe **69**, où le CS_2 est η^2 -coordonné. Ces deux complexes sont stabilisés par des interactions $\text{O,S} \rightarrow \text{Al}$.

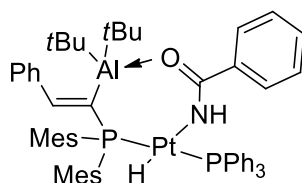
Références

- (1) Bouhadir, G.; Bourissou, D. In *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*; Wiley; 2016.
- (2) Beachley, O. T.; Tessier-Youngs, C. *Organometallics* **1983**, 2 (7), 796–801.
- (3) Beachley, O. T.; Victoriano, L. *Organometallics* **1988**, 7 (1), 63–67.
- (4) Tessier-Youngs, C.; Bueno, C.; Beachley Jr, O. T.; Churchill, M. R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (7), 1054–1059.
- (5) Labinger, J. A.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (24), 6856–6858.
- (6) Grimmett, D. L.; Labinger, J. A.; Bonfiglio, J. N.; Masuo, S. T.; Shearin, E.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (24), 6858–6859.
- (7) Labinger, J. A.; Bonfiglio, J. N.; Grimmett, D. L.; Masuo, S. T.; Shearin, E.; Miller, J. S. *Organometallics* **1983**, 2 (6), 733–740.
- (8) Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (28), 8786–8794.
- (9) Karsch, H. H.; Appelt, A.; Koehler, F. H.; Mueller, G. *Organometallics* **1985**, 4 (2), 231–238.
- (10) Thibault, M.-H.; Boudreau, J.; Mathiotte, S.; Drouin, F.; Sigouin, O.; Michaud, A.; Fontaine, F.-G. *Organometallics* **2007**, 26 (15), 3807–3815.
- (11) Sircoglou, M.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *Organometallics* **2008**, 27 (8), 1675–1678.
- (12) Carvajal, M. A.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (5), 1465–1477.
- (13) Sircoglou, M.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. *Organometallics* **2013**, 32 (22), 6780–6784.
- (14) Rudd, P. A.; Liu, S.; Gagliardi, L.; Young, V. G.; Lu, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (51), 20724–20727.
- (15) Cowie, B. E.; Tsao, F. A.; Emslie, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (7), 2165–2169.
- (16) Appelt, C.; Westenberg, H.; Bertini, F.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K.; Uhl, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (17), 3925–3928.
- (17) Uhl, W.; Appelt, C.; Wollschläger, A.; Hepp, A.; Würthwein, E.-U. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (17), 8991–8999.
- (18) Uhl, W.; Appelt, C. *Organometallics* **2013**, 32 (18), 5008–5014.
- (19) Appelt, C.; Westenberg, H.; Bertini, F.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K.; Uhl, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (17), 3925–3928.
- (20) Appelt, C.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K.; Uhl, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (15), 4256–4259.
- (21) Appelt, C.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K.; Uhl, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (24), 5911–5914.
- (22) Devillard, M.; Nicolas, E.; Appelt, C.; Backs, J.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Slootweg, J. C.; Uhl, W.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (94), 14805–14808.
- (23) Devillard, M.; Nicolas, E.; Ehlers, A. W.; Backs, J.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Slootweg, J. C.; Uhl, W.; Bourissou, D. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (1), 74–79.
- (24) Devillard, M.; Declercq, R.; Nicolas, E.; Ehlers, A. W.; Backs, J.; Saffon-Merceron, N.; Bouhadir, G.; Slootweg, J. C.; Uhl, W.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (14), 4917–4926.
- (25) Braunschweig, H.; Gruss, K.; Radacki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (41), 7782–7784.

- (26) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* 2008, 2832–2838.
- (27) Barnett, B. R.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (29), 10262–10265.
- (28) Timoshkin, A. Y.; Frenking, G. *Organometallics* **2008**, *27* (3), 371–380.
- (29) Shriver, D. F. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3* (7), 231–238.
- (30) Angelici, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28* (2), 51–60.
- (31) Lin, T.-P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (39), 13672–13683.
- (32) Lin, T.-P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (41), 15310–15313.
- (33) Harman, W. H.; Lin, T.-P.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (4), 1081–1086.
- (34) Cowie, B. E.; Emslie, D. J. H. *Chem. Eur. J.* 2014, *20* (51), 16899–16912.
- (35) Schaad, D. R.; Landis, C. R. *Organometallics* **1992**, *11* (6), 2024–2029.
- (36) Pandey, K. K. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37–114.
- (37) Mole, L.; Spencer, J. L.; Carr, N.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1991**, *10* (1), 49–52.
- (38) Casas, J. M.; Falvello, L. R.; Fornies, J.; Martín, A.; Welch, A. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (21), 6009–6014.
- (39) Leitner, W. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257–284.
- (40) Aresta, M.; Gobetto, R.; Quaranta, E.; Tommasi, I. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4286–4290.
- (41) Aresta, M.; Nobile, C. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 708–711.
- (42) Beck, R.; Shoshani, M.; Krasinkiewicz, J.; Hatnean, J. A.; Johnson, S. A. *Dalton Trans* **2013**, *42* (5), 1461–1475.
- (43) Anderson, J. S.; Iluc, V. M.; Hillhouse, G. L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (21), 10203–10207.
- (44) Sakamoto, M.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1994**, *13* (2), 407–409.
- (45) Aresta, M.; Nobile, C. F. *Inorg. Chim. Acta* 1977, *24*, L49–L50.
- (46) Herskovitz, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (7), 2391–2392.
- (47) Calabrese, J. C.; Herskovitz, T.; Kinney, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (18), 5914–5915.
- (48) Tanaka, H.; Nagao, H.; Peng, S. M.; Tanaka, K. *Organometallics* **1992**, *11*, 1450–1451.
- (49) Kim, Y.-E.; Kim, J.; Lee, Y. *Chem Commun* **2014**, *50* (78), 11458–11461.
- (50) Mason, R.; Rae, A. I. M. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 1767–1770.
- (51) Farrar, D. H.; Gukathasan, R. R.; Morris, S. A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3258–3261.
- (52) Farrar, D. H.; Lunniss, J. A. *Acta Cryst* **1985**, *C41*, 1444–1446.
- (53) Källäne, S. I.; Braun, T.; Teltewskoi, M.; Braun, B.; Herrmann, R.; Laubenstein, R. *Chem. Commun.*, 2015, *51* (78), 14613–14616.
- (54) Bertini, F.; Hoffmann, F.; Appelt, C.; Uhl, W.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6764–6769.

Partie Expérimentale et Théorique

$[(\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}(\text{tBu}_2))\text{Pt}(\text{H})(\text{NHCOPh})\text{PPh}_3]$, 56



Protocol

A NMR tube containing a solution of **2** (20 mg, 0.021 mmol) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) was reacted with benzamide (2.5 mg, 0.021 mmol) during 1h at r.t. The solution was concentrated and pentane (0.4 mL) was added. The solution was placed at -20°C for 10h and the expected product precipitated. The product was obtained as clear yellow crystals by slow diffusion of pentane (0.4 mL) into a concentrated solution of **8** in CD_2Cl_2 at -20°C in 82% Yield.

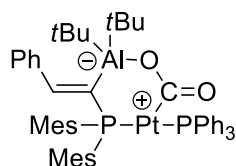
Characterization

In the NMR assignment, the Ph group at C is denoted Ar, the ones at P are denoted Ar' and the one on the amide is denoted Ar''

^1H NMR (500 MHz, 25°C , CD_2Cl_2 , δ): -16.44 (dd, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 11.8$ Hz, $^2J_{\text{HPt}} = 17.0$ Hz, $^1J_{\text{HPt}} = 965.8$ Hz), 0.63 (s br., 18H, tBu), 2.19 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 2.62 (s br., 12H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 5.78 (s br., 1H, NH), 6.59 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ar''}}$), 6.73 (s br., 4H, $\text{H}_{\text{m-Mes}}$), 7.12 (m, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ar''}}$), 7.22 (m, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ar}}$), 7.26 (m, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ar''}}$), 7.31 (m, 2H, H_{Ar}), 7.38 (m, 2H, H_{Ar}), 7.43 (m, 7H, $\text{H}_{\text{o-Ar'}}$ and H_{CCP}), 7.49 (m, 3H, $\text{H}_{\text{p-Ar'}}$), 7.59 (m, 6H, $\text{H}_{\text{m-Ar'}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 25°C , CD_2Cl_2 , δ): 17.8 (s br., 2C, $\text{Al}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 20.9 (s, 4C, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 27.3 (s br., 2C, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 33.0 (s, 6C, tBu), 127.1 (s, 2C, $\text{CH}_{\text{o-Ar''}}$), 127.5 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{p-Ar}}$), 128.0 (s, 4C, $\text{CH}_{\text{m-Ar''}}$ and CH_{Ar}), 128.9 (s, 2C, CH_{Ar}), 129.1 (d, 6C, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{o-Ar'}}$), 130.2 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{p-Ar''}}$), 131.3 (d, 3C, $J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{p-Ar'}}$), 131.4 (d br., 4C, $J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 131.9 (dd, 3C, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $J_{\text{CP}} = 51.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso-Ar'}}$), 134.8 (d, 6C, $J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{m-Ar'}}$), 138.2 (s, 1C, $\text{C}_{\text{ipso-Ar''}}$), 140.0 (d, 2C, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, $\text{C}_{\text{p-Mes}}$), 143.9 (d, 4C, $J_{\text{CP}} = 29.2$ Hz, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 156.7 (dd, 1C, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, $J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, H_{CCP}), 174.9 (s br, 1C, OCN)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 25°C , CD_2Cl_2 , δ): 12.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 385$ Hz, $^1J_{\text{PPt}} = 2998.9$ Hz), 26.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 385$ Hz, $^1J_{\text{PPt}} = 2889.5$ Hz).

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(*t*Bu₂))Pt(η¹-CO₂)PPh₃], 57**Protocol**

A pressure NMR tube containing a solution of **2** (20 mg, 0.021 mmol) in CD₂Cl₂ (0.4 mL) was loaded with carbon dioxide (1 bar) during 17h at r.t. The reaction was followed by ³¹P{¹H} NMR. The compound could be isolated with a yield of 45% as a white powder by adding pentane (0.4 mL) to a concentrated solution of **9** in CD₂Cl₂. Colorless crystals were obtained by adding pentane (0.2 mL) to a concentrated solution of **9** in THF at -20 °C.

Charaterization

In the NMR assignment, the Ph group at C is denoted Ar and the ones at P are denoted Ar'.

¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.79 (s br., 18H, *t*Bu), 2.27 (s br., 6H, CH_{3*p*-Mes}), 2.32 (s br., 12H, CH_{3*o*-Mes}), 6.84 (s br., 4H, H_{*m*-Mes}), 7.13 (dd, 1H, ⁵J_{HP} = 8.7 Hz, ³J_{HP} = 33.8 Hz, H_{CCP}), 7.24 (m, 1H, CH_{*p*-Ar}), 7.30 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH_{Ar}), 7.39 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH_{Ar}), 7.44 (m, 6H, CH_{Ar'}), 7.49 (m, 3H, CH_{Ar'}), 7.60 (m, 6H, CH_{Ar'}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂, δ): 17.3 (s br., 2C, Al(C(CH₃)₃)₂), 21.1 (s, 2C, CH_{3*p*-Mes}), 23.9 (d br., 4C, *J*_{CP} = 4.7 Hz, CH_{3*o*-Mes}), 33.7 (s, 6C, *t*Bu), 128.3 (s, 1C, CH_{*p*-Ar}), 128.5 (s br., 2C, CH_{Ar}), 128.9 (s br., 2C, CH_{Ar}), 129.3 (dd, 6C, *J*_{CP} = 1.6 Hz, *J*_{CP} = 8 Hz, CH_{Ar'}), 131.3 (dd, 1C, *J*_{CP} = 12.9 Hz, *J*_{CP} = 40.2 Hz, C_{quat}), 131.4 (d, 4C, *J*_{CP} = 6.8 Hz, CH_{*m*-Mes}), 131.7 (s, 3C, CH_{Ar'}), 134.6 (dd, 6C, *J*_{CP} = 3.1 Hz, *J*_{CP} = 9.4 Hz, CH_{Ar'}), 141.3 (s, 1C, C_{quat}), 142.3 (dd, 1C, *J*_{CP} = 6.9 Hz, *J*_{CP} = 23.5 Hz, C_{quat}), 142.9 (m, 1C, C_{quat}), 146.8 (m, 1C, C_{quat}), 149.3 (d, 1C, *J*_{CP} = 4.9 Hz, H_{CCP}).

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, -40 °C, CD₂Cl₂, δ): 27.5 (d, ²*J*_{PP} = 312 Hz, ¹*J*_{PPt} = 3279.3 Hz, PMes₂), 29.8 (d, ²*J*_{PP} = 312 Hz, ¹*J*_{PPt} = 3273.6 Hz, PPh₃).

³¹P NMR of **3 at -40 °C :**

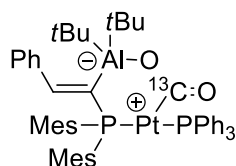
³¹P{¹H} NMR (162 MHz, -40 °C, CD₂Cl₂, δ): 27.5 (d, ²*J*_{PP} = 312 Hz, ¹*J*_{PPt} = 3279.3 Hz, PMes₂), 29.8 (d, ²*J*_{PP} = 312 Hz, ¹*J*_{PPt} = 3273.6 Hz, PPh₃).

Spectroscopic analysis of **3 at -90 °C :**

¹H NMR (500 MHz, -90 °C, CD₂Cl₂, δ): 0.23 (s br., 9H, *t*Bu), 0.90 (s br., 9H, *t*Bu), 1.72 (s br., 3H, CH_{3*o*-Mes}), 1.74 (s br., 3H, CH_{3*o*-Mes}), 2.17 (s br., 3H, CH_{3*p*-Mes}), 2.24 (s br., 3H, CH_{3*p*-Mes}), 2.74 (s br., 3H, CH_{3*o*-Mes}), 2.76 (s br., 3H, CH_{3*o*-Mes}), 6.71 (s br., 1H, H_{*m*-Mes}), 6.77 (s br., 1H, H_{*m*-Mes}), 6.83 (s br., 1H, H_{*m*-Mes}), 6.90 (s br., 4H, H_{*m*-Mes}), 6.96 (d br., 1H, *J*_{HP} = 41.7 Hz, H_{CCP}), 7.22 (t, 1H, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, CH_{*p*-Ar}), 7.28 (t, 2H, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, CH_{Ar}), 7.34 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, CH_{Ar}), 7.47 (m, 15H, CH_{Ar'}).

$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}; ^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $-90\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , δ): 15.1 (s br., 1C, $\text{Al}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 15.8 (s br., 1C, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 17.6 (s br., 1C, $\text{Al}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 20.5 (s br., 2C, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 20.6 (s, 1C, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 22.0 (s br., 1C, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 24.4 (s br., 1C, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 26.8 (s br., 1C, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 32.1 (s, 3C, *t*Bu), 32.9 (s, 3C, *t*Bu), 127.4 (s, 2C, $\text{CH}_{\text{o-Ar}}$), 127.5 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{p-Ar}}$), 128.2 (s, 2C, $\text{CH}_{\text{m-Ar}}$), 128.6 (s, 3C, $\text{CH}_{\text{Ar'}}$), 128.7 (s, 3C, $\text{CH}_{\text{Ar'}}$), 129.3 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 129.4 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 129.9 (s br., 1C, CH_{quat}), 129.7 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 129.8 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 130.6 (s, 1C, C_{quat}), 131.0 (s br., 3C, $\text{CH}_{\text{Ar'}}$), 133.5 (s br., 3C, $\text{CH}_{\text{Ar'}}$), 133.6 (s br., 3C, $\text{CH}_{\text{Ar'}}$), 138.2 (s, 1C, C_{quat}), 139.5 (s br., 1C, C_{quat}), 140.2 (s br., 1C, C_{quat}), 141.0 (s br., 1C, C_{quat}), 141.4 (s, 1C, C_{quat}), 141.6 (s, 1C, C_{quat}), 13.4 (s br., 1C, C_{quat}), 144.4 (s br., 1C, C_{quat}), 145.6 (s br., 1C, C_{quat}), 145.8 (s br., 1C, C_{quat}), 146.8 (s br., 1C, C_{quat}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (203 MHz, $-90\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , δ): 26.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 310\text{ Hz}$, PPh_2), 29.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 310\text{ Hz}$, PMes_2).

$[(\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}(\text{tBu}_2))\text{Pt}(\eta^{1-^{13}\text{CO}_2})\text{PPh}_3]$, 58**Protocol**

The same procedure was followed with labeled $^{13}\text{CO}_2$. The compound was obtained with a purity of 75% as estimated by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR.

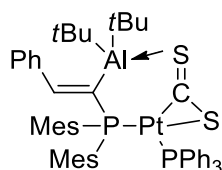
Characterization

In the NMR assignment, the Ph group at C is denoted Ar and the ones at P are denoted Ar'.

^1H NMR (400 MHz, -40°C , CD_2Cl_2 , δ): 0.70 (s br., 18H, tBu), 2.24 (m, 18H, $\text{CH}_{3p\text{-Mes}}$ and $\text{CH}_{3o\text{-Mes}}$), 6.83 (s br., 4H, $\text{H}_{m\text{-Mes}}$), 7.04 (dd, $J_{\text{HP}} = 8.8\text{ Hz}$, $J_{\text{HP}} = 34.6\text{ Hz}$, H_{CCP}), 7.24 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}_{p\text{-Ar}}$), 7.30 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, CH_{Ar}), 7.38 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.46 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{Ar}'}$), 7.57 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{Ar}'}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, -40°C , CD_2Cl_2 , δ): 16.9 (s br., 2C, $\text{Al}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 20.8 (s, 4C, $\text{CH}_{3o\text{-Mes}}$), 23.0 (s br., 2C, $\text{CH}_{3p\text{-Mes}}$), 33.2 (s, 6C, tBu), 127.8 (s, 1C, $\text{CH}_{p\text{-Ar}}$), 127.9 (s, 2C, $\text{CH}_{o\text{-Ar}}$), 128.6 (s, 2C, $\text{CH}_{m\text{-Ar}}$), 128.9 (dd, 6C, $J_{\text{CP}} = 1.8\text{ Hz}$, $J_{\text{CP}} = 8.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{Ar}'}$), 130.2 (dd, 1C, $J_{\text{CP}} = 12.4\text{ Hz}$, $J_{\text{CP}} = 40.2\text{ Hz}$, C_{quat}), 130.9 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{m\text{-Mes}}$), 131.3 (s, 1C, $\text{CH}_{\text{Ar}'}$), 133.9 (dd, 1C, $J_{\text{CP}} = 3.4\text{ Hz}$, $J_{\text{CP}} = 9.4\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{Ar}'}$), 136.9 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 3.3\text{ Hz}$, $^2J_{\text{CP}} = 4.4\text{ Hz}$, $^1J_{\text{Cpt}} = 1257.7\text{ Hz}$, $^{13}\text{CO}_2$), 141.1 (s, 1C, C_{quat}), 141.8 (dd, 1C, $J_{\text{CP}} = 6.5\text{ Hz}$, $J_{\text{CP}} = 23.4\text{ Hz}$, C_{quat}), 142.4 (m, 1C, C_{quat}), 143.5 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 8.6\text{ Hz}$, C_{quat}), 146.5 (dd, 1C, $J_{\text{CP}} = 6.0\text{ Hz}$, $J_{\text{CP}} = 28.4\text{ Hz}$, C_{quat}), 147.9 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 4.6\text{ Hz}$, H_{CCP}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, -40°C , CD_2Cl_2 , δ): 27.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 312\text{ Hz}$, $^1J_{\text{Ppt}} = 3279.3\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 4.4\text{ Hz}$), 29.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 312\text{ Hz}$, $^1J_{\text{Ppt}} = 3273.6\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 3.3\text{ Hz}$).

$[(\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}(\text{tBu}_2))\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)\text{PPh}_3]$, **69****Protocol**

A NMR tube containing a solution of **45** (20 mg, 0.021 mmol) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) was loaded with carbon disulfide (6.5 μL , 0.105 mmol) and allowed to react during 1h at r.t. The solution was concentrated and pentane (0.4 mL) was added. The solution was placed at -20°C for 10 h and the expected product precipitated. It was obtained as a yellow powder with a yield of 50% after filtration and removing of volatiles. Orange-red crystals were obtained by adding pentane (0.2 mL) to a concentrated solution of **69** in CD_2Cl_2 at -20°C .

The labeled complex was prepared following the same procedure by using labeled $^{13}\text{CS}_2$, and CD_2Cl_2 . The complex was not isolated and its purity was estimated to 90% by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. It was fully characterized by multinuclear NMR:

Characterization

In the NMR assignment, the Ph group at C is denoted Ar and the ones at P are denoted Ar'.

^1H NMR (500 MHz, -80°C , CD_2Cl_2 , δ): 0.48 (s, 9H, tBu), 0.52 (s, 9H, tBu), 1.29 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 2.03 (s br., 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 2.12 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 2.48 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 3.03 (s br., 3H, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 6.23 (s br., 1H, $\text{H}_{\text{m-Mes}}$), 6.35 (s br., 1H, $\text{H}_{\text{m-Mes}}$), 6.73 (s br., 1H, $\text{H}_{\text{m-Mes}}$), 6.85 (s br., 1H, $\text{H}_{\text{m-Mes}}$), 7.28 (m, 21H, CH_{Ar} and $\text{CH}_{\text{Ar'}}$ and HCCP).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, -80°C , CD_2Cl_2 , δ): 18.1 (s br., 1C, $\text{Al}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 19.3 (s br., 1C, $\text{Al}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 20.4 (s, 1C, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 20.5 (s, 1C, $\text{CH}_{3\text{p-Mes}}$), 24.3 (s, 1C, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 25.4 (s, 1C, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 26.2 (d, 1C, $^3J_{\text{CP}} = 9.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 29.2 (d, 1C, $^3J_{\text{CP}} = 11.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{o-Mes}}$), 31.4 (s, 3C, $\text{CH}_3\text{-tBu}$), 31.7 (s, 3C, $\text{CH}_3\text{-tBu}$), 125.3 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 33.8\text{ Hz}$, C_{quat}), 126.7 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 55.6\text{ Hz}$, C_{quat}), 127.1 (s, CH_{Ar}), 128.1 (d, 6C, $J_{\text{CP}} = 9.6\text{ Hz}$, CH_{Ar}), 128.2 (s, 3C, $\text{CH}_{\text{Ar'}}$), 128.4 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 7.0\text{ Hz}$, C_{quat}), 128.5 (s, CH_{Ar}), 129.8 (s, CH_{Ar}), 130.0 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 7.4\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 130.8 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 9.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 131.2 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 6.1\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 131.5 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 7.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{m-Mes}}$), 132.3 (d, 3C, $J_{\text{CP}} = 44.2\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso-Ar'}}$), 133.6 (d, 6C, $J_{\text{CP}} = 12.4\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{Ar'}}$), 138.2 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 16.5\text{ Hz}$, C_{Mes}), 138.5 (s br. 1C, C_{Mes}), 139.7 (s br., 1C, C_{Mes}), 140.6 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 2.7\text{ Hz}$, C_{Mes}), 141.8 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 14.6\text{ Hz}$, C_{Mes}), 142.0 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 13.9\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 145.1 (s br., 1C, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 153.9 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7\text{ Hz}$, HCCP), 262.1 (d br, 1C, $^2J_{\text{CP}} = 2.4$ and 79.6 Hz , $^1J_{\text{CPt}} = 615.1\text{ Hz}$, $^{13}\text{CS}_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, -80°C , CD_2Cl_2 , δ): 12.3 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 16.8\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.4\text{ Hz}$, $^1J_{\text{PPt}} = 4802.7\text{ Hz}$), 17.3 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 16.8\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 79.6\text{ Hz}$, $^1J_{\text{PPt}} = 3086.3\text{ Hz}$).

Computational methods used in this study

Energy calculations were performed with Gaussian09 suite of software, revision D.01,¹ using the ω -B97X-D functional,² the Def2-TZVP basis set and associated electron core potential for Pt,³ the 6-31G** basis set for all-non metallic atoms,⁴ and the 6-311+G** basis set for hydrogens involved in the reactivity.⁵ All geometries have been computed and optimized in the gas phase. The stationary points were characterized as minima by full vibration frequencies calculations. (no imaginary frequency) The transition states were characterized by full vibration frequencies calculations, having one imaginary frequency, and confirmed via IRC calculations. Solvation effects were included as single point calculations using PCM-SMD model.⁶ Population and second-order analyses were performed with NBO 6.0,⁷ using the default parameters of the software on structures that have been fully optimized with the B3PW91 functional.⁸

¹ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01, **2009**.

² J.-D. Chai; M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174105.

³ F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305; K. a. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.

⁴ Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222. Francl, M. M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654. Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223

⁵ R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.

⁶ A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

⁷ NBO 6.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2013**); <http://nbo6.chem.wisc.edu/>

⁸ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

NMR spectra simulations were performed with the ADF 2014.01 software,⁹ using the BLYP-D3(BJ) functional,¹⁰ a triple-zeta quality basis set with a small frozen core as implemented in the software.¹¹ Relativistic effects were taken into account using ZORA method.¹² NMR shifts and spin-spin couplings were used as implemented.¹³

⁹ ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>; C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1998**, *99*, 391–403.; G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967

¹⁰ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206; S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

¹¹ M. Krykunov, T. Ziegler, E. van Lenthe, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1676–1683.

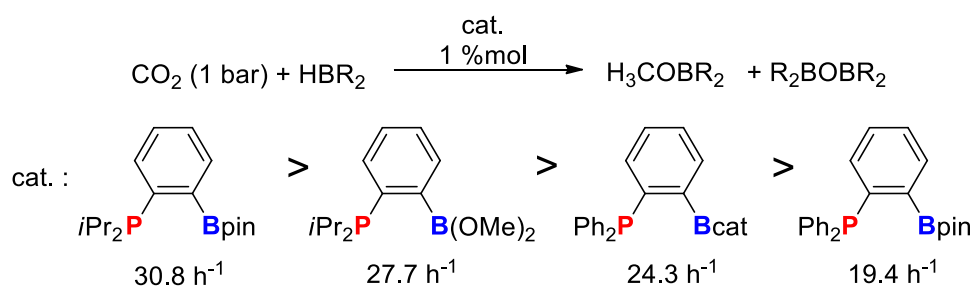
¹² E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597; E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783; E. van Lenthe, A. Ehlers, E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943

¹³ G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606–611; M. Krykunov, T. Ziegler, E. van Lenthe, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1676–1683; J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 936; J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9410.

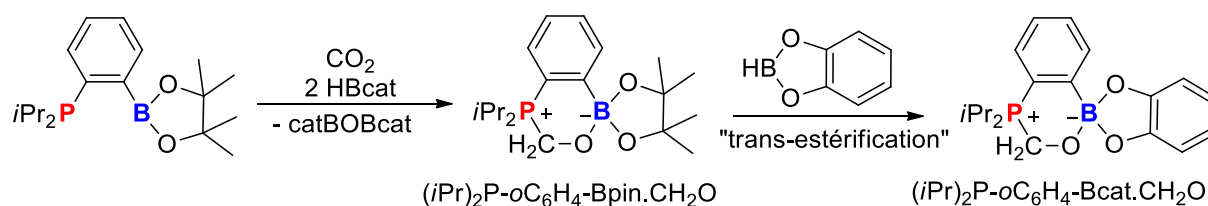
Conclusion Générale et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à plusieurs aspects de la chimie des dérivés ambiphiles. Nous avons étudié l'activité en tant qu'organocatalyseur d'un monophosphine-borane et étudié la réactivité d'un complexe à base de monophosphine-alane.

Dans le premier chapitre du manuscrit, nous nous sommes intéressés à la réduction du dioxyde de carbone catalysée par des dérivés ambiphiles de type phosphine-borane. Nous avons eu pour objectif d'identifier des systèmes performants pour cette catalyse. Afin d'aider à la détermination de ces systèmes, l'étude des rôles respectifs des sites acides et bases de Lewis fut un point très important. Pour ceci, des dérivés de type phosphine-borane, avec un espaceur *ortho*-phénylène, ont été synthétisés. L'utilisation de groupements rendant les sites base et acide de Lewis plus ou moins actifs a été une étape clef pour cette étude. L'activité de dérivés possédant la diisopropylphosphine comme site base de Lewis s'est révélée plus importante que celle des dérivés possédant la diphenylphosphine. De plus les composés possédant comme site acide de Lewis le catécholborane ont montré une activité accrue comparée à ceux possédant le site pinacolborane ou diméthoxyborane.

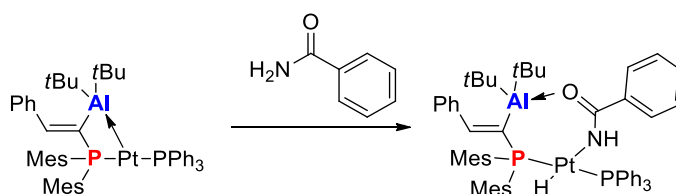


Dans un second temps, une étude mécanistique a été menée afin de déterminer l'espèce catalytiquement active. Cette étude a été réalisée par suivi spectroscopique. L'espèce catalytiquement active est l'adduit phosphonium-borate $(i\text{Pr})_2\text{P}-\text{oC}_6\text{H}_4\text{-Bcat}\cdot\text{CH}_2\text{O}$ issu du piégeage et de la double réduction du CO_2 . Indépendamment de la nature du phosphine-borane de départ, la même espèce catalytique est formée par une réaction d'échange de substituants sur le bore. Ce phosphonium-borate a montré des performances catalytiques largement supérieures aux organocatalyseurs décrits dans la littérature en utilisant $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ comme réducteur. En effet un TOF de 594 h^{-1} (70°C , 1 mol%) peut être obtenu, soit une activité, au minimum, deux fois plus importante que les autres organocatalyseurs. De plus que l'on diminue la température à 20°C , la charge catalytique à 0.2 mol% ou que l'on réalise plusieurs cycles catalytiques (recharges en réducteur et en CO_2), cette espèce conserve une forte activité en utilisant $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ comme réducteur.

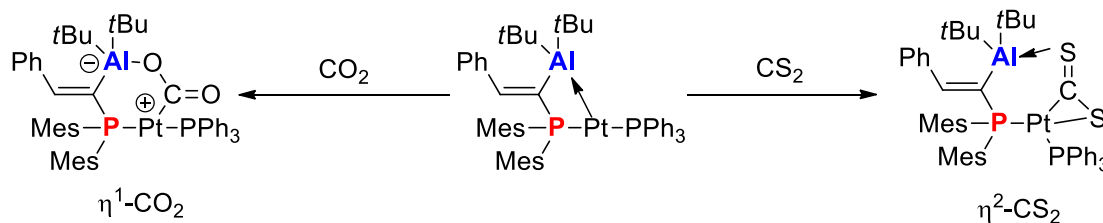


Dans un troisième temps, une étude théorique a été menée afin de comprendre un peu plus le mécanisme d'action du phosphonium-borate. Lors de la réaction, l'activation du CO_2 et du réducteur HBR_2 se déroule simultanément. Un mode d'activation bifonctionnel des deux partenaires réactionnels a pu être identifié.

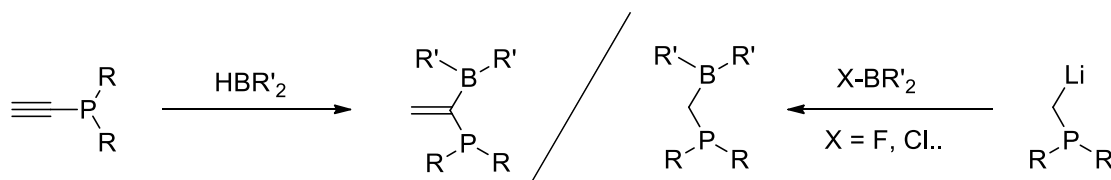
Dans le second chapitre du manuscrit, nous nous sommes intéressés à la réactivité d'un complexe de platine préparé récemment dans notre équipe. Ce dernier possède un ligand ambiphile de type monophosphine-alane et présente une interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$ au sein d'un cycle à 4 chaînons. La tension de cycle générée exalte la réactivité de cet adduit de Lewis, la rendant comparable à celle des « paires de Lewis frustrées ». Nous avons tiré profit de ce système géométriquement contraint en réactivité et avons précisé le rôle de l'acide de Lewis. Ainsi, dans un premier temps, nous avons montré que ce complexe est capable d'activer une liaison polaire de type N-H. Cette activation n'est possible que grâce à la présence de l'aluminium dans la sphère de coordination du platine. L'intervention d'une coopérativité métal/acide de Lewis a été démontrée.



Dans un second temps, nous avons tiré profit de la présence du cycle tendu à 4 chaînons pour fixer de petites molécules. La réaction de ce complexe de $\text{Pt}(0)$ avec CO_2 conduit à la formation d'un nouveau complexe de platine de géométrie T, dans lequel le CO_2 est η^1 -coordonné. Ce mode de coordination est très rare et n'est possible que par la présence d'un acide de Lewis, permettant la coordination pontante de la liaison $\text{C}=\text{O}$. De plus la présence d'une liaison agostique entre un groupement méthyle du ligand et le platine permet de stabiliser le complexe formé. D'un autre côté, lorsque le complexe de $\text{Pt}(0)$ réagit avec CS_2 , il y a formation d'un complexe où le CS_2 est η^2 -coordonné. Ces deux complexes sont stabilisés par une interaction $\text{O}, \text{S} \rightarrow \text{Al}$.

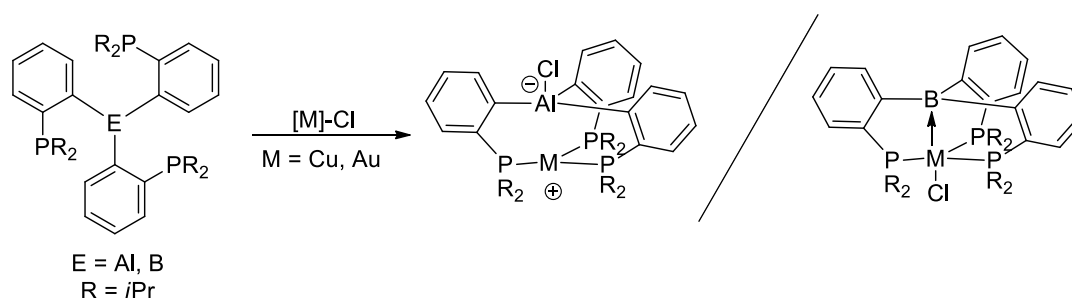


Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la nature du ligand monophosphine alane (position géminale et forte acidité de Lewis) a permis la formation d'un cycle tendu à 4 chaînons ce qui confère au complexe une réactivité intéressante. Cependant, le ligand phosphine-alane lui-même est relativement fragile et la voie de synthèse par hydroalumination d'alcyne phosphorée ne permet pas de moduler facilement la nature des sites donneur et accepteur. Il serait donc intéressant d'étudier la synthèse et la coordination d'un ligand monophosphine-borane possédant la même topologie mais qui serait plus accessible. Ce nouveau ligand peut posséder un espaceur de type $C_{sp^3}^{1-3}$ ou $C_{sp^2}^{4,5}$. Des dérivés possédant un espaceur C_{sp^2} ont été décrits par Erker, et sont issus de l'hydroboration d'une propynylphosphine. Cette réaction conduit à la formation des produits issus des additions Markovnikov et anti-Markovnikov. La régiosélectivité est très dépendante des substrats sur l'acide et la base de Lewis, mais aussi de ceux sur l'espaceur, et donc limite la modularité. Concernant les dérivés possédant un espaceur de type C_{sp^3} , il existe des exemples développés par Wagner et Slootweg, mais ils sont fragiles dû à la rupture facile de la liaison B- $C_{espaceur}$. La nouvelle méthode de synthèse des nouveaux composés devrait permettre de facilement accéder à des ligands robustes et de moduler les groupements sur le bore et la phosphine.

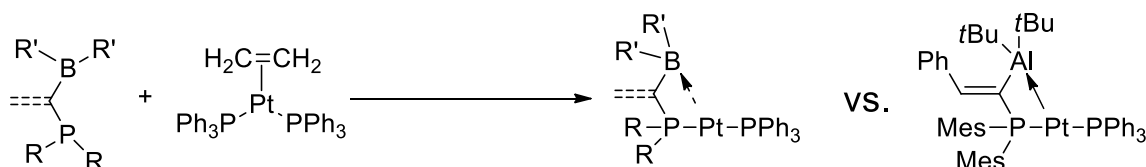


L'utilisation du bore comme acide de Lewis pourrait conduire à une réactivité du complexe différente à celle observée avec des complexes possédant un groupement alane. En effet, l'aluminium étant plus gros que le bore⁶, il est moins sensible à l'encombrement stérique autour de la base de Lewis et par conséquent la formation d'adduit de Lewis est plus facile avec l'aluminium qu'avec le bore. Les composés à base d'aluminium possèdent généralement une acidité de Lewis plus importante que les composés borés. En effet, Timoshkin et Frenking⁷ ont publié que pour des mêmes groupements sur l'acide de Lewis, l'énergie de dissociation d'un adduit de Lewis $L.EX_3$ ($E = Al, B$; $X = Cl, C_6F_5..$) est plus importante pour les accepteurs à base d'aluminium.

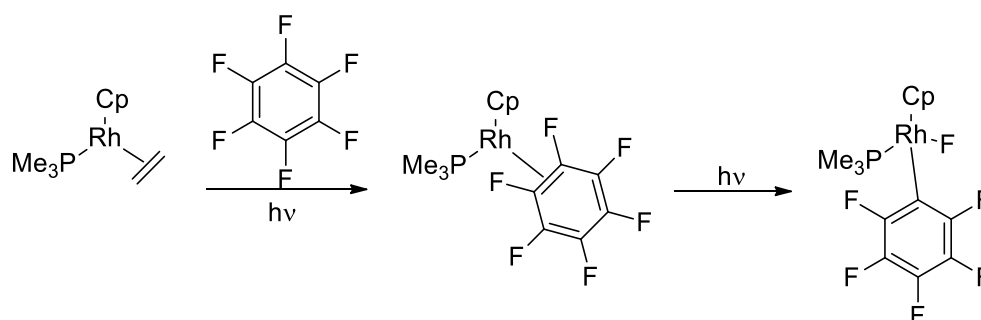
Ces différences conduisent à une réactivité différente entre des composés à base d'aluminium et ceux à base de bore. En effet, lors de l'étude de la coordination de ligand de type triphosphine-alane ou triphosphine-borane sur des précurseurs de type M-Cl (M = Cu, Au)^{8,9}, différents complexes ont été obtenus. Avec l'aluminium comme acide de Lewis, des complexes zwitterionique issus de la rupture de la liaison M-Cl ont été obtenus. Alors qu'avec le bore, des complexes dans lesquels le bore est un ligand Z ont été obtenus.



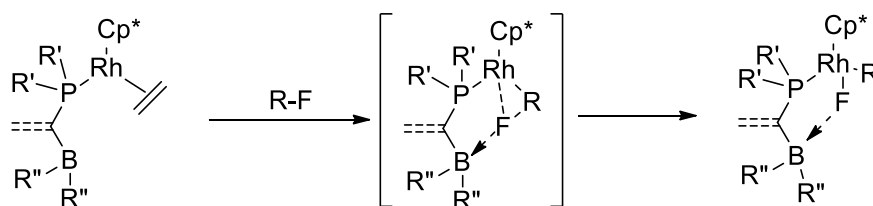
Une possibilité est la synthèse de complexes de platine possédant un ligand ambiphile de type monophosphine-borane. L'accès à ce type de complexe permet d'étudier l'influence de l'acide de Lewis sur la réactivité du complexe et sur la coopérativité métal/acide de Lewis. Nous avons pour objectif de déterminer l'influence de l'acide de Lewis sur la réactivité d'un centre métallique. Pour ce faire nous allons comparer la réactivité de ce complexe avec un complexe similaire possédant un ligand monophosphine-alane.



Une autre possibilité est la coordination de ce ligand sur un précurseur de rhodium et l'étude de la réactivité de ce complexe vis-à-vis de liaisons C-F. Il existe très peu de complexes capables d'activer des fluoro-alcanes/arènes. Un complexe de rhodium est connu pour activer cette liaison par voie photochimique¹⁰.



La présence d'un acide de Lewis dans la sphère de coordination du rhodium pourrait faciliter cette activation via la formation d'une interaction $F \rightarrow B$, qui fragiliserait la liaison C-F et stabiliserait le produit d'addition oxydante.



Les premiers résultats sur la synthèse des complexes de platine avec l'utilisation d'un ligand monophosphine-borane possédant un espaceur C_{sp3} n'ont pas été concluants, dû à la rupture de la liaison B-C_{espaceur} observée lors de la coordination. Une attention particulière a donc été mise sur la synthèse des ligands possédant un espaceur C_{sp2} et des travaux préliminaires sont en cours.

Références

- (1) Schnurr, A.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2010**, *29* (22), 6012–6019.
- (2) Bertini, F.; Lyaskovskyy, V.; Timmer, B. J. J.; de Kanter, F. J. J.; Lutz, M.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (1), 201–204.
- (3) Samigullin, K.; Georg, I.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (10), 3478–3484.
- (4) Rosorius, C.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Erker, G. *Organometallics* **2011**, *30* (15), 4211–4219.
- (5) Rosorius, C.; Daniliuc, C. G.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 149–155.
- (6) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, No. 21, 2832–2838.
- (7) Timoshkin, A. Y.; Frenking, G. *Organometallics* **2008**, *27* (3), 371–380.
- (8) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C.-P.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- (9) Sircoglou, M.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6780–6784.
- (10) Belt, S. T.; Helliwell, M.; Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (4), 1429–1440.

Annexes

Chapitre II

[(Mes₂P(C=CHPh)Al(tBu₂))Pt(H)(NHCOPh)PPh₃], 8

Identification code	RD204_0m
Empirical formula	C ₄₈ H ₆₆ BP ₃ Pt
Formula weight	941.81
Temperature/K	193(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	12.3325(6)
b/Å	14.9561(7)
c/Å	24.7185(12)
α/°	90
β/°	99.326(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	4499.0(4)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.39
μ/mm ⁻¹	7.063
F(000)	1928.0
Crystal size/mm ³	0.1 × 0.08 × 0.02
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54178)
2Θ range for data collection/°	6.94 to 130.42
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -29 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	51026
Independent reflections	7617 [R _{int} = 0.0627, R _{sigma} = 0.0451]
Data/restraints/parameters	7617/0/494
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0342, wR ₂ = 0.0685
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.0737
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.58/-1.14

$[(\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}(\text{tBu}_2))\text{Pt}(\text{CO}_2)\text{PPh}_3]$,

Identification code	RDCO2_0m
Empirical formula	$\text{C}_{108}\text{H}_{126}\text{Al}_2\text{O}_{4.5}\text{P}_4\text{Pt}_2$
Formula weight	2064.10
Temperature/K	193.02
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	12.5062(9)
b/Å	18.9753(13)
c/Å	21.5190(14)
$\alpha/^\circ$	97.690(2)
$\beta/^\circ$	92.244(2)
$\gamma/^\circ$	108.259(2)
Volume/Å ³	4788.0(6)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.432
μ/mm^{-1}	3.056
F(000)	2104.0
Crystal size/mm ³	$0.21 \times 0.05 \times 0.04$
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	10.202 to 49.426
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -22 \leq k \leq 22, -25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	92035
Independent reflections	16171 [$R_{\text{int}} = 0.0769, R_{\text{sigma}} = 0.0573$]
Data/restraints/parameters	16171/152/1194
Goodness-of-fit on F^2	1.094
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0478, wR_2 = 0.1076$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0700, wR_2 = 0.1163$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.55/-2.29

$[(\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}=\text{CHPh})\text{Al}(\text{tBu}_2))\text{Pt}(\text{CS}_2)\text{PPh}_3]$

Identification code	RDCS2_0m
Empirical formula	$\text{C}_{53}\text{H}_{61}\text{AlP}_2\text{PtS}_2$
Formula weight	1046.14
Temperature/K	193(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
$a/\text{\AA}$	20.0944(15)
$b/\text{\AA}$	14.1515(10)
$c/\text{\AA}$	17.3483(12)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	100.857(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	4845.0(6)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.434
μ/mm^{-1}	3.101
$F(000)$	2128.0
Crystal size/ mm^3	$0.120 \times 0.090 \times 0.060$
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
2Θ range for data collection/ $^\circ$	10.278 to 52.744
Index ranges	$-25 \leq h \leq 25, -17 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	80711
Independent reflections	9824 [$R_{\text{int}} = 0.0785, R_{\text{sigma}} = 0.0447$]
Data/restraints/parameters	9824/0/543
Goodness-of-fit on F^2	1.061
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0387, wR_2 = 0.0900$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0479, wR_2 = 0.0949$
Largest diff. peak/hole / e \AA^{-3}	4.74/-3.08

Abstract

Ambiphilic derivatives, which possess a Lewis acid (B or Al) and a Lewis base (P), are known for activating small molecules, stabilizing highly reactive species, but also to be used as metal-free catalyst. Because of their different coordination modes, they show different behaviour as ligand for transition metals. This thesis addresses two aspects of ambiphilic derivatives. The first one is about the interaction with small molecules and the organocatalysis, and the second one the coordination and the reactivity of metallic complexes with ambiphilic ligands.

The first chapter deals with the synthesis and the reactivity of phosphine-borane which possess an ortho-phenylene backbone. In the first part, compounds with different kind of Lewis base and acid have been synthesized. In a second part, catalytic properties of these derivatives have been evaluated for the reduction of carbon dioxide in presence of borane. These ambiphilic derivatives have revealed themselves as effective organocatalyst for this reaction. In a third part, a mechanistic study have been realised. During this study, a reaction intermediate has been isolated and characterized. This species, which possess a molecule of formaldehyde bridging between the atoms of phosphorus and boron, revealed itself more effective in catalysis than the previous catalyst. Indeed, no induction period has been observed during the reduction of carbon dioxide with this compound.

The second chapter relates the reactivity of a Pt complex which possess a phosphine-alane (PAI) type ambiphilic ligand. This complex involving a $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$ interaction, has already shown an interesting reactivity toward dihydrogene. In this chapter, his reactivity toward other kind of substrate has been studied. In a first part, the capacity of the PAI-Pt complex to activate a polar N-H bond has been evaluated. A complex coming from the oxidative addition of PhC(O)NH_2 over the platinum has been isolated and fully characterized. In a second part, the PAI-Pt complex has been set to react with CE_2 (E = O or S) type small molecules, and different coordination modes have been highlighted both in solution and in solid state. In particular a $\eta^1 \text{CO}_2$ coordinated complex has been isolated. During this work, the cooperativity of action metal/Lewis acid has been emphases.

Key words : Ambiphilic derivatives, organocatalysis, coordination chemistry

Résumé

Les dérivés ambiphiles, possédant un site acide de Lewis (B ou Al) et un site base de Lewis (P), sont connues pour activer les petites molécules, stabiliser des espèces hautement réactives, mais aussi pour se comporter comme des catalyseurs non-métalliques. Dans la mesure où ils présentent différents modes de coordination, ils possèdent des comportements variables en tant que ligands des métaux de transition. Cette thèse porte sur deux aspects des composés ambiphiles. Le premier concerne l'interaction avec les petites molécules et l'organocatalyse, et le second la coordination et la réactivité des complexes métalliques avec des ligands ambiphiles.

Le premier chapitre aborde la synthèse et la réactivité de phosphines-boranes possédant un espaceur de type ortho-phénylène. Dans une première partie, des composés possédant des sites base et acide de Lewis de nature différente ont été synthétisés. Dans une seconde partie, les propriétés catalytiques de ces dérivés ont été évaluées lors de la réduction du dioxyde de carbone en présence de boranes. Ces dérivés ambiphiles se sont révélés être des organocatalyseurs efficaces pour cette réaction. Dans une troisième partie, une étude mécanistique a été réalisée. Lors de cette étude, un intermédiaire réactionnel a pu être isolé et caractérisé. Cette espèce, possédant une molécule de formaldéhyde pontante entre les atomes de phosphore et de bore, s'est montrée plus efficace en catalyse que les catalyseurs précédents. En effet, aucune période d'induction n'est observée lors de la réduction du dioxyde de carbone avec ce dernier.

Le second chapitre aborde la réactivité d'un complexe de Pt possédant un ligand ambiphile de type phosphine-alane (PAI). Ce complexe comportant une interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{Al}$, avait déjà montré une réactivité intéressante vis-à-vis de l'hydrogène. Dans ce chapitre, sa réactivité vis-à-vis d'autres substrats a été étudiée. Dans une première partie, la capacité du complexe PAI-Pt à activer une liaison N-H polaire a, en particulier, été évaluée. Un complexe issu de l'addition oxydante de PhC(O)NH_2 sur le platine a pu être isolé et entièrement caractérisé. Dans une seconde partie, le complexe PAI-Pt a été mis en présence de petites molécules de type CE_2 ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) et différents modes de coordination ont pu être mis en évidence aussi bien en solution et qu'à l'état solide. En particulier, un complexe η^1 de CO_2 a été isolé. Au cours de ce travail, l'accent a été mis sur la coopérativité d'action métal/acide de Lewis.

Mots-clés : Dérivés ambiphiles, organocatalyse, chimie de coordination