



Ligands ambiphiles phosphine-borane : synthèse et coordination

Sylvain Bontemps

► To cite this version:

Sylvain Bontemps. Ligands ambiphiles phosphine-borane : synthèse et coordination. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00192021

HAL Id: tel-00192021

<https://theses.hal.science/tel-00192021>

Submitted on 26 Nov 2007

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.

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE
(SCIENCES)

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : chimie organométallique et de coordination

par

Sébastien BONTEMPS

Ligands ambiphiles phosphine-borane :
Synthèse et coordination

Soutenue le 24 octobre 2006 devant la Commission d'Examen :

Mme	O. Eisenstein	Directeur de Recherche C.N.R.S. à Montpellier	Présidente
M.	L. H. Gade	Professeur à l'Université d'Heidelberg	Rapporteur
M.	M. Lemaire	Professeur à l'Université de Lyon	Rapporteur
M.	R. Chauvin	Professeur à l'Université de Toulouse	
Mme	G. Bouhadir	Maître de conférence à l'Université de Toulouse	
M.	D. Bourissou	Directeur de Recherche C.N.R.S. à Toulouse	

Je tiens en premier lieu à exprimer une grande reconnaissance aux professeurs Lutz Gade et Marc Lemaire pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi qu'au directeur de recherche Odile Eisenstein et au professeur Remi Chauvin pour avoir participé à mon jury de thèse. Je les remercie tout particulièrement pour la discussion scientifique qui a pu avoir lieu lors de la soutenance.

Je voudrais également remercier Guy Bertrand et Antoine Baceiredo de m'avoir accueilli au sein du laboratoire hétérochimie fondamentale et appliquée.

Je voudrais maintenant remercier Ghenwa et Didier. J'ai passé avec, et grâce à vous quatre superbes années tant du point de vue scientifique, qu'humain, et je ne vous en remercierai jamais assez. Je n'oublie pas Blanca, par ta gentillesse et ta disponibilité tu complètes harmonieusement ce trio.

Merci Karinne, même sous la direction de Didier, notre collaboration a su rester une saine compétition à qui obtiendrait le premier la structure des composés ! Plus sérieusement, merci pour la quantité de calculs que tu as effectué, pour ta réactivité, et surtout pour ta gentillesse.

Merci à Philip Dyer, pour m'avoir accueilli à Durham avec beaucoup de gentillesse et d'attention (et un peu de lager et de crisps aussi).

Un grand merci à Heinz pour l'espace mémoire sur le disque dur afin de stocker les structures, et la formation pratique, très pratique pour les soirs et les week-ends.

Merci, évidemment, à l'ensemble des personnes des services d'analyse avec lesquelles j'ai pu travailler que ce soit à Durham ou à Toulouse, au LCC ou au bâtiment 2R1.

Et un grand merci à tout le monde là-bas à Durham : Carly (get me !), Will (don't drink your glass of wine so fast ...), Georg (über alles !), ou bien ici à Toulouse : Olivier (j'ai mal à l'épaule), Pierre (tu as reçu mon produit ?...heu il a été commandé ?), Maryse (as-tu compté le nombre de contrats que tu m'as fait signé ?), Seb M. (tu vas à quel restau ce soir ?), Delphine (y'aurais pas un pot par là ?), Tsuyoshi (c'est le bordel !), Matt (un amerloc qui s'intéresse au rugby...chapeau !) Stéphane (allez Saint O'), Fabien (oui, je m'occupe d'éteindre le pentane), Fred Ben (comment s'est passé ton examen de dégustation ?), Stéphanie (tu pourrais laisser un peu l'ordi quand même), Sylvie (t'y'aurais pas du scotch de couleur ?), Aimée (tu as bientôt fini de manipuler ?), Joan (oui tu as mûri pendant cette année à Riverside !), Pascoal (t'as pas un tournevis cruciforme petit, coudé rouge ? si. Je m'en doutais), Olivier (Mister chocolat), Manu M. (ma poule... !), Manu G. (allez les pousse citrouilles sortez de notre

terrain !), Jérôme (tu me dira à la fin où tu passais ton temps quand tu n'étais ni dans un labo ni dans l'autre ?), Cathy et Christian (Shirley et Dino !!), David P. (les extraterrestres sont parmi nous avec toi), David M. (you know what... I'm happy !), Xav (viva Euskadi), Sergio (mariquita), Emma (attends je te bouche le nez et tu essaies de boire !), Marie S. (merci pour les mikados), Aurélie (un autre cannelé ?), Marie B. (porte bonheur pas trop casse-pieds pour les cristaux d'or), Magalie (alors pour faire une cannule filtrante, très filtrante.... !), Colin (Téquila, tu me prêtes ton mouton j'ai un peu froid !!), Magnus (what ? I can't hear you, would you come into my office?) et enfin Gad (In Gad we trust....).

Enfin, merci Céline....

Résumé

Dans **le premier chapitre**, une étude bibliographique présente les rôles joués par les acides de Lewis du groupe 13, principalement du bore, en chimie organométallique. Même si dans ce domaine, ils sont principalement utilisés comme co-adduit, de rares exemples montrent que placés au sein d'un complexe métallique, ils peuvent (a) réaliser l'activation intramoléculaire d'une liaison M-X, (b) servir de point d'ancrage pour approcher un substrat riche en électrons du centre réactif et (c) interagir directement avec le métal lui-même.

Dans **le second chapitre**, la synthèse et l'étude de la structure adoptée par les ligands amphiphiles sont discutées. Les facteurs régissant les préférences structurales des composés mono, di et triphosphine-borane sont étudiés.

Dans **le troisième chapitre**, l'étude de la coordination de composés amphiphiles monophosphine-borane PB est réalisée vis-à-vis de complexes plan carré d⁸ ML₄. Deux modes de coordination sont mis en évidence présentant un acide de Lewis non impliqué dans la coordination P→M, puis en interaction avec un chlorure porté par le métal P→M-Cl→B.

Dans **le quatrième chapitre**, l'utilisation des composés diphosphine-borane PBP permet de mettre en évidence un troisième mode de coordination faisant apparaître une interaction M→B pour des complexes de rhodium, platine et palladium. L'analyse de cette interaction montre une forte dépendance vis-à-vis de la nature du métal.

Enfin, dans **le cinquième chapitre** la variation de la nature du précurseur métallique, ainsi que la modulation de l'acidité de Lewis du site accepteur conduisent à deux complexes d'or présentant une interaction originale Au-B par la coordination des composés monophosphine-borane PB.

L'ensemble de ce travail a été effectué en associant études expérimentales et études théoriques réalisées par Karinne Miqueu de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Mots clés : ligand amphiphile / borane / acide de Lewis / coordination / complexe / étude DFT / étude NBO

Avant propos

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au « Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction de Ghenwa Bouhadir et de Didier Bourissou. Les études théoriques ont été réalisées par K. Miqueu à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Conditions générales de manipulation

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon sec et séchés selon les méthodes appropriées : le dichlorométhane sur pentoxyde de phosphore ; le pentane, l'acétonitrile et le chloroforme sur hydrure de calcium ; le tétrahydrofurane, l'éther éthylique et le toluène sur sodium

Les chromatographies sont réalisées sur colonne de silicagel (60-100 Mesh).

Appareillage

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

^1H , ^{13}C : Bruker AC200, WM250, DPX300, Avance 300 et AMX400

^{11}B : Bruker AM300, Avance 300, AMX 400, Avance 500

^{31}P : Bruker AC200, Avance 300, AMX400, Avance 500

^{103}Rh , ^{195}Pt : Avance 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 , le trifluoroborane pour le ^{11}B , l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ^{31}P , $\Xi = 3,186447$ MHz pour le ^{103}Rh , Na_2PtCl_6 pour le ^{195}Pt . Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet).

Rayons X (RX) :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées en grande partie par Heinz Gornitzka sur un diffractomètre Bruker-AXS CCD-1000. Heinz m'a de plus permis de réaliser les dernières analyses cristallographiques par moi-même. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97^[1] et SHELXL-97.^[2]

Point de fusion :

Appareil digital Electrothermal.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant les méthodes d'ionisation chimique (IC-NH₃) ou d'impact électronique (IE) avec des spectromètres Hewlett Packard 5989A.

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 le logiciel de calcul Gaussian 98.^[3] Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle BP86^[4] (Approximation du Gradient Généralisé : GGA) et les fonctionnelles hybrides B3LYP^[4a,5] ou B3PW91.^[5a,6] Les bases pseudopotentiel (LanL2DZ,^[7] CEP-31G,^[8] SDD^[9]) ont été utilisées pour les métaux (Rh, Pd, Pt, Au) et la base de Pople tous électrons 6-31G(d) pour les autres atomes. Des orbitales de polarisation ont été ajoutées sur les atomes lourds.

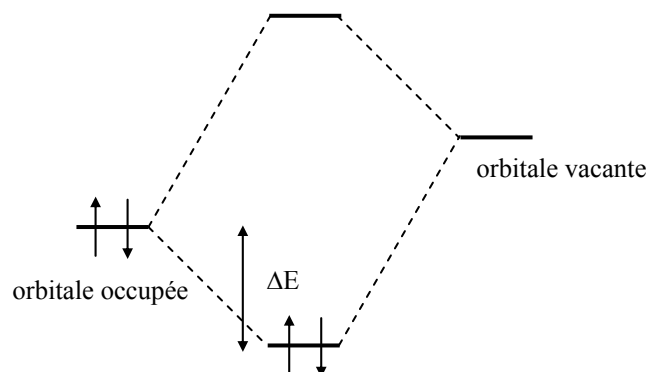
Une analyse des valeurs propres de la matrice de dérivées 2^{nde} (matrice Hessienne) a été menée de façon systématique afin de confirmer que les structures optimisées étaient bien des minima sur la surface de potentiel (minimum : toutes les valeurs propres sont positives).

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

Des calculs de type NBO^[10] (Natural Bond Orbital) ont été effectués afin de décrire l'interaction métal acide de Lewis. Il s'agit d'un traitement mathématique des fonctions propres, obtenu après un calcul itératif, permettant de localiser les doublets électroniques soit sur deux centres (liaison), soit sur un centre (paire libre). Un tel calcul permet de représenter les fonctions propres initiales sous une forme localisée correspondant au modèle de Lewis. Une paire libre, localisée sur un seul centre, est développée sur les orbitales atomiques de l'élément concerné. Une orbitale σ ou π est développée sur les orbitales atomiques s, p, d des deux centres impliqués dans la liaison.

Un tel calcul nous a permis entre autre :

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



- de déterminer les charges naturelles afin de quantifier le transfert électronique du métal vers l'acide de Lewis

Les différentes orbitales frontières et NLMO ont été tracées grâce au logiciel Molekel.^[11]

Références :

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* 1990, A46, 467.
- [2] G. M. Sheldrick, *Göttingen* 1997.
- [3] Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. K. Rabuck, Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.11.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.
- [4] a) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098-3100. b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, B33, 8822-8824. c) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, B34, 7406 (erratum).
- [5] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785-789.
- [6] K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das (Plenum, 1998).
- [7] a) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer, III, Ed. Plenum : New York, **1976**, 1-28. b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270-283. c) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 284-298. d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299-310
- [8] a) W. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 6026-6033. b) W. Stevens, J. Krauss, H. Basch, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 70, 612-630. c) T. R. Cunduri, W. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 98, 5555-5565.

- [9] a) M. Dolg, in *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistr*; Grotendorst, J., Ed. John von Neuman Institute for Computing : Jülich, **2000**, vol 1, pp 479-508. b) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866-872. c) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* **1990**, 77, 123-141.
- [10] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926. b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211-7218.
- [11] a) P. F. Flükiger, *Development of the molecular graphics package MOLEKEL and its application to selected problems in organic and organometallic chemistry*, thèse, Université de Geneva, Suisse, **1992**. b) S. Portmann, H. P. Lüthi, *MOLEKEL : An Interactive Molecular Graphics Tool*. *Chimia*, 54, **2000**.

Abréviations :

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

IR : Infra Rouge

RX : Rayons X

IE : Impact Electronique

IC : Ionisation Chimique

Tf : Température de fusion

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

HO : Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée

BV : Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante

Et₂O : Ether diéthylique

THF : Tetrahydrofurane

CH₂Cl₂ : dichlorométhane

DMAP : diméthylaminopyridine

cod : cyclooctadiène

nbd : norbornadiène

Ar : Aryle

t-Bu : tertibutyle

i-Pr : isopropyle

c-Hex : Cyclohexyle

Mes : Mésityle

Me : Méthyle

Ph : Phényle

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.....	2
---	----------

I. LE BORE EN TANT QU'ACIDE DE LEWIS.....	3
--	----------

II. LES ACIDES DE LEWIS COMME COCATALYSEURS ET POINTS D'ANCRAGE	4
--	----------

III. BASICITE DES METAUX DE TRANSITION ET INTERACTION $M \rightarrow BR_3$	12
--	-----------

IV. OBJECTIF DE CE TRAVAIL.....	21
--	-----------

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET STRUCTURE DES COMPOSÉS AMBIPHILES	25
--	-----------

I. MONOPHOSPHINE-BORANE	27
--------------------------------------	-----------

II. LIGANDS DI ET TRIPHOSPHINE AVEC L'ESPACEUR PHENYLE	39
---	-----------

II. CONCLUSION	45
-----------------------------	-----------

CHAPITRE III : CHIMIE DE COORDINATION DES LIGANDS MONOPHOSPHINE-BORANE - PARTIE 1	25
--	-----------

**I.MODE 1 : SIMPLE COORDINATION DE LA PHOSPHINE AVEC
L'ACIDE DE LEWIS SPECTATEUR 59**

II.MODE 2 : DOUBLE COORDINATION $P \rightarrow Pd-Cl \rightarrow B$ 61

III.MODE 3 : ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE 63

IV.PERSPECTIVES CONCERNANT L'ACTIVATION M-X 70

V.CONCLUSION 72

CHAPITRE IV : CHIMIE DE COORDINATION DES LIGANDS DIPHOSPHINE-BORANE	79
--	-----------

**I.COORDINATION DU COMPOSE DIPHOSPHINE-BORANE SUR
UN PRECURSEUR DE RHODIUM (GROUPE 9, d^8)..... 81**

II.COORDINATION SUR DES METAUX d^8 DU GROUPE 10 ... 90

**III.COORDINATION SUR UN PRECURSEUR DE CUIVRE (d^{10} ,
GROUPE 11) 94**

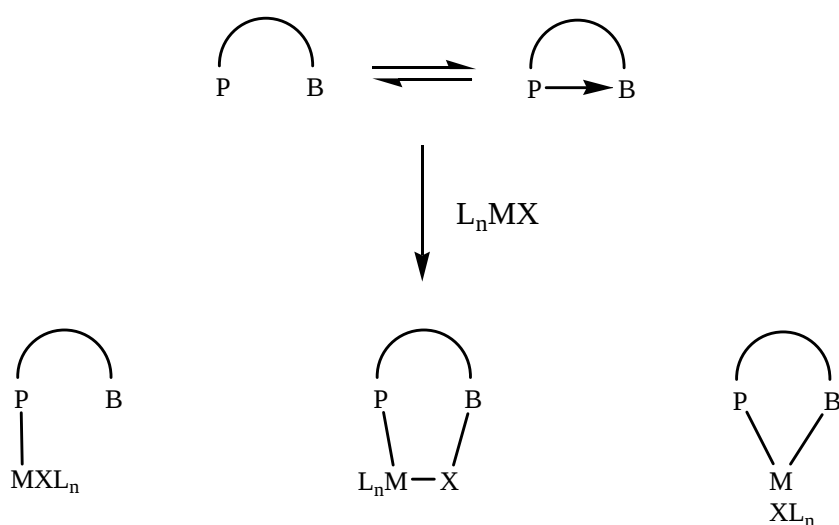
IV.CONCLUSION	96
CHAPITRE V : CHIMIE DE COORDINATION DES LIGANDS MONOPHOSFINE-BORANE - PARTIE 2.....	
104	
I.MISE EN EVIDENCE D'UNE INTERACTION Au-B	106
II. ETUDE DE L'INTERACTION Au-B	109
III.PERSPECTIVES EN CATALYSE	115
IV.CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	117
CONCLUSION GENERALE	124
ANNEXE.....	126

Introduction

Générale

Les acides de Lewis suscitent un intérêt croissant en chimie de coordination où ils sont employés dans la majorité des cas comme cocatalyseurs. Contrairement à la catalyse bifonctionnelle développée avec succès en chimie organique, très peu de systèmes catalytiques organométalliques combinent un acide et une base de Lewis.

Notre objectif consiste à étudier le comportement de composés ambiphiles, associant une phosphine comme base de Lewis à un borane comme acide de Lewis, vis-à-vis de métaux de transition. Nous montrerons qu'en solution, comme à l'état solide, ces composés peuvent adopter différentes formes.



Dans une introduction bibliographique, nous décrirons les différents rôles joués par les acides de Lewis du groupe 13, et plus particulièrement du bore en chimie organométallique. Ces descriptions nous permettront alors d'envisager trois modes de coordination avec des composés ambiphiles. Les chapitres suivants nous serviront ainsi à exposer les différentes stratégies adoptées afin de mettre en évidence chacun de ces modes.

L'ensemble de ce travail a été effectué en associant études expérimentales en solution et à l'état solide et études théoriques réalisées par Karinne Miqueu de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Chapitre I

Introduction

Bibliographique

I. LE BORE EN TANT QU'ACIDE DE LEWIS 3

I.1. La notion d'acidité 3

I.2. Le bore en tant qu'acide de Lewis 3

II. LES ACIDES DE LEWIS COMME COCATALYSEURS ET POINTS D'ANCRAGE 4

II.1. Activation M-X intermoléculaire : polymérisation des oléfines 4

II.2. Les acides de Lewis comme point d'ancrage 6

II.3. Activation M-X intramoléculaire 8

II.3.1. Interaction $M-Cl \rightarrow B$ intramoléculaire 8

II.3.2. Activation Zr-C 9

II.3.3. Application catalytique mettant en jeu l'activation intramoléculaire d'une
liaison M-X par un alane 10

III. BASICITE DES METAUX DE TRANSITION ET INTERACTION $M \rightarrow BR_3$ 12

III.1. Mode a : donation $M \leftarrow L$ - rétrodonation $M \rightarrow L$ 12

III.2. Mode b : mise en commun d'électrons M-X - rétrodonation $M \rightarrow X$ 14

III.3. Mode c : donation métal $\rightarrow$ acide de Lewis 15

III.3.1. Interaction métal $\rightarrow$ proton 15

III.3.2. Interaction métal $\rightarrow$ acide de Lewis du groupe 13 16

IV. OBJECTIF DE CE TRAVAIL 21

L'objectif majeur de ce travail de thèse concerne l'incorporation d'un acide de Lewis, au sein de complexes de métaux de transition, pour permettre d'étudier expérimentalement et théoriquement les interactions mises en jeu entre l'acide et le fragment métallique. Lors de cette introduction bibliographique, nous allons donc nous attacher à montrer les différents rôles joués par les acides de Lewis en chimie organométallique, en nous intéressant aux acides du groupe 13 et plus particulièrement au bore.

I. LE BORE EN TANT QU'ACIDE DE LEWIS

I.1. La notion d'acidité

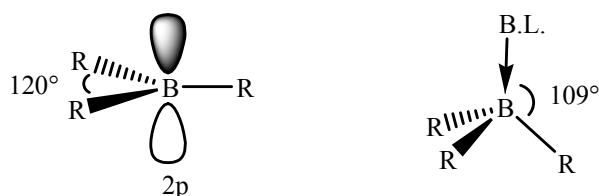
La notion d'acidité a d'abord été introduite par Arrhenius qui a obtenu le prix Nobel en 1903. Il définit un acide comme un composé se dissociant dans l'eau pour donner des cations H^+ . En 1923, la théorie de Brønsted et Lowry en décrivant les acides comme étant des donneurs de protons, permet de prendre en compte des solvants autres que l'eau.^[1] La définition de Lewis, la même année, élargie le concept d'acidité à un transfert de charge.^[2, 3] Un acide au sens de Lewis, devient une espèce capable de recevoir un doublet électronique. Autrement dit, du plus simple au plus complexe, un acide de Lewis possède une lacune électronique.

I.2. Le bore en tant qu'acide de Lewis

Tout en étant le seul élément non métallique du groupe 13, le bore comme les autres éléments du groupe est par nature un parfait « candidat à l'acidité » au sens de Lewis. De configuration $2s^2 2p^1$, il ne possède en effet que 6 électrons de valence lorsqu'il est tricoordonné. Il est alors hybridé sp^2 , se caractérise par une géométrie trigonale plan et présente une orbitale 2p vacante perpendiculaire au plan qu'il forme avec ses substituants. Le recouvrement entre l'orbitale 2p vacante et une orbitale pleine d'une base de Lewis provoque le passage de l'hybridation sp^2 à sp^3 . L'atome de bore adopte alors une géométrie

tétraédrique. Le degré d'hybridation peut être évalué par la somme des angles RBR évoluant entre 360° lorsqu'il est hybridé sp^2 et que l'atome conserve sa propriété d'acide de Lewis, et 327° pour une hybridation sp^3 .

Figure 1 : géométrie de l'atome de bore dans les états d'hybridation sp^2 et sp^3

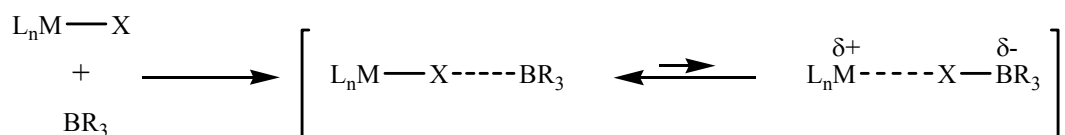


Dans la suite de ce chapitre nous détaillerons, dans un premier temps, le rôle principal de cocatalyseur joué par les acides de Lewis en chimie organométallique. Nous montrerons ensuite que placé au sein d'un complexe, il peut aussi servir de point d'ancrage pour approcher un substrat riche en électrons du centre réactif. Enfin, nous présenterons de récentes études sur la coordination directe entre un borane et le métal lui-même.

II. LES ACIDES DE LEWIS COMME COCATALYSEURS ET POINTS D'ANCRAGE

Les acides de Lewis et en particulier les boranes sont principalement utilisés en chimie organométallique comme cocatalyseurs. Ils tiennent ce rôle par leur capacité à interagir avec un ligand X porté par un métal de transition. Cette interaction permet l'activation de la liaison M-X qui génère l'espèce métallique active en catalyse.

Figure 2 : processus bimoléculaire d'activation d'une liaison M-X

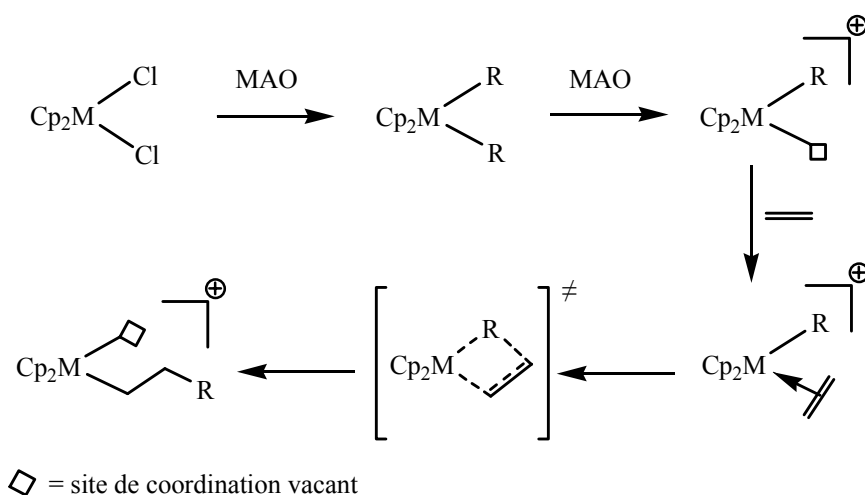


II.1. Activation M-X intermoléculaire : polymérisation des oléfines

L'application la plus importante, tant du point de vue académique qu'industriel, d'activation de liaison M-X par un acide de Lewis reste la catalyse de polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta.^[4-6]

C'est dans les années 50 que Ziegler et Natta décrivent une catalyse hétérogène de polymérisation stéréosélective d' α -oléfines, en associant un complexe métallique et un acide de Lewis $[\text{TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}]$. Les travaux de Breslow, Newburg^[7, 8] et de Natta, Pino et col.^[9] ont mis en évidence le même type d'activité en catalyse homogène grâce au système $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ pour la formation de polyéthylène. En 1980, la découverte du MAO (Méthylaluminoxane) associé à l'utilisation du zirconium comme centre métallique actif marque le véritable essor de la catalyse de polymérisation par les métallocènes.^[10, 11] En effet, cette combinaison, en générant un centre métallique plus réactif, a permis d'élargir la variété d'oléfines polymérisables. Malgré une structure non encore complètement élucidée, le mécanisme largement admis fait jouer au MAO un rôle prépondérant.^[12, 13] Il permet, dans un premier temps, de réaliser l'échange halogène/alkyle, puis d'abstraire un groupement alkyle pour générer une espèce métallique cationique. Le complexe formé est alors l'espèce réellement active dans le cycle catalytique. En effet, la présence d'un site vacant sur le métal permet la coordination de l'oléfine et l'insertion de cette dernière dans la liaison M-R. Le nouveau site de coordination alors libéré permet la propagation du processus.

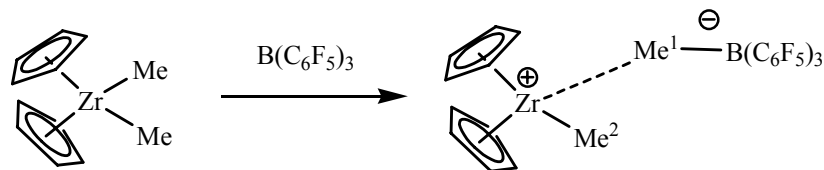
Figure 3 : mécanisme général de la polymérisation des oléfines



L'étape clé de ce processus est l'abstraction du groupement alkyle par un acide de Lewis pour générer l'espèce métallique active. L'utilisation de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a permis une avancée significative en permettant de mettre en évidence cette étape d'activation.^[14, 15] Ainsi la réaction de cet acide de Lewis avec le complexe Cp_2ZrMe_2 conduit à un nouvel adduit,

caractérisé par diffraction des rayons X, dans lequel un des méthyles interagit très fortement avec le borane mais très faiblement avec le zirconium. L'interaction $\text{Me}^1\text{-B}$ est caractérisée par une distance de 1,663 Å et un atome de bore pyramidal [$\Sigma\alpha\text{B} = 332,8^\circ$]. Cela provoque un net allongement (+ 0,30 Å) de la liaison Zr-Me [$d(\text{Zr-Me}^1) = 2,549$ Å vs $d(\text{Zr-Me}^2) = 2,252$ Å].

Figure 4 : mise en évidence structurale de l'activation d'une liaison Zr-Me



Des avancées significatives ont donc été réalisées grâce à l'utilisation de nouveaux acides de Lewis confirmant l'importance de cette espèce dans le processus catalytique. Compte tenu des enjeux, la synthèse à la fois de nouveaux complexes et mais aussi de nouveaux acides de Lewis continue de susciter de nombreux travaux de recherche.^[16]

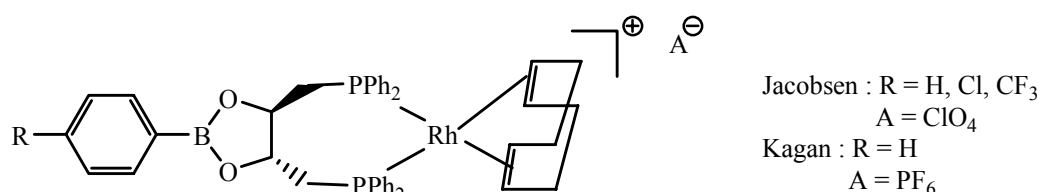
La catalyse de polymérisation des oléfines représente un des exemples les plus étudiés concernant l'activation d'un catalyseur métallique par un acide de Lewis. Malgré ces études, la compréhension incomplète du mécanisme d'action de l'acide de Lewis semble empêcher la diminution des larges excès de cocatalyseur employés.^[17] D'autres transformations permettent d'observer un effet coopératif positif de l'ajout d'acide de Lewis. C'est par exemple le cas de l'hydrocyanation des oléfines par des complexes de nickel, mais de nouveau le rôle exact de l'acide de Lewis est difficile à déterminer précisément.^[18] Afin de mieux appréhender les interactions mises en jeu avec un acide de Lewis, plusieurs équipes l'ont directement greffé sur un complexe organométallique. Les exemples décrits montrent que l'acide de Lewis ainsi incorporé peut adopter deux comportements différents. Nous montrerons comment les acides de Lewis peuvent (a) jouer un rôle de point d'ancrage pour approcher un substrat du centre métallique et (b) servir de cocatalyseur intramoléculaire.

II.2. Les acides de Lewis comme point d'ancrage

L'utilisation d'acide de Lewis au sein d'un complexe pour approcher et activer un substrat vers le centre actif s'inspire de la catalyse bifonctionnelle développée en chimie organique.^[19] Ce principe peu développé en chimie organométallique, a été utilisé

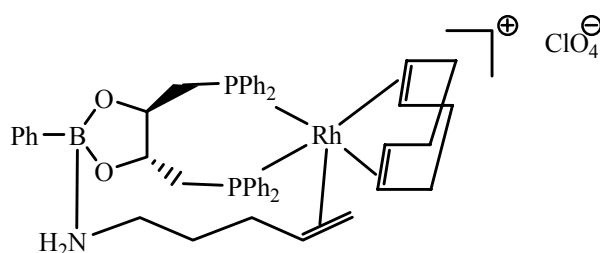
simultanément mais indépendamment en 1993 par H. Kagan et E. Jacobsen.^[20, 21] Les deux groupes se sont ainsi inspirés de la DIOP développée par Kagan,^[22] dans laquelle le diméthylméthylène reliant les deux atomes d'oxygène est remplacé par un fragment boroaryle. Ils ont ainsi pu décrire la synthèse de plusieurs complexes de rhodium représentés ci-dessous pour étudier leurs capacités de coordination et leurs activités catalytiques sur des substrats bifonctionnels.

Figure 5 : complexes Rh-boraDIOP



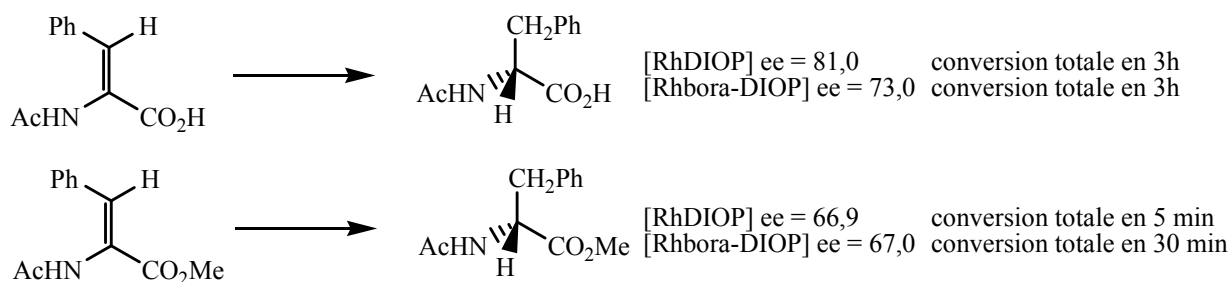
Jacobsen a pu mettre en évidence la double coordination d'un substrat bifonctionnel, de type amine insaturée, à la fois sur le métal et sur l'acide de Lewis par des études en RMN ¹H.

Figure 6 : mode de coordination d'une amine insaturée



Pour sa part, Kagan a comparé les activités catalytiques du complexe de rhodium avec les ligands DIOP et bora-DIOP dans des réactions d'hydrogénation asymétriques. Il montre que même si les excès énantiomériques sont comparables, contrairement à ce qui était attendu, les activités sont parfois moins bonnes avec la bora-DIOP. Ainsi, l'hydrogénation catalytique de la N-acétyldéhydrophénylalanine, dans l'éthanol, est réalisée avec un excès énantiomérique plus faible avec le complexe [Rh-bora-DIOP]. Avec l'ester méthylique du même substrat, le complexe [Rh-bora-DIOP] est six fois moins rapide que le [RhDIOP] pour une conversion totale.

Figure 7 : Tests catalytiques : comparatif [Rh-bora-DIOP]/[RhDIOP]



Pour cette réaction, il semble donc qu'aucun effet coopératif sur la catalyse, dû à la coordination de l'amide sur l'acide de Lewis, ne soit observé. Cette approche visant à incorporer un acide de Lewis sur un complexe métallique, a été utilisée non seulement pour approcher un substrat, mais aussi pour permettre l'activation intramoléculaire de liaisons M-X.

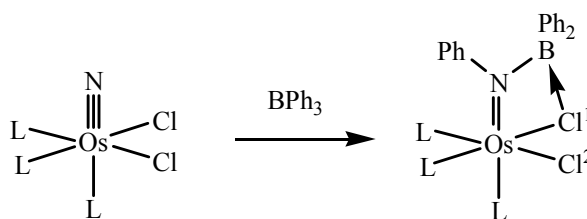
II.3. Activation M-X intramoléculaire

Nous avons vu que l'activation d'une liaison M-X par un acide de Lewis constitue l'étape clé de la polymérisation de type Ziegler-Natta. Un des problèmes de ce système reste cependant le large excès d'activateur nécessaire pour la catalyse. A ce titre, l'activation intramoléculaire suscite un intérêt car elle permet d'avoir un meilleur contrôle sur l'approche de l'acide de Lewis et donc sur son activité.

II.3.1. Interaction M-Cl→B intramoléculaire

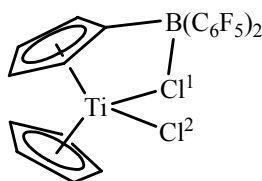
Dans la littérature, deux exemples d'interaction intramoléculaire M-Cl→BR₃ sont structuralement caractérisés. La réaction du triphényl borane sur un complexe d'osmium nitrido provoque l'insertion de l'atome d'azote dans une des liaisons B-C. ^[23] L'atome de bore tricoordonné conservant sa propriété d'acide de Lewis interagit alors avec un chlorure présent sur le métal sans se pyramidaliser [$\Sigma\alpha\text{B} = 359,2^\circ$]. L'interaction Cl→B est caractérisée par une distance de 2.078(14) Å. Par comparaison avec le deuxième chlorure présent sur le métal, ce complexe montre un allongement très faible (+0,07 Å) de la liaison Os-Cl [$d(\text{Os-Cl}^1) = 2,403(3)$ Å vs $d(\text{Os-Cl}^2) = 2,335(3)$ Å].

Figure 8 : synthèse et structure du complexe d'osmium avec interaction Cl→B



Le deuxième exemple est un titanocène, dont un des cyclopentadiényles porte un fragment acide de Lewis $B(C_6F_5)_2$.^[24] L'interaction $Cl \rightarrow B$ caractérisée par une distance de 2.007(4) Å provoque dans ce cas la pyramidalisation de l'atome de bore [$\Sigma\alpha B = 341,5(8)^\circ$]. De nouveau, la présence d'un deuxième atome de chlore sur le métal permet une comparaison des longueurs de liaison Ti-Cl. Les valeurs des distances [Ti-Cl¹ = 2.464(1) Å, Ti-Cl² = 2.323(1) Å] montrent que l'interaction avec l'acide de Lewis induit l'allongement de la liaison M-X (+ 0,14 Å).

Figure 9 : structure du complexe de titane avec interaction $Cl \rightarrow B$



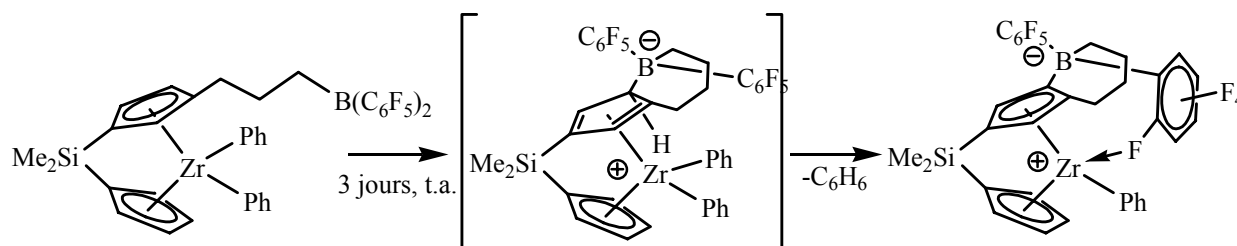
Dans ces deux cas, une interaction $Cl \rightarrow B$ est observée. Comme le montre le premier exemple, une telle interaction ne provoque pas obligatoirement la pyramidalisation de l'acide de Lewis. De plus, il faut un atome de bore très acide de Lewis dans le deuxième exemple, pour que l'activation de la liaison M-X se caractérise par un allongement significatif de cette dernière. Il semble donc délicat sur ces deux seuls exemples d'établir une règle générale quant à la caractérisation structurale d'une interaction $Cl \rightarrow B$ et surtout de l'activation M-Cl induite. Notons enfin qu'à notre connaissance aucune étude d'activité n'a été réalisée sur ces complexes pour évaluer l'activation de la liaison M-Cl.

II.3.2. Activation Zr-C

G. Erker a également voulu incorporer un acide de Lewis au sein d'un complexe métallique. En incorporant un fragment $B(C_6F_5)_2$, il a mis en évidence une activation Zr-C au sein de la sphère de coordination du métal.^[25] En effet, le complexe de zirconium, synthétisé

par hydroboration, réagit à température ambiante sur quelques jours par l'intermédiaire de l'acide de Lewis et par perte d'une molécule de benzène.

Figure 10 : complexe de zirconium

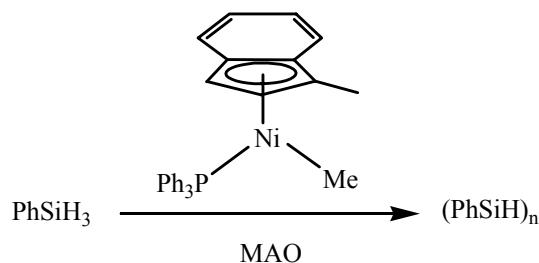


Même si le fragment $B(C_6F_5)_2$ présente une forte acidité, cette réaction particulière montre le potentiel en réactivité que peut apporter l'utilisation d'un acide de Lewis au sein de la sphère de coordination d'un métal. A notre connaissance, seul un exemple de transformation catalytique postulant une activation intramoléculaire d'une liaison Ni-Me par un acide de Lewis a été décrit. Nous allons maintenant décrire cet exemple.

II.3.3. Application catalytique mettant en jeu l'activation intramoléculaire d'une liaison M-X par un alane

L'équipe de D. Zargarian s'est intéressée au rôle du MAO comme cocatalyseur intermoléculaire de polymérisation déshydrogénante de silane, avec comme catalyseur le complexe de nickel décrit ci-dessous noté [Ni].^[26] Leur stratégie consistait à remplacer le MAO par un acide de Lewis de structure bien définie.

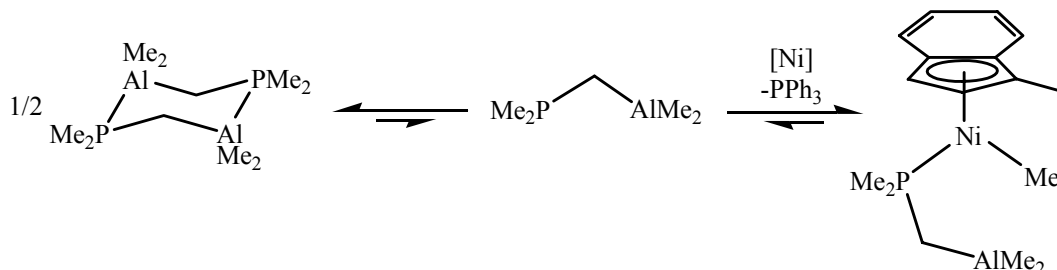
Figure 11 : catalyse par activation intermoléculaire du MAO



Ils ont alors étudié cette réaction catalytique remplaçant le MAO par un composé ambiphile $Me_2PCH_2AlMe_2$.^[27] Ce composé présente en solution un équilibre entre une forme dimère et monomère déplacé vers le dimère. Cependant en présence du complexe [Ni] un

équilibre s'établirait avec un nouveau complexe dans lequel le ligand PPh_3 aurait été déplacé par la phosphine plus basique du ligand ambiphile.

Figure 12 : insertion du ligand ambiphile au sein d'un complexe de nickel



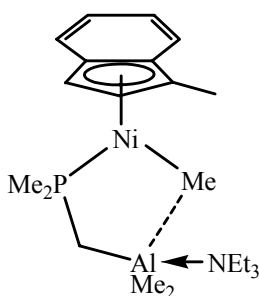
Les études catalytiques montrent alors que le mélange $[\text{Ni}]/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2$ est 50 fois plus actif que le complexe $[\text{Ni}]$ seul. De plus l'ajout de base telle que la triéthylamine en favorisant la forme monomère du composé ambiphile permet de déplacer un peu plus les équilibres vers la formation du nouveau complexe. Ainsi le système $[\text{Ni}]/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2/\text{NEt}_3$ est lui 170 fois plus réactif.

Figure 13 : résultats des tests catalytique

Système	$[\text{Ni}]$	$[\text{Ni}]/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2$	$[\text{Ni}]/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2/\text{NEt}_3$
TOF (h^{-1})	11	554	1760

Pour expliquer cette augmentation d'activité, l'activation intramoléculaire de la liaison Ni-Me par l'acide de Lewis est supposée. En effet, les études par RMN TOCSY, sur le complexe $[\text{Ni}]/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2/\text{NEt}_3$, montrent une proximité spatiale entre l'acide de Lewis et le groupement méthyle. L'absence d'études par diffraction des rayons X ne permet cependant pas de caractériser le type d'interaction entre le méthyle et l'acide de Lewis.

Figure 14 : adduit $[\text{Ni}]/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2/\text{NEt}_3$



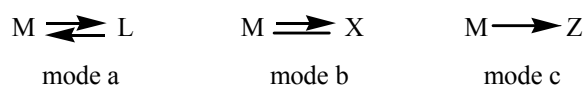
Ce système constitue donc le seul exemple d'activité induite par l'activation intramoléculaire d'une liaison Ni-Me par un acide de Lewis.

Les rares exemples que nous venons de décrire montrent donc le potentiel d'une activation intramoléculaire par un acide de Lewis. Placé au sein d'un complexe organométallique, un acide de Lewis peut tenir un dernier rôle : être ligand d'un métal de transition. Dans ce cas, le transfert ne se ferait plus dans le sens ligand→métal, mais dans le sens métal→ligand, le métal servant alors de base de Lewis.

III. BASICITE DES METAUX DE TRANSITION ET INTERACTION $M \rightarrow BR_3$

De manière générale, trois types d'interactions impliquent un transfert de charge du métal vers le ligand.

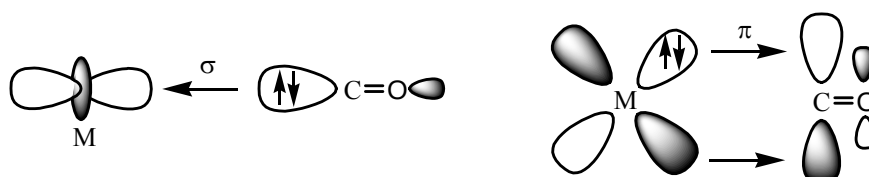
Figure 15 : trois types d'interaction dans lesquelles le métal sert de base



III.1. Mode a : donation $M \leftarrow L$ - rétrodonation $M \rightarrow L$

La coordination d'un ligand L sur un métal se fait classiquement par le transfert d'un doublet électronique du ligand vers le métal. La présence d'une orbitale vacante accessible et de bonne symétrie sur le ligand peut permettre un transfert inverse de densité électronique, on parle alors de rétrodonation. Par exemple, sur le modèle donneur-accepteur, l'interaction M-CO est décrite comme le recouvrement (a) de type σ entre une orbitale occupée de CO et une orbitale moléculaire vide du métal et (b) de type π entre une orbitale d pleine du métal et l'orbitale antiliante du carbonyle.

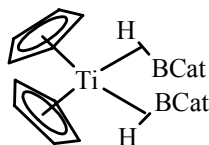
Figure 16 : interaction M-CO



Le transfert électronique se fait aussi dans les deux sens, le métal et le ligand étant à la fois acides et bases de Lewis. Le rapport théorique donation/rétrodonation, introduit par Frenking, permet d'évaluer la part relative des deux transferts.^[28] Dans le cas du monoxyde de carbone il est ainsi très généralement nettement inférieur à 1, indiquant un transfert plus important dans le sens $M \rightarrow CO$. D'autres types de ligands peuvent présenter ce type de rétrodonation π comme les oléfines, les carbènes, les phosphites...^[29]

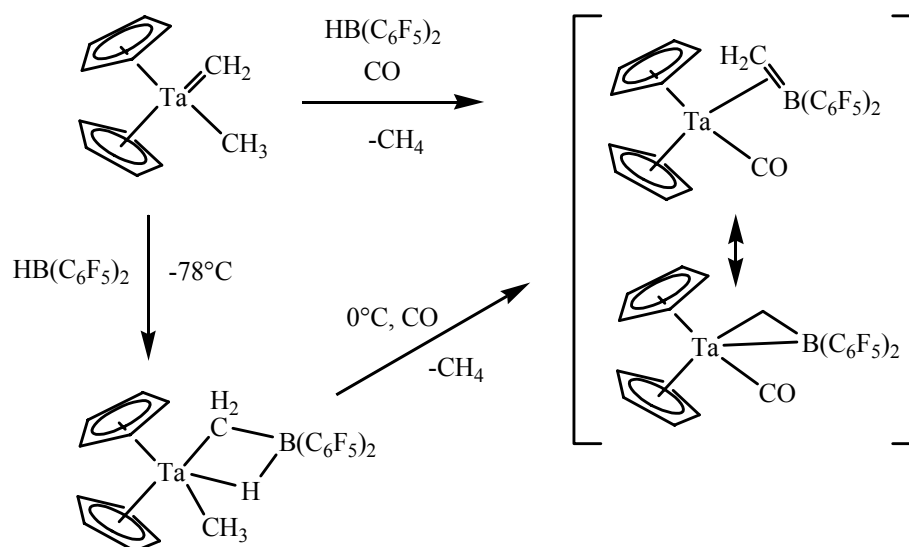
Un autre type d'interaction, cette fois-ci à trois centres, peut également être classé comme une interaction faisant intervenir un processus de donation-rétrodonation. Ce type d'interaction, entre un centre métallique et une liaison B-H, a été mis en évidence par J. F. Hartwig avec des complexes de type titanocène dans lesquels un ou deux catécholborane viennent se coordonner au centre métallique par la liaison B-H.^[30-32] Les interactions Ti-H et Ti-B sont respectivement caractérisées par des distances de 1,74(4) Å et 2,335(5) Å. Les atomes de titane et d'oxygène forment un plan presque parfait avec l'atome de bore [$\Sigma\alpha B = 359,3(10)^\circ$]. Les calculs montrent une donation de densité électronique de l'orbitale σ de la liaison B-H et une rétrodonation du métal dans l'orbitale vacante 2p de l'atome de bore.

Figure 17 : la liaison B-H comme ligand d'un métal de transition



L'hydroboration d'un complexe de carbène conduisant à un adduit entre le métal et la double liaison C-B permet à W. Piers de décrire le même type d'interaction à trois centres.^[33]
^{34]} L'atome d'hydrogène est cette fois remplacé par un atome de carbone.

Figure 18 : complexe de tantalocène : interaction à trois centres



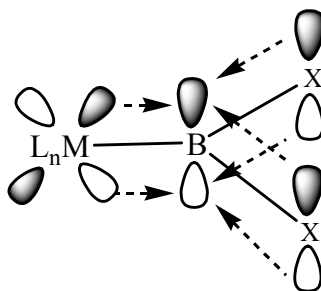
L'interaction entre le métal et l'acide de Lewis se caractérise alors par une distance Ta-B de 2,728(6) Å et un bore pyramidal [$\Sigma\alpha\text{B} = 354,1^\circ$].

III.2. Mode b : mise en commun d'électrons M-X - rétrodonation

M→X

Les ligands X peuvent également permettre une rétrodonation du métal vers le ligand. Un recouvrement est possible entre une orbitale pleine du métal et une orbitale vacante du ligand. Les complexes de boryle constituent un bon exemple de ce type d'interaction. En effet par rétrodonation, l'orbitale vacante de l'atome de bore peut accepter la densité électronique du métal. La contribution de cette interaction n'est cependant pas si évidente à déterminer, car elle est en concurrence avec la stabilisation, que peuvent apporter les substituants du bore.^[28, 35]

Figure 19 : modèle de stabilisation de l'orbitale 2p du bore^[35]



III.3. Mode c : donation métal→acide de Lewis

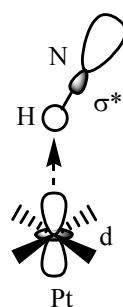
Les interactions dans lesquelles le transfert de densité ne se fait que dans le sens métal→ligand, sont beaucoup plus rares, une majorité des exemples concernant le ligand proton.

III.3.1. Interaction métal→proton

Différentes études théoriques et expérimentales ont montré que la force d'une interaction inter ou intramoléculaire $H\cdots M$ augmente avec la basicité du métal.^[36, 37] Ainsi, sur la base d'études par spectroscopie infrarouge, la force de l'interaction intermoléculaire entre un métal du groupe 9 et le proton d'un groupement hydroxyle ($M\cdots H-O$) augmente lors du passage de Co à Rh puis Ir.

Brammer a été le premier à décrire cette interaction non pas comme une interaction agostique, mais comme une liaison hydrogène. En effet, le contact quasi-linéaire de l'hydrogène d'une amine avec un complexe de platine lui a permis de proposer une interaction à deux centres. Le complexe d^8 plan carré présente ainsi une orbitale dz^2 , orientée perpendiculairement au plan, en direction de l'atome d'hydrogène. L'interaction correspond au recouvrement entre cette orbitale et une orbitale vacante antiliante de l'amine.^[38, 39]

Figure 20 : schéma interaction $M\rightarrow H-X$

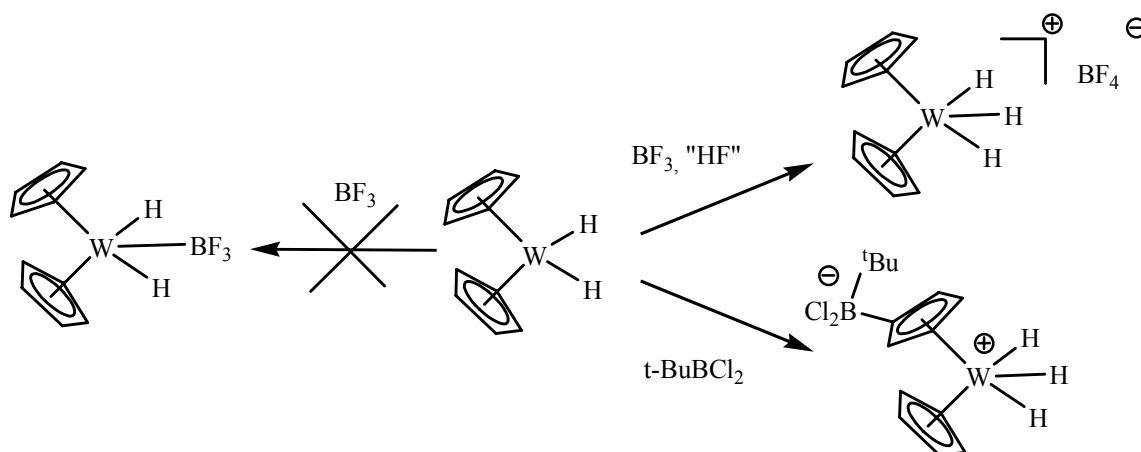


La simple interaction $M\rightarrow X$ où le métal sert de base de Lewis et X d'acide de Lewis est peu fréquente en dehors des cas présentés avec $X = H$. Quelques exemples existent avec des composés dans lesquels $X = Ag$.^[40] Il en est de même concernant les acides de Lewis du groupe 13 que nous allons maintenant décrire plus en détail.

III.3.2. Interaction métal→acide de Lewis du groupe 13

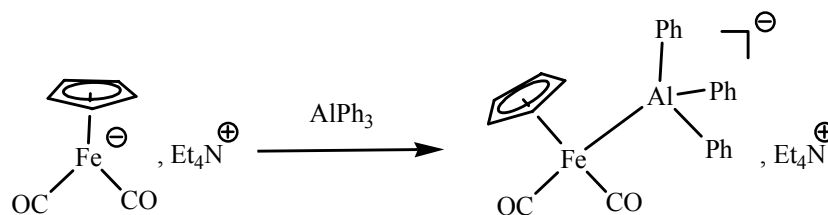
Dans l'histoire des complexes de boranes, l'interaction directe entre un métal de transition et un atome de bore acide de Lewis est discutée depuis les années 60. En effet, sur la base d'études par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire D. F. Shriver a postulé la présence d'une interaction W→B dans un adduit issu de la réaction entre un complexe de tungstène Cp_2WH_2 avec BF_3 .^[41, 42] Cependant de récentes études s'appuyant cette fois sur des analyses par diffraction des rayons X montrent que cette réaction ne donne pas le complexe postulé, mais une paire d'ions avec l'addition formelle de « HF ».^[43] Cette étude montre également que la réaction du même précurseur métallique avec un autre borane, $t\text{-BuBCl}_2$, conduit au greffage de l'acide sur un des cyclopentadiényles pour former le complexe zwitterionique.

Figure 21 : réactions entre un complexe de tungstène et deux boranes



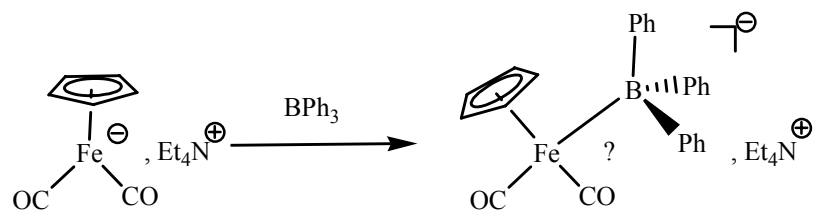
C'est l'utilisation de métaux anioniques qui a conduit à la première interaction métal→acide de Lewis du groupe 13. En 1979, Burlitch et col. décrivent la réaction d'un complexe de fer anionique avec le triphénylalane conduisant à un complexe d'alane caractérisé à l'état solide.

Figure 22 : premier complexe métal→acide de Lewis du groupe 13



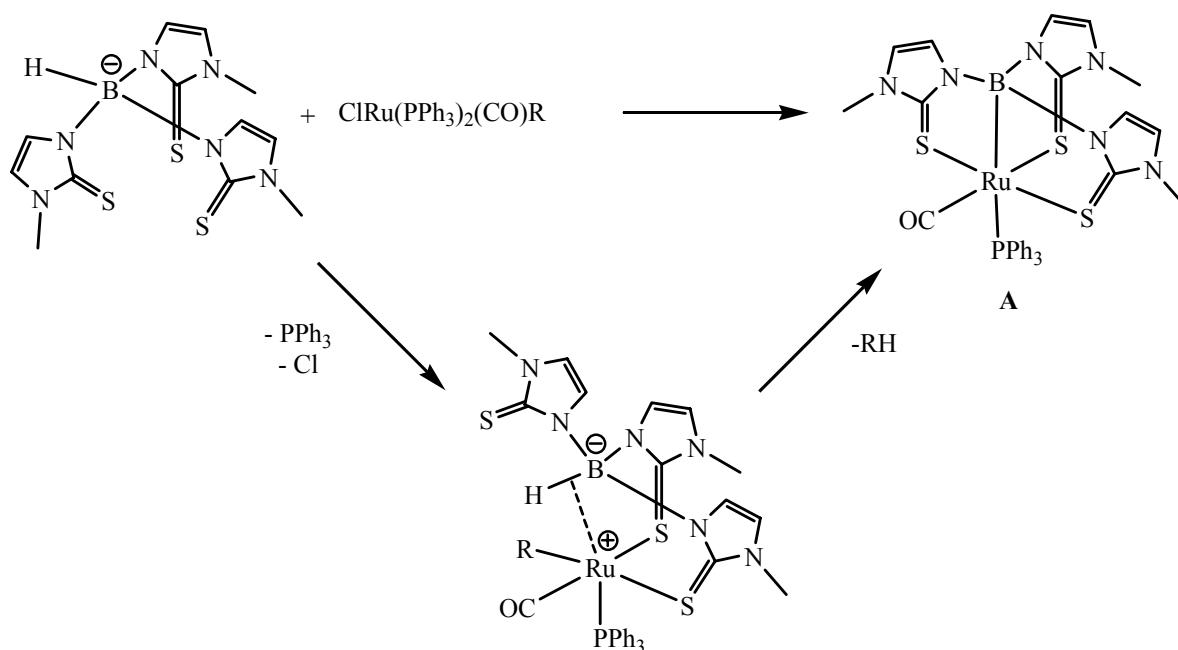
L'interaction est caractérisée par une distance Fe-Al de 2,5 Å et un atome d'aluminium pyramidal [$\Sigma\alpha\text{Al} = 336^\circ$]. La réaction du même complexe de fer avec l'acide de Lewis triphénylborane semble conduire au même type de complexe d'après les caractérisations en solution (RMN, IR). L'absence d'étude par diffraction des Rayons X ne permet cependant pas de caractériser l'interaction Fe→B à l'état solide.

Figure 23 : premier complexe métal→borane ?



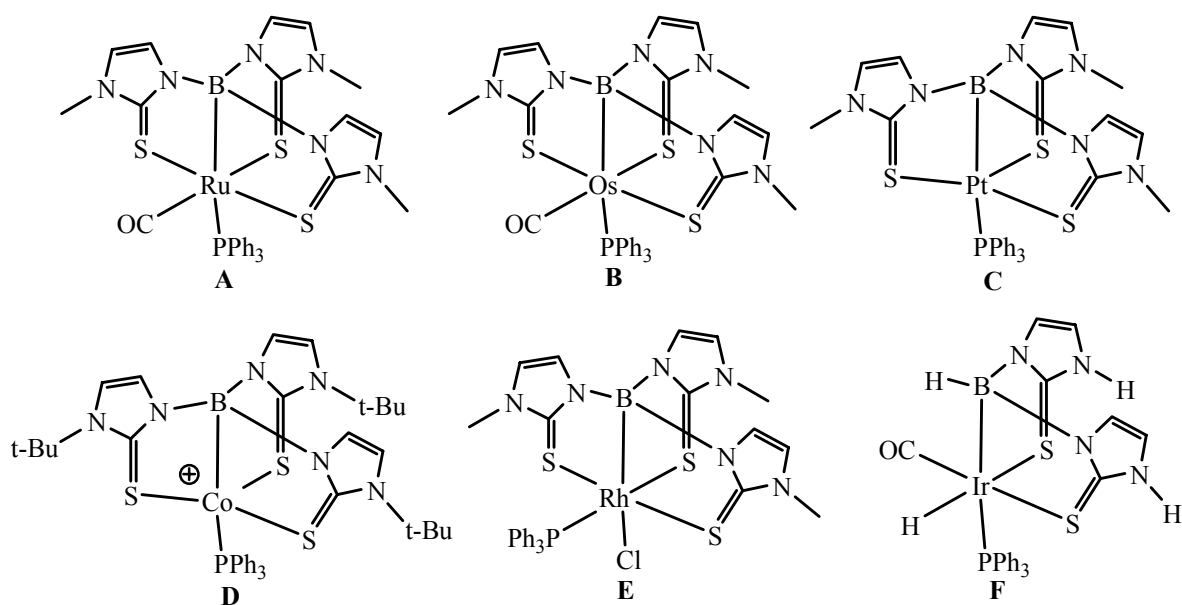
Il faut en fait attendre 20 ans pour que le premier complexe de type ruthénaboratrane à 18 électrons, mettant en évidence une interaction Ru→B, soit décrit par A. Hill.^[44] L'étude structurale par diffraction des Rayons X montre un atome de bore pyramidal [$\Sigma\alpha\text{B} = 325,2(12)^\circ$] et une distance Ru-B de 2,161 Å. Ce complexe est obtenu par la coordination tétradente du tri(azolyl)borate sur un précurseur de ruthénium [$\text{ClRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{R}$]. Le mécanisme proposé implique plusieurs étapes : la décooordination d'un des bras du ligand tripodal, la liaison agostique entre le métal et la liaison B-H à l'origine de l'insertion du métal dans cette liaison, puis le départ d'un groupement RH.

Figure 24 : mécanisme de la formation de l'interaction Ru→B

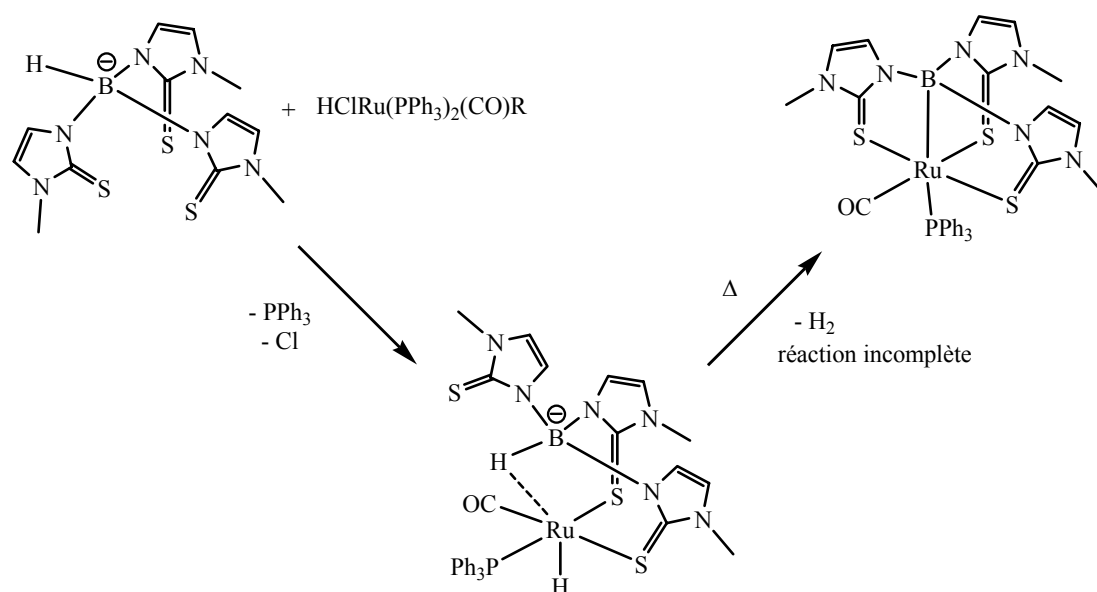


Par la suite, la variation du fragment métallique (Os, Pt, Co, Rh, Ir) et du ligand a permis la synthèse des complexes **B**^[45], **C**^[46], **D**^[47], **E**^[48] et **F**^[49] qui permettent de comprendre quelques facteurs important dans cette interaction, mais aussi de soulever de nombreuses questions. La caractérisation des complexes **C** de Pt(II) et **E** de Rh(I) montre que l'interaction peut avoir lieu avec des métaux aux degrés d'oxydation positifs. L'obtention du cobaltaborane **D** par D. Rabinovich comme sous-produit d'une réaction permet de décrire la seule interaction M→B avec un complexe insaturé à 16 électrons, en effet l'ensemble des métallaboratranes décrits possède 18 électrons.

Figure 25 : les différents métallaboratranes décrits



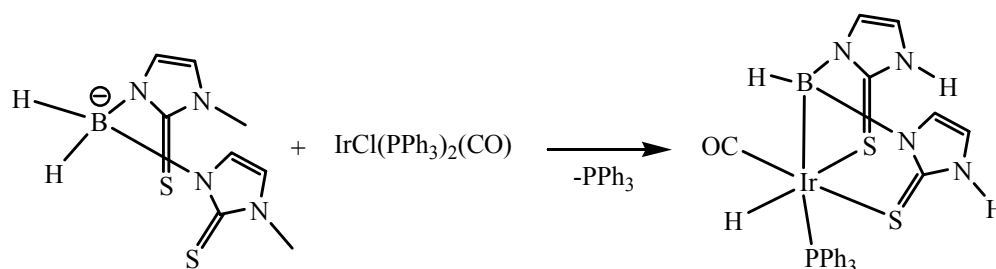
Pour démontrer le mécanisme postulé, l'équipe d'A. Hill a travaillé sur un hydruure de ruthénium.^[50] En effet, avec le précurseur métallique initialement utilisé, l'intermédiaire après addition du métal dans la liaison B-H se réarrange rapidement pour libérer RH. Afin d'essayer d'isoler cet intermédiaire et prouver ce mécanisme, A. Hill a utilisé un précurseur hydruure de ruthénium car la libération de dihydrogène est supposé moins rapide. Le composé isolé par réaction du ligand tri(azolyl)borate et du [RuHCl(CO)(PPh₃)] est un complexe de ruthénium présentant une interaction Ru-H-B. A reflux du toluène, ce complexe ne se réarrange que partiellement pour donner le ruthénaboratrane attendu.

Figure 26 : synthèse de l'intermédiaire $[RuH(CO)(PPh_3)\{HB(mt)_3\}]$ 

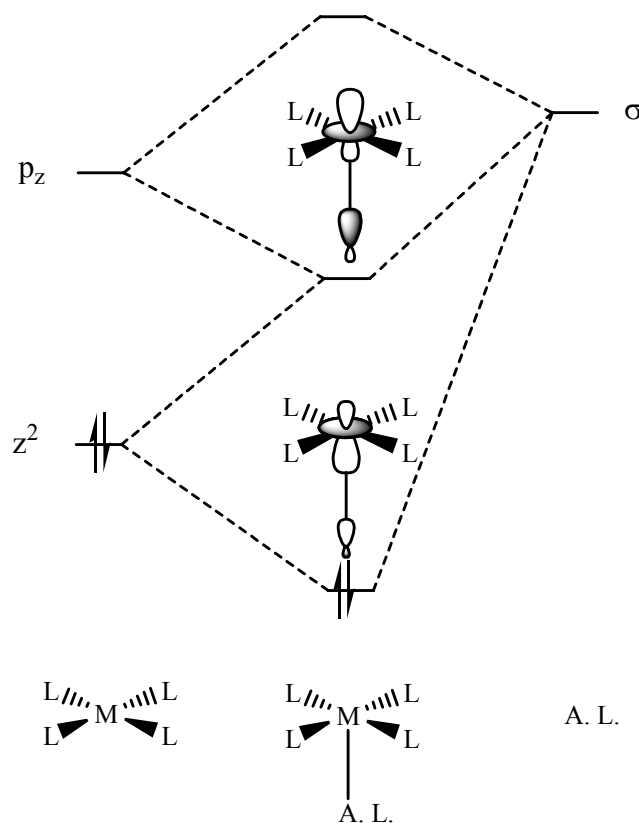
Cet exemple confirme que l'étape clef de la formation du métallaboratrane ne fait intervenir que deux bras soufrés coordonnés. Il montre également la nécessité d'avoir un groupement R permettant la libération de RH et obtenir l'interaction $M \rightarrow B$ désirée.

Notons que le ligand cage utilisé impose stériquement la proximité du métal et de l'acide de Lewis favorisant ainsi l'interaction. Grâce à ce ligand une interaction $M \rightarrow B$ a pour la première fois été mise en évidence. La présence de trois bras bases de Lewis n'est cependant pas nécessaire à l'interaction $M \rightarrow B$. En effet, la description plus récente d'un complexe d'iridium présentant une interaction $Ir \rightarrow B$ a pu être synthétisé avec un ligand tridentate selon le même mécanisme.^[49]

Figure 27 : « the missing link »

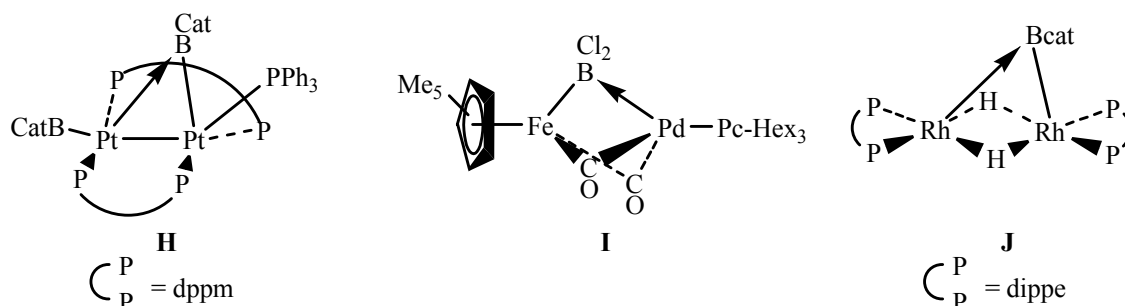


Des études théoriques concernant la coordination axiale d'acides de Lewis sur des métaux d^8 plan carré, ont été réalisées par l'équipe de S. Alvarez.^[51] Elles montrent que la présence de l'orbitale non liante dz^2 pleine d'un métal d^8 -ML₄, perpendiculaire au plan du fragment métallique, permet une interaction axiale stabilisante avec un acide de Lewis.

Figure 28 : coordination axiale d'un fragment d^8 - ML_4 avec un acide de Lewis

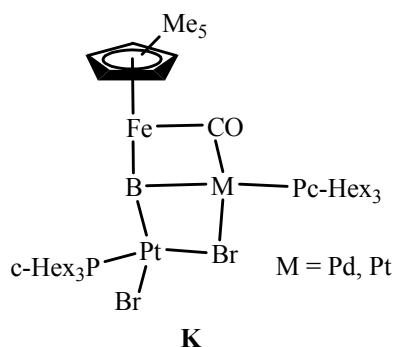
Par ailleurs, la contribution d'une interaction $M \rightarrow BR_3$ a été décrite dans plusieurs exemples récents de complexes bimétalliques, dans lesquels un fragment métalboryle pontait un autre métal de transition.^[52-55] Un modèle du complexe de rhodium **J** a notamment été étudié théoriquement afin d'identifier les orbitales mises en jeu.^[56] En accord avec les calculs de S. Alvarez, il montre ainsi l'interaction de l'orbitale dz^2 du métal et de la lacune électronique de l'acide de Lewis.

Figure 29 : interaction à trois centres et boryle pontant



Notons de plus que H. Braunschweig a récemment décrit un complexe montrant un atome de bore pontant trois métaux de transition.^[57]

Figure 30 : Atome de bore dans la sphère de coordination de 3 métaux de transition



Ces exemples récents permettent de commencer à mieux appréhender les interactions mises en jeu entre un métal et un acide de Lewis. Il reste cependant de nombreuses questions quant au rôle de la nature du métal, de la force de l'acidité de Lewis du borane...

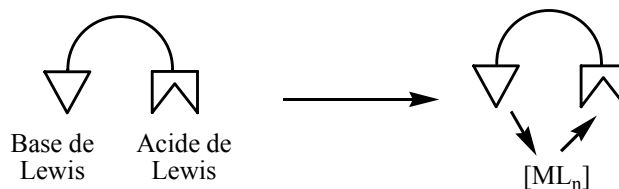
IV. OBJECTIF DE CE TRAVAIL

Comme nous venons de le voir, les acides de Lewis, en chimie organométallique, sont principalement utilisés en tant qu'activateurs dans des processus bimoléculaires.^[13] Cette utilisation a permis des développements industriels très importants concernant la catalyse de polymérisation des oléfines et la recherche de systèmes toujours plus performants reste très active. Dans ce contexte, incorporer l'acide de Lewis au sein même d'un complexe organométallique ouvre des perspectives en catalyse seulement mises en évidence à ce jour par D. Zargarian.^[26] L'étude bibliographique montre de plus qu'un acide de Lewis placé au sein d'un complexe métallique pouvait jouer deux autres rôles. Il peut d'une part servir de point d'ancrage pour un substrat, comme l'ont montré E. Jacobsen et H. Kagan.^[20, 21] Il est capable d'autre part d'interagir directement avec le métal pour une interaction particulière dans laquelle le transfert de charge se fait uniquement dans le sens métal→ligand,^[44] mais aucune étude n'a encore montré la réactivité de tels complexes.

L'objectif premier de ce travail est donc de mettre en évidence chacun des rôles potentiels d'un acide de Lewis vis-à-vis d'un fragment métallique avec un même type de ligand. A cette fin, nous utiliserons des ligands, dits ambiphiles, possédant à la fois des sites base de Lewis et acide de Lewis. La variation des propriétés des différents acteurs de la coordination sera étudiée. La caractérisation expérimentale et les investigations théoriques, nous permettront d'identifier les facteurs influençant les différents modes de coordination.

Enfin, la finalité de ce sujet serait de comprendre l'influence de l'acide de Lewis sur les propriétés des complexes synthétisés.

Figure 31 : schéma général



Nous avons choisi de travailler avec des phosphines comme base de Lewis et des boranes comme acide de Lewis. Ce choix vise à tirer profit des méthodes classiques d'hétérofonctionnalisation pour les composés amphiphiles correspondant et de bénéficier des propriétés magnétiques pour le suivi et la caractérisation des nouveaux complexes. Les outils essentiellement utilisés au cours de ce travail sont expérimentaux par des caractérisations structurales en solution et à l'état solide, et théoriques grâce à des études DFT menées, tout au long de la thèse, par Karinne Miqueu à l'Université de Pau et des pays de l'Adour.

Références

- [1] J. N. Bronsted, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1923**, 42, 718.
- [2] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atom and molecules*, New York, **1923**.
- [3] G. N. Lewis, G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1886.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [5] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- [6] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553.
- [7] D. S. Breslow, 537039, US, **1955**.
- [8] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- [9] G. Natta, P. Pino, G. Mazzati, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- [10] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396.
- [11] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [12] J.-N. Pedeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2001**, 22, 1095.
- [13] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Muelhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1143.
- [14] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.
- [15] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- [16] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- [17] E. Zurek, T. Ziegler, *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 107.
- [18] C. A. Tolman, W. C. Seidel, J. D. Druliner, P. J. Domaille, *Organometallics* **1984**, 3, 33.
- [19] H. Groger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5246.
- [20] A. Boerner, J. Ward, K. Kortus, H. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 2219.
- [21] L. B. Fields, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 2229.
- [22] H. B. Kagan, P. Dang Tuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.
- [23] T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1059.
- [24] S. J. Lancaster, S. Al-Benna, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **2000**, 19, 1599.

- [25] M. Hill, G. Erker, G. Kehr, R. Froehlich, O. Kataeva, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11046.
- [26] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786.
- [27] H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Koehler, G. Mueller, *Organometallics* **1985**, *4*, 231.
- [28] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- [29] G. Frenking, N. Froehlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [30] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936.
- [31] C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1510.
- [32] C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033.
- [33] K. S. Cook, W. E. Piers, S. J. Rettig, *Organometallics* **1999**, *18*, 1575.
- [34] K. S. Cook, W. E. Piers, T. K. Woo, R. McDonald, *Organometallics* **2001**, *20*, 3927.
- [35] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685.
- [36] E. S. Shubina, N. V. Belkova, L. M. Epstein, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536/537*, 17.
- [37] L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165.
- [38] L. Brammer, *Dalton Trans.* **2003**, 3145.
- [39] W. Yao, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 105.
- [40] M. P. Garcia, M. V. Jimenez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2153.
- [41] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509.
- [42] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301.
- [43] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613.
- [44] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Ang. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759.
- [45] M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913.
- [46] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656.
- [47] D. J. Mihalczik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626.

- [48] I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221.
- [49] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, 24, 1062.
- [50] M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2003**, 22, 4446.
- [51] G. Aullon, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3137.
- [52] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687.
- [53] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1192.
- [54] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1386.
- [55] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1658.
- [56] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, 23, 2665.
- [57] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1066.

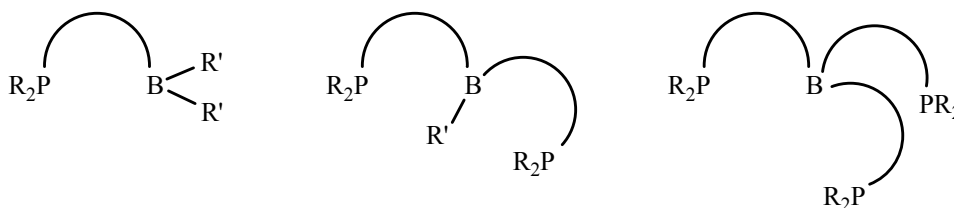
Chapitre II

Synthèse et structure de composés ambiphiles

I. MONOPHOSPHINE-BORANE	27
I.1. Choix de l'espaceur	27
I.2. Composés à espaceur naphthyle - synthèse et étude structurale	28
I.3. Etude théorique sur les espaceurs naphthyle et phényle.....	32
I.4. Composés à espaceur phényle - synthèse et étude structurale.....	34
I.5. Composé à espaceur ferrocényle	38
 II. LIGANDS DI ET TRIPHOSPHINE AVEC L'ESPACEUR PHENYLE.	
.....	39
II.1. Synthèse	40
II.2. Etudes structurales à l'état solide et en solution.....	40
II.3. Etude théorique	43
 III. CONCLUSION	45

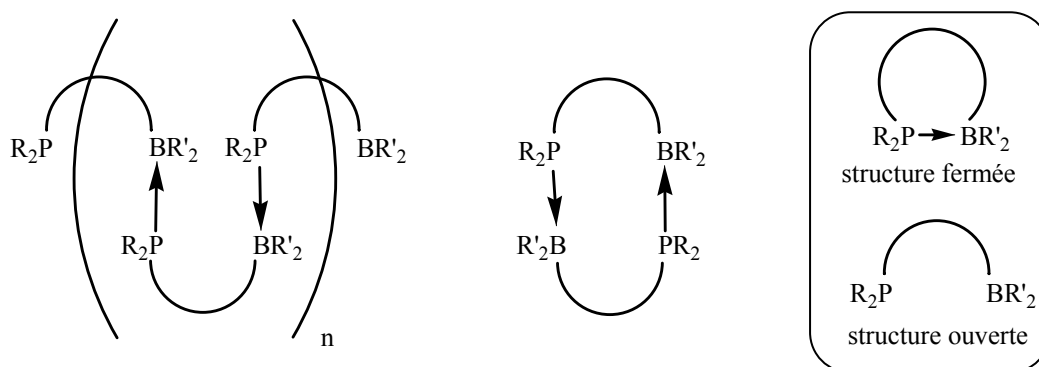
Dans ce chapitre nous détaillerons la synthèse et la structure de différents composés dits ambiphiles comportant des fragments phosphine et borane. Afin de moduler les propriétés de ces dérivés, nous avons fait varier quatre facteurs : la nature de l'espaceur, la nature de la base et de l'acide de Lewis, et le nombre de bras phosphorés reliés au borane.

Figure 1 : schéma général des différents ligands mono, di et triphosphorés synthétisés



En associant dans la même molécule un site donneur et un site accepteur d'électrons, les composés ambiphiles peuvent a priori adopter différentes formes : monomérique, dimérique ou polymérique. De plus deux structures monomériques sont possibles : une structure fermée avec interaction intramoléculaire donneur-accepteur, et une structure ouverte sans interaction.

Figure 2 : schéma général de la structure pouvant être adoptée par les monophosphine-borane



En utilisant des sites donneurs et accepteurs relativement encombrés, nous avons pu nous affranchir, au cours de ce travail de thèse, des structures polymériques et dimériques. Afin de déterminer la structure monomérique adoptée dans chaque cas, les analyses (a) en solution par RMN ^{31}P et ^{11}B et (b) à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristaux, ont été des outils privilégiés.

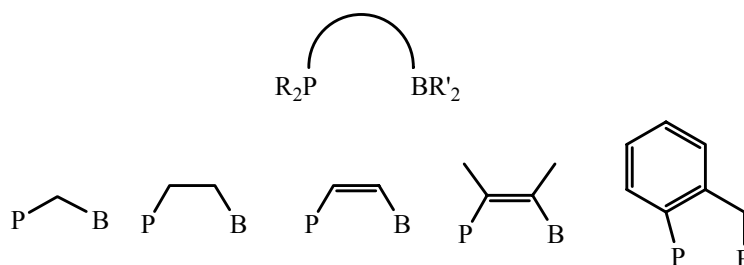
Nous présenterons donc les ligands monophosphine-borane puis les ligands di et triphosphine-borane et discuterons de la structure adoptée en solution et à l'état solide.

I. MONOPHOSPHINE-BORANE

I.1. Choix de l'espaceur

Dans la littérature, il existe peu de composés phosphine-borane reliés par un espaceur organique.^[1] Les chaînes carbonées utilisées comprennent 1, 2 ou 3 carbones et sont plus ou moins rigides (figure 3).

Figure 3 : différents composés phosphine-borane



Deux espaceurs rigides aromatiques ont été choisis afin de contrôler la position relative des deux sites. Nous avons voulu étudier un lien à trois carbones pour le premier espaceur et avons donc placé les deux hétéroatomes en position 1 et 8 d'un noyau naphthyle. Sur un tel espaceur, les atomes de carbones ipso sont distants d'environ 2,5 Å (figure 4). La formation d'un cycle à cinq chaînons faisant apparaître une interaction intramoléculaire $P \rightarrow B$ semble ainsi favorable.

Parallèlement, nous avons voulu utiliser un espaceur défavorisant la structure fermée. Nous avons donc utilisé un lien à deux carbones, en plaçant les deux sites en position 1 et 2 d'un noyau phényle. En considérant les angles à 120° pour les carbones sp^2 , et des distances classiques $C(sp^2)-PR_2$ et $C(sp^2)-BR_2$,^[2] les atomes de phosphore et de bore sont alors espacés d'environ 3,1 Å. Cette distance et le coût énergétique de la formation d'un cycle tendu à quatre chaînons semblent ainsi défavorables à une interaction intramoléculaire $P \rightarrow B$.

Figure 4 : Distance P-B avec les espaceurs naphthyle et phényle

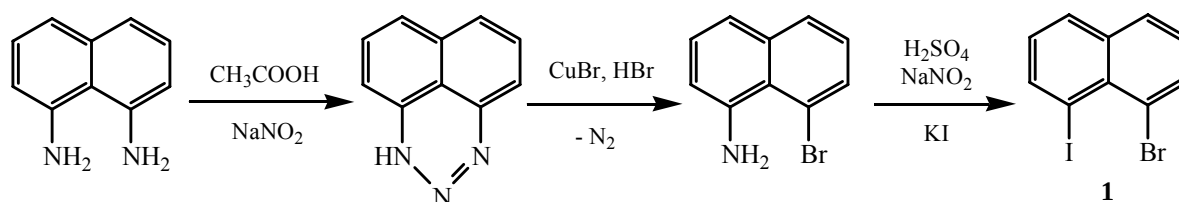


I.2. Composés à espaceur naphthyle – synthèse et étude structurale

La stratégie générale de synthèse adoptée permet d'introduire successivement par échange halogène-lithium, le fragment phosphoré puis le fragment boré sur l'espaceur dihalogéné.

Dans le cas de l'espaceur naphthyle, il a fallu synthétiser le 1-bromo-8-iodonaphtalène.^[3] Ainsi, une réaction de monodiazotation sur le 1,8-diaminonaphtalène suivie d'une cyclisation conduit à un composé de type triazène. L'ouverture de ce dernier par attaque nucléophile d'un bromure génère le 1-amino-8-bromonaphtalène par perte de diazote. Enfin une réaction de Sandmeyer classique conduit au produit **1** avec un rendement global de 84 % sur une échelle d'une dizaine de grammes.

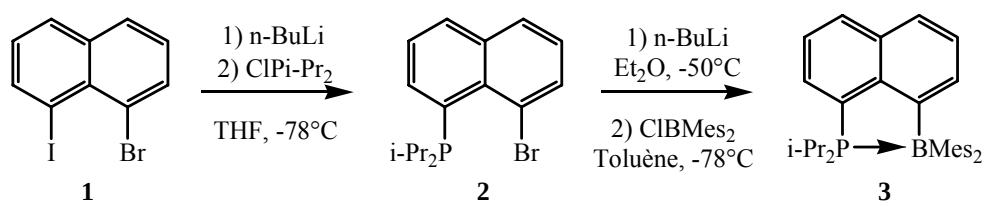
Figure 5 : synthèse de l'espaceur naphthyle dihalogéné



A partir du composé **1**, le motif phosphoré est introduit après échange iode-lithium et piégeage électrophile du lithien correspondant par la chlorodiisopropylphosphine. Le produit **2**, relativement sensible, est purifié par distillation sous pression réduite et isolé avec un rendement de 83 %.

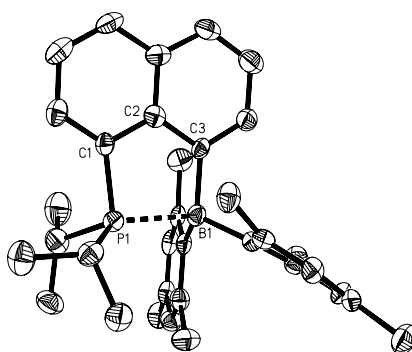
Un motif boré, comportant deux substituants mésityles, a ensuite été incorporé grâce à un échange brome-lithium sur le précurseur **2**, puis un piégeage électrophile à l'aide du fluorodimésitylborane. Le produit **3** est isolé avec un rendement de 58 %. L'analyse par RMN multinoyaux permet de déterminer la structure adoptée en solution par ce ligand. En effet l'atome de phosphore résonnant à 17,4 ppm est relativement déblindé par rapport au composé **2** [^{31}P $\delta(\mathbf{2}) = 1,6$ ppm]. Ce déplacement vers les champs faibles de 15,8 ppm semble indiquer la présence d'une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$. L'atome de bore quant à lui résonne à 16,2 ppm. Ce déplacement chimique vers les champs forts par rapport au triarylborane [^{11}B $\delta(\text{Mes}_3\text{B}) = 79,0$ ppm]^[4] indique pour l'atome de bore le passage d'une géométrie plane à tétraédrique.

Figure 6 : synthèse du composé ambiphile 3



L'obtention de monocristaux a permis une analyse par diffraction des rayons X qui indique la présence à l'état solide de l'interaction intramoléculaire P→B. La distance entre les deux hétéroéléments [$d(\text{P-B}) = 2,175(5) \text{ \AA}$] se place dans la limite supérieure des distances classiques pour un adduit bimoléculaire phosphine-borane [$1,8 < d(\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{BR}_3) < 2,2 \text{ \AA}$]. Cette interaction se caractérise également par un atome de bore pyramidal puisque la somme des trois angles CBC, notée $\Sigma\alpha\text{B}$, est de $342,2^\circ$. La géométrie du carbone en ipso de l'atome de phosphore est le plus modifiée par la formation du cycle à cinq chaînons. Notons ainsi des angles inférieurs à 120° [$\text{PC}^1\text{C}^2 = 111,4(3)^\circ$, $\text{C}^2\text{C}^3\text{B} = 119,4(4)^\circ$]. Aucune distorsion des liaisons P-C et B-C en dehors du plan des noyaux aromatiques [$\text{PC}^1\text{C}^3\text{B} = 1,0^\circ$] n'est cependant observée.

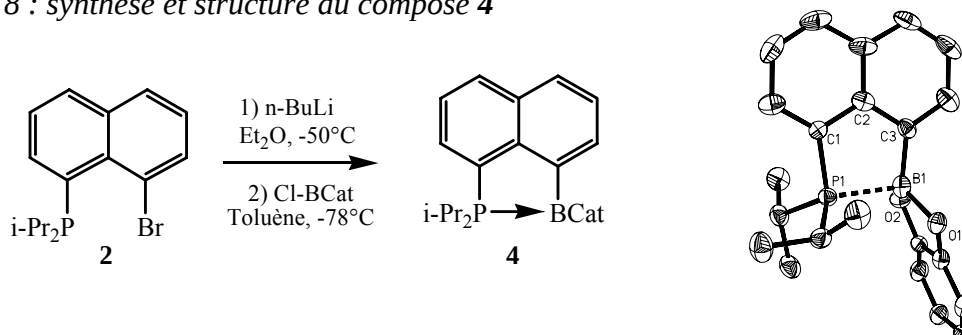
Figure 7 : structure du composé 3



Afin d'évaluer les facteurs influençant cette interaction, un fragment borocatéchole a été incorporé au précurseur 2 selon le même schéma réactionnel. Le composé 4 est isolé sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 42 %. En solution, le déplacement à champ fort du signal de l'atome de bore [$^{11}\text{B } \delta(\mathbf{4}) = 16,2 \text{ ppm}$ vs $\delta(\text{PhBCat}) = 32 \text{ ppm}$], indique la présence de l'interaction P→B. Cependant, le déplacement chimique de l'atome de phosphore [$^{31}\text{P } \delta(\mathbf{4}) = 1,5 \text{ ppm}$] présente un léger blindage surprenant dans l'hypothèse d'une interaction. L'obtention de monocristaux confirme la présence à l'état solide de l'interaction intramoléculaire P→B [$d(\text{P-B}) = 2,117(11) \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 341,2(24)^\circ$]. Comme précédemment, la présence de l'interaction provoque des déformations du lien carboné [$\text{PC}^1\text{C}^2 = 111,5(6)^\circ$, $\text{C}^2\text{C}^3\text{B} = 118,2(8)^\circ$]. Notons une valeur du paramètre R égal à 9,9 % du à la présence de plusieurs systèmes de diffraction au sein

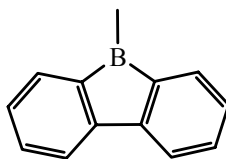
de l'espace réciproque. La résolution de ce problème cristallographique est en cours afin d'isoler un seul système pour avoir un meilleur paramètre R. Cependant, la structure propre obtenue sans densité résiduelle anormalement élevée nous permet de discuter des données géométriques.

Figure 8 : synthèse et structure du composé 4



Dans le but de préparer des ligands avec une acidité de Lewis marquée du site accepteur, nous avons choisi d'utiliser le borafluorène comme fragment boré.

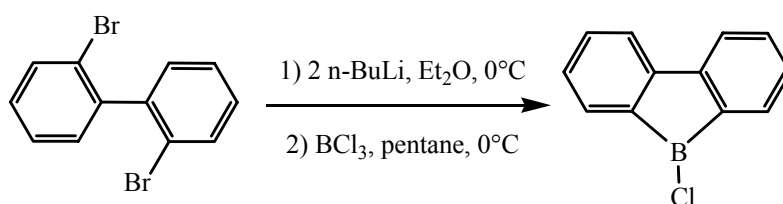
Figure 9 : fragment borafluorène



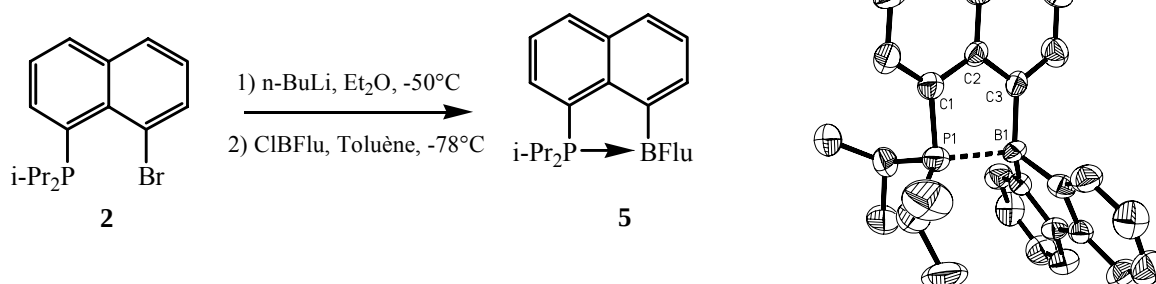
L'acidité de Lewis exacerbée de ce type de composé incluant un atome de bore dans un cycle insaturé à cinq chaînons s'explique par l'antiaromaticité du système. En effet la lacune électronique présente sur l'atome de bore parallèle au système π , permet une bonne conjugaison de l'ensemble des électrons π . Le système présentant alors 12 électrons π entièrement conjugués est antiaromatique. Lorsque l'acide de Lewis engage sa lacune électronique dans une interaction, la conjugaison ne se fait plus, et le système π se scinde en deux systèmes aromatiques à 6 électrons.^[5]

Le chloroborafluorène est synthétisé par piégeage avec BCl_3 du dilithiobiphényle, formé à partir du précurseur dibromé par échange halogène-lithium.^[6] Le produit désiré est obtenu pur après distillation sous pression réduite sous la forme d'une huile jaune avec un rendement d'environ 38 %.

Figure 10 : synthèse du réactif chloroborafluorène



En utilisant une séquence réactionnelle déjà employée (lithiation, borylation), le composé **5** est formé et isolé sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 52 %. Le déplacement chimique et un signal élargi pour l'atome de phosphore [^{31}P $\delta(5) = 25,2$ ppm], ainsi que l'analyse cristallographique [$d(\text{P-B}) = 2,029(7)$ Å, $\Sigma\alpha\text{B} = 338,8(12)^\circ$] montrent une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$. Notons de nouveau la déformation du lien carboné [$\text{PC}^1\text{C}^2 = 108,6(4)^\circ$, $\text{C}^2\text{C}^3\text{B} = 117,7(4)^\circ$].

Figure 11 : synthèse et structure du composé amphiphile **5**

Pour les trois ligands obtenus, une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ apparaît donc en solution et à l'état solide. Malgré un espaceur rigide, la distance P-B parfaitement corrélée à la pyramidalisation de l'atome de bore varie en fonction de la nature du fragment boré. Ces données géométriques caractérisant la force de l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$, nous permettent donc d'établir un classement par acidité croissante des trois boranes vis-à-vis du site base de Lewis : **3**(BMes₂) < **4**(BCat) < **5**(BFlu). Notons de plus que l'espaceur accommode la distance P-B par la contraction des angles PC^1C^2 et $\text{C}^2\text{C}^3\text{B}$.

Figure 12 : Tableau des paramètres structuraux des trois ligands

Composé / Fragment boré	3 /BMes ₂	4 /BCat	5 /BFlu
$d(\text{P-B})$ (Å)	2,175(5)	2,117(22)	2,029(7)
$\Sigma\alpha\text{B}$ (°)	342,2(9)	341,2(24)	338,8(12)
PC^1C^2 (°)	111,4(3)	111,5(6)	108,6(4)
$\text{C}^2\text{C}^3\text{B}$ (°)	119,4(4)	118,2(8)	117,7(4)

Le composé **5** avec le borane le plus acide présente comme attendu l'interaction la plus forte. Il semble qu'avec ce classement le fragment borocatéchole soit plus acide que le fragment borodimésityle. D'un point de vue électronique, cela est surprenant. En effet, dans le premier fragment, les atomes d'oxygène stabilisent la lacune électronique de l'acide de Lewis par l'effet mésomère donneur des paires libres. En ce qui concerne le deuxième fragment, l'encombrement des mésityles empêche la stabilisation de l'orbitale 2p vacante par le système π des cycles aromatiques. Pour expliquer l'acidité moindre du borodimésityle, il faut donc prendre en compte l'encombrement stérique qui masque la lacune électronique du borane. Notons que J. R. Norton et F. Jäckle ont récemment montré l'influence stabilisante très importante des groupements mésityles vis-à-vis de différents boranes en électrochimie.^[7] En effet, la mesure directe du potentiel de réduction de $B(C_6F_5)_3$, un des co-catalyseurs de polymérisation les plus utilisés, est impossible à cause de l'instabilité du radical anion formé. L'idée consiste à remplacer les groupements C_6F_5 par des groupements mésityles. Le remplacement d'un seul groupement permet alors une stabilisation suffisante du radical anion $[B(C_6F_5)_2Mes]^-$ formé pour effectuer la mesure. L'étude des potentiels de réduction de $B(C_6F_5)_2Mes$, $BC_6F_5Mes_2$ et $BMes_3$ a ainsi permis d'estimer celui de $B(C_6F_5)_3$.

Pour résumer, nous avons pu synthétiser trois composés ambiphiles différents en faisant varier les propriétés électroniques et stériques du site acide de Lewis. Nous avons pu montrer grâce à l'étude cristallographique, le lien entre la force de l'interaction $P \rightarrow B$ formé et les données structurales que sont la distance P-B et la pyramidalisation de l'atome de bore, et enfin établir un classement des acidités des trois fragments borés vis-à-vis du groupement diisopropylphosphino.

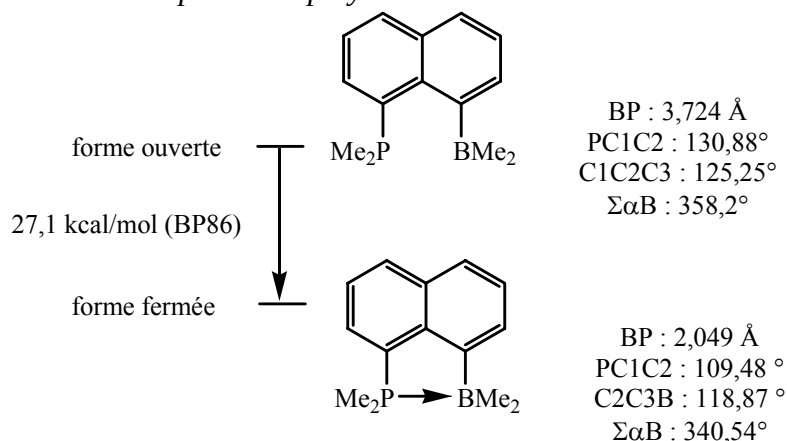
Une étude théorique a parallèlement été réalisée, au niveau BP86/6-31G*, sur des modèles de ligand. Des substituants méthyles ont été utilisés comme groupements sur les hétéroatomes.

I.3. Etude théorique sur les espaceurs naphthyle et phényle

Avec l'espaceur naphthyle, les deux structures ouverte et fermée apparaissent comme des minima sur la surface de potentiel. La forme fermée est plus stable de 27,1 kcal/mol. Comme dans les structures cristallographiques, la présence de l'interaction provoque une déformation du lien carboné particulièrement observable sur l'environnement autour du carbone ipso de l'atome de phosphore. Notons que la valeur des angles et des distances pour cette forme fermée sont assez proches des valeurs observées pour le dernier composé **5**. Le parfait accord avec les

résultats expérimentaux montrant une forme fermée pour les trois composés synthétisés quelque soit l'acidité de Lewis du borane semble valider la méthode de calcul.

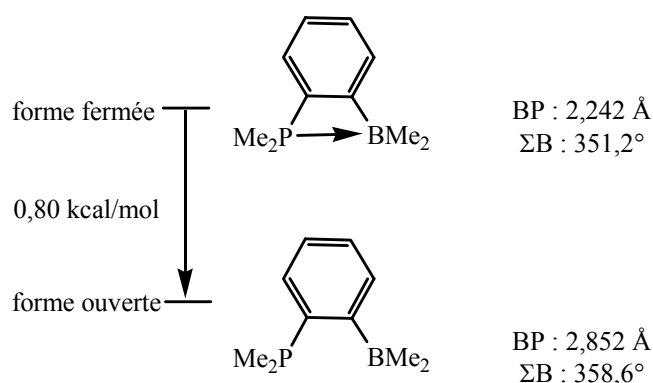
Figure 13 : calculs avec l'espaceur naphthyle



Les premières études ont été réalisées avec la base B3LYP et non BP86. Les résultats sur les ligands sont très comparables. Ainsi l'écart énergétique entre les deux formes sur l'espaceur naphthalène est de 25,0 kcal/mol. Comme nous le montrerons lors des prochains chapitres, les études sur les complexes nous ont conduit à choisir la base BP86 pour l'ensemble des calculs théoriques.

L'étude sur le ligand présentant l'espaceur phényle met également en évidence deux minima correspondant aux deux structures avec ou sans interaction $P \rightarrow B$. Comme nous l'avions envisagé, à cause de la tension du cycle à quatre chaînons induite par la structure fermée, l'ordre de stabilité est inversé et la forme ouverte est très légèrement favorisée de 0,80 kcal/mol. De plus, le minimum correspondant à la forme fermée montre une interaction $P \rightarrow B$ plus faible qu'avec l'espaceur naphthyle. En effet, la distance P-B est plus importante (+0,19 Å) et l'atome de bore est moins pyramidalisé dans le cas de l'espaceur phényle.

Figure 14 : calculs avec l'espaceur phényle



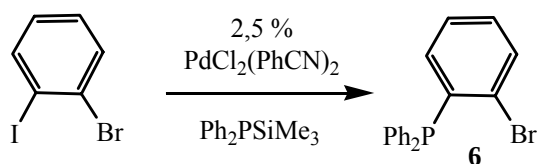
Il est cependant nécessaire de noter la valeur très faible de cette différence énergétique. On peut ainsi penser que la variation de substituants sur les hétéroatomes peut jouer un rôle important quant à la forme observée expérimentalement. Passons donc à l'étude expérimentale avec l'espaceur phényle.

I.4. Composés à espaceur phényle – synthèse et étude structurale

Avec cet espaceur, nous avons voulu non seulement faire varier les propriétés électroniques et stériques du fragment boré, mais aussi du fragment phosphoré.

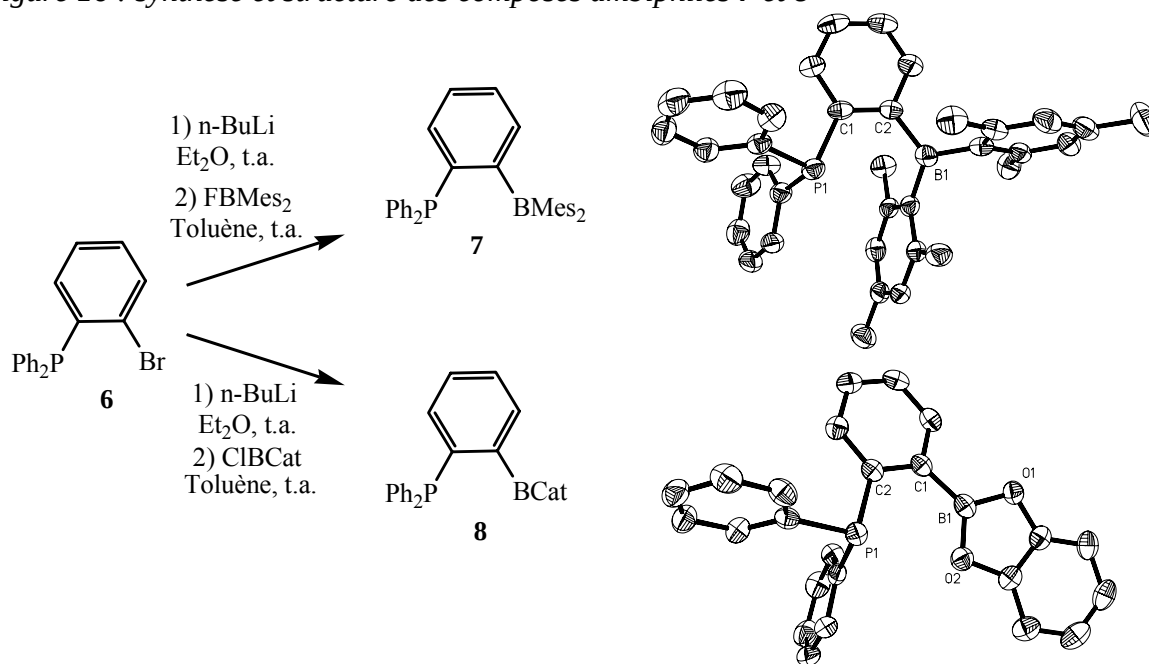
La synthèse du précurseur phosphoré **6** se fait par une réaction de couplage au palladium mettant en jeu le 1-bromo-2-iodobenzène et la diphenyltriméthylsilylphosphine.^[8] Le composé est purifié par chromatographie sur gel de silice et isolé sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 76 %.

Figure 15 : synthèse du premier précurseur phosphoré **6**



Comme avec l'espaceur naphthyle, la lithiation du précurseur bromé, suivie du piégeage du lithien par l'halogénoborane correspondant permet d'isoler, après purification par cristallisation, les composés **7** et **8** avec des rendements de 32 % et 76 %. Les déplacements chimiques en RMN ^{11}B [$\delta(\mathbf{7}) = 75,0$ ppm, $\delta(\mathbf{8}) = 31,7$ ppm] sont caractéristiques de bores tricoordonnés [$\delta(\text{BMe}_3) = 79,0$ ppm, $\delta(\text{PhBCat}) = 32$ ppm]. Il semble donc qu'avec le fragment donneur diphenylphosphino et ces deux sites accepteurs, aux propriétés électroniques et stériques différentes, il n'y ait pas interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ en solution. L'analyse structurale montre l'absence d'interaction à l'état solide, puisque les deux hétéroéléments sont éloignés de plus de 3 Å et que l'atome de bore reste plan [$\Sigma\alpha\text{B} = 359,9(9)^\circ$ et $360,0(6)^\circ$ pour les composés **7** et **8** respectivement].

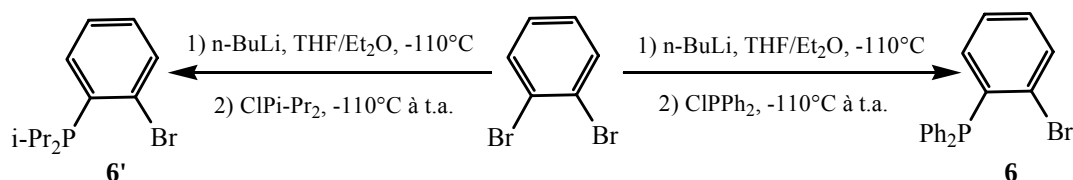
Figure 16 : synthèse et structure des composés ambiphiles 7 et 8



Nous venons d'observer qu'avec deux fragments accepteurs différents les composés ambiphiles adoptent une structure ouverte avec l'espaceur phényle. Nous avons voulu greffer un fragment diisopropylphosphino afin de déterminer l'influence de la nature électronique d'un site donneur plus basique, sur la structure adoptée par ces composés ambiphiles.

Pour introduire le fragment diisopropylphosphino, nous avons utilisé une nouvelle voie de synthèse en réalisant la monolithiation du 1,2-dibromobenzène.^[9] La réaction a lieu à -110°C afin d'éviter la formation de benzyne, dans un mélange 1:1 $\text{Et}_2\text{O}:\text{THF}$ en 1h00. Le piégeage électrophile par la chlorodiisopropylphosphine permet d'obtenir le deuxième précurseur phosphoré **6'** présentant un déplacement chimique en RMN ^{31}P à 9,3 ppm. Il est isolé, après distillation sous pression réduite, sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 80 %. Notons que cette voie moins coûteuse et aussi efficace s'est avérée également valable pour la synthèse du composé **6**.

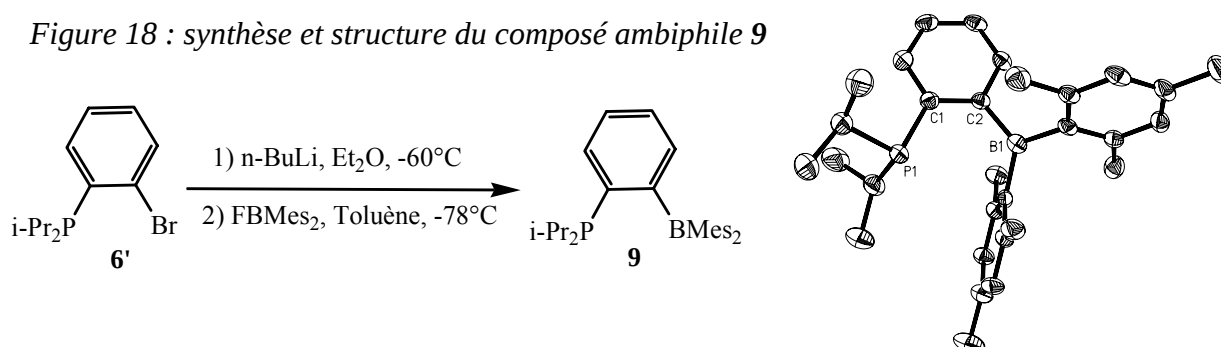
Figure 17: synthèse des deux précurseurs phosphorés 6 et 6' par échange brome-lithium



Le fragment borodimésityle est introduit comme pour le composé 7, et le ligand **9** est isolé après cristallisation avec un rendement de 75 %. Les données expérimentales en solution et à

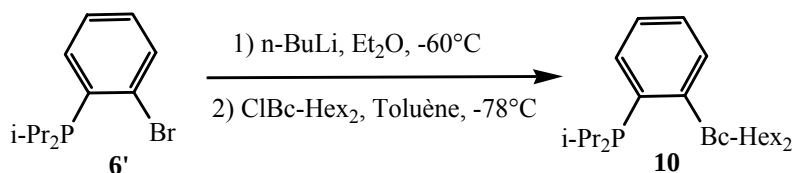
l'état solide indiquent l'absence d'interaction P→B [^{31}P $\delta(\mathbf{9}) = 5,5$ ppm ^{11}B $\delta(\mathbf{9}) = 75,0$ ppm, $d(\text{P-B}) > 3$ Å, $\Sigma\alpha\text{B} = 359,9(9)^\circ$].

Figure 18 : synthèse et structure du composé ambiphile **9**



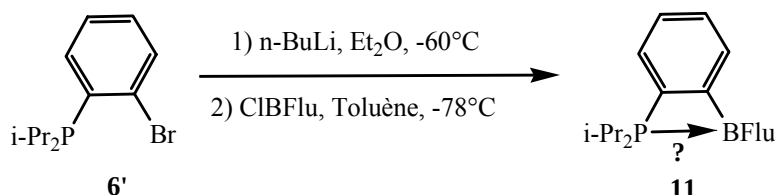
Afin d'évaluer l'influence de l'encombrement autour de l'atome de bore, nous avons choisi des substituants cyclohexyles sur l'atome de bore. En effet, la variation significative entre les angles de cône de Tolman des phosphines correspondantes $\text{P}(\text{Mes})_3$ et $\text{P}(\text{c-Hex})_3$ [$\theta = 212^\circ$ (Mes) et 170° (c-Hex)] montre un encombrement moins important pour le groupement cyclohexyle.^[10] Selon la même voie de synthèse le composé **10** est obtenu sous la forme d'une huile incolore, avec un rendement de 75 %. En solution, les déplacements chimiques des atomes de phosphore et de bore [^{31}P $\delta(\mathbf{10}) = 7,6$ ppm, ^{11}B $\delta(\mathbf{10}) = 75,6$ ppm] indiquent une structure ouverte. Le produit n'est stable que quelques jours dans le toluène sous atmosphère inerte à -40°C .

Figure 19 : synthèse du composé ambiphile **10**



Afin d'évaluer l'influence de l'acidité de Lewis sur la structure adoptée, nous avons voulu incorporer le fragment borafluorène par la même voie de synthèse.

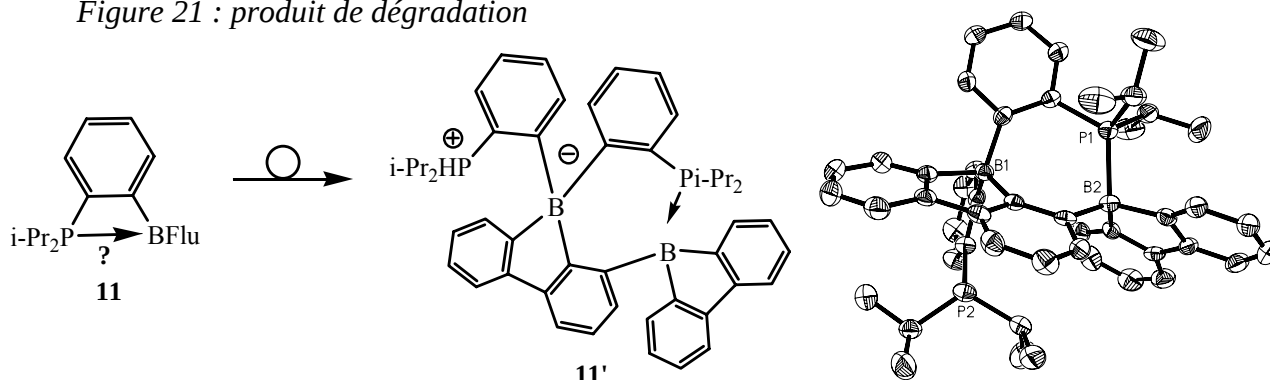
Figure 20 : synthèse du composé ambiphile **11**



Après plusieurs essais, nous avons pu constater la formation d'un produit présentant un signal en RMN ^{31}P à 33,1 ppm. Ce produit n'est pas stable dans l'éther, le pentane ou les solvants chlorés. Il semble être stable moins de 30 minutes dans le toluène et se dégrade en donnant un

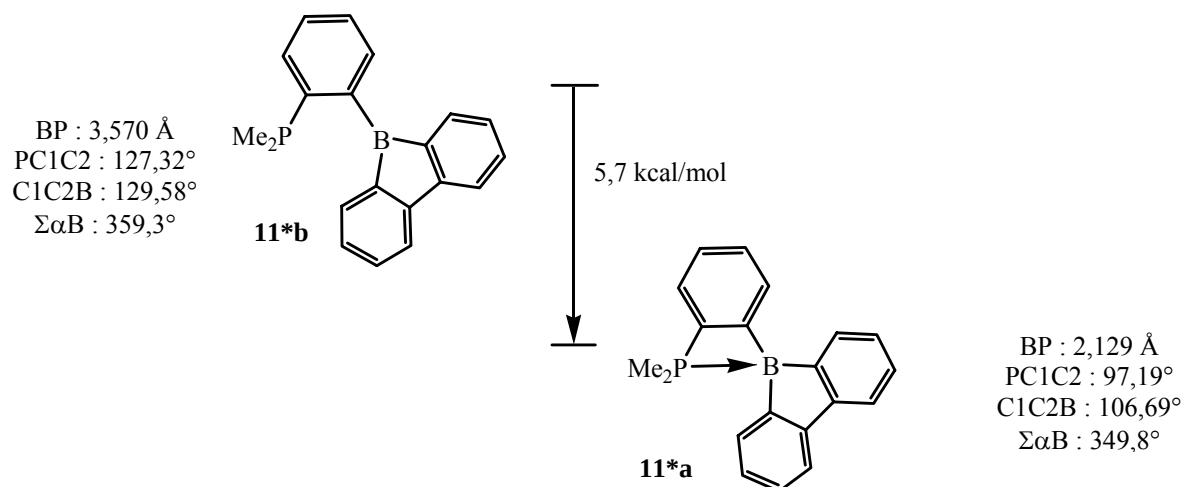
produit majoritaire **11'** caractérisé en solution et à l'état solide. Le mécanisme de sa formation semble complexe et n'a pas été élucidé.

Figure 21 : produit de dégradation



Le déplacement chimique de l'atome de phosphore du composé **11** est surprenant comparé aux déplacements des composés **9** et **10** respectivement égaux à 5,5 et 7,6 ppm. Cette variation du signal vers les champs faibles serait en faveur d'une interaction P→B. De nouveaux calculs théoriques ont été effectués par Karinne Miqueu au niveau BP86/6-31G*, avec des méthyles sur l'atome de phosphore, mais le fragment borafluorène comme site acide de Lewis. Le calcul sur ce modèle **11*** montre que les formes ouvertes et fermées sont des minima sur la surface d'énergie, mais que la forme fermée est effectivement la forme la plus stable de 5,7 kcal/mol. La distance P-B est égale à 2,129 Å et l'atome de bore est pyramidalisé [$\Sigma\alpha B = 349,8^\circ$]. L'interaction provoque une distorsion très importante au niveau des angles des carbones sp^2 aux pieds des hétéroatomes [$PC^1C^2 = 97.19^\circ$, $C^1C^2B = 106.69^\circ$].

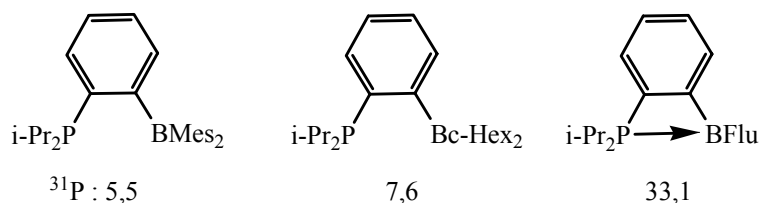
Figure 22 : études théoriques sur le ligand **11***



Cette étude montre, de plus, que la différence de déplacement chimique des atomes de phosphore entre les deux formes **11*a** et **11*b** [$(\delta(11*a) - \delta(11*b)) = 23$ ppm] est du même ordre

de grandeur que la différence expérimentale de déplacement entre les ligands à structure ouverte (**9** et **10**) et le ligand **11** [$(\delta(\mathbf{11}) - \delta(\mathbf{9}) = 27,6 \text{ ppm}$; $(\delta(\mathbf{11}) - \delta(\mathbf{10}) = 25,5 \text{ ppm}]$. Ceci serait en accord avec une structure fermée en solution.

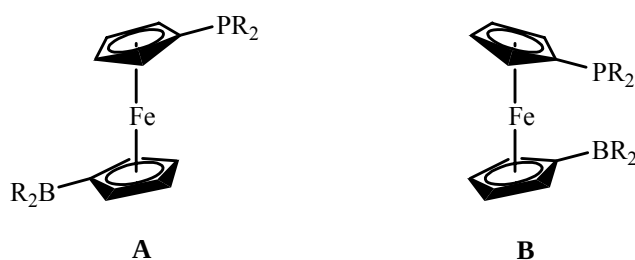
Figure 23 : déplacements chimiques en RMN ^{31}P des ligands **9**, **10** et **11**



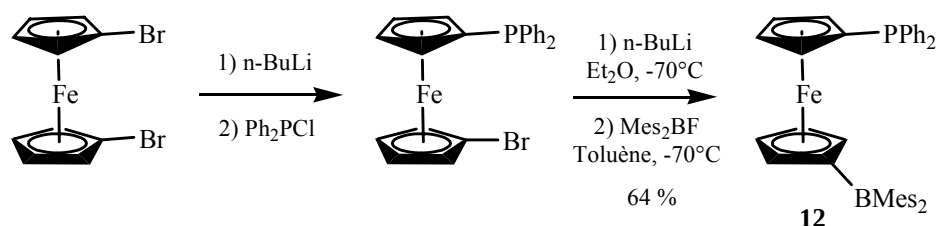
I.5. Composé à espaceur ferrocényle

Nous venons d'étudier des composés comportant des espaceurs rigides. Magnus Bebbington, en stage postdoctoral au sein de l'équipe, s'est intéressé aux composés ambiphiles pour des applications en synthèse organique. Afin d'élargir la variété de composés, il a introduit des fragments phosphoré et boré en position 1 et 1' d'un espaceur ferrocényle. Avec cet espaceur plus flexible, les possibilités de positionnement relatif des deux sites sont plus importantes. En effet, la rotation ou la torsion des noyaux aromatiques permet d'envisager une grande variété de formes comprises entre la forme **A** dans laquelle les deux sites sont les plus éloignés possibles, et la forme **B** où ils sont à proximité.

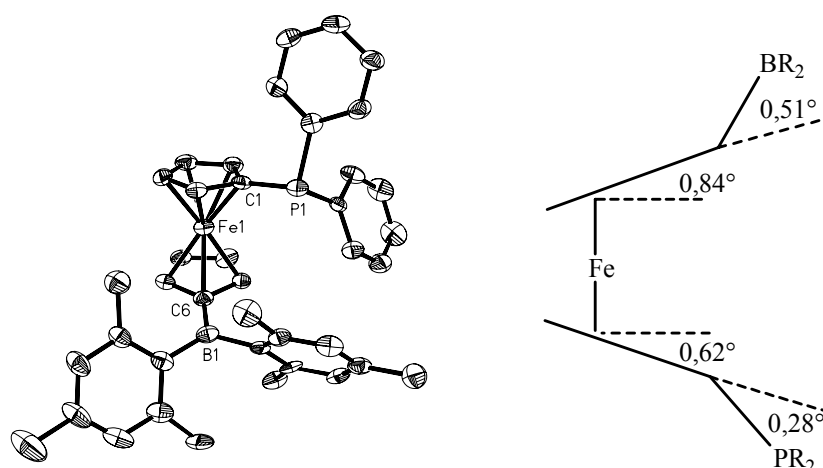
Figure 24 : formes limites



Le 1,1'-dibromoferrocène est synthétisé à partir du ferrocène en présence d'agent bromant.^[11, 12] Après une première cristallisation, le produit est obtenu avec un rendement de 49 % sous la forme de cristaux rouge foncé. Le schéma réactionnel déjà utilisé (lithiation, piégeage électrophile), permet d'introduire successivement les fragments diphenylphosphino et borodimésityle. Le composé **12** est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice avec un rendement global de 64 % sous la forme d'une poudre rose foncé.

Figure 25 : synthèse du composé **12**

L'analyse structurale en solution indique qu'il n'y a pas d'interaction intramoléculaire $\text{P} \rightarrow \text{B}$ [^{31}P $\delta(\mathbf{12}) = -17,5$ ppm, ^{11}B $\delta(\mathbf{12}) = 84,7$ ppm]. L'analyse à l'état solide par diffraction des rayons X confirme l'absence d'interaction avec un atome de bore plan et une distance P-B supérieure à $4,8 \text{ \AA}$. Pour des raisons stériques, un positionnement trans des deux sites était attendu, mais ils se placent en fait décalés d'un atome de carbone. L'encombrement stérique des deux sites de coordination provoque une très légère torsion des cyclopentadiènes et des deux sites de coordination.

Figure 26 : structure du composé **12**

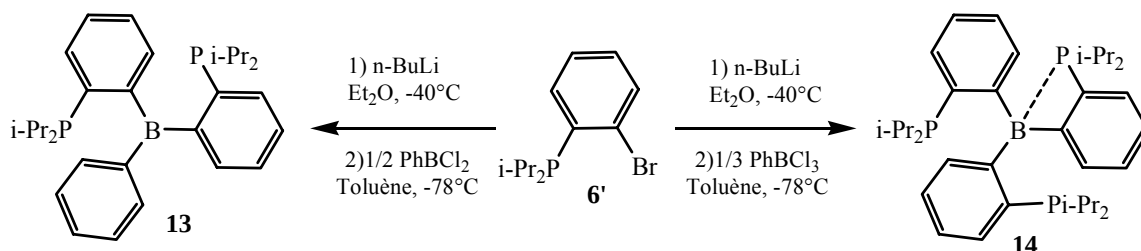
Afin d'élargir les possibilités de coordination, nous avons par la suite synthétisé des ligands avec deux et trois sites base de Lewis.

II. LIGANDS DI ET TRIPHOSPHINE AVEC L'ESPACEUR PHENYLE.

II.1. Synthèse

A partir du lithien du précurseur **6'** déjà utilisé, il suffit de réaliser le piégeage avec 1/2 équivalent de PhBCl_2 et 1/3 équivalent de BCl_3 pour obtenir les composés **13** et **14** respectivement. Le composé **13** est obtenu avec un rendement de 69 %, sous la forme d'une poudre blanche extrêmement sensible à l'oxydation, et peu stable en solution dans des solvants tels que le pentane (30 min), l'éther (1h00), ou le CH_2Cl_2 (quelques jours à -30°C). Le produit de dégradation, insoluble, semble être un polymère. Néanmoins, ce ligand peut être conservé quelques mois à l'état solide en boîte à gants. Il est caractérisé en solution en RMN ^{31}P et ^{11}B par des déplacements à 11,0 et 43,1 ppm respectivement. Le déplacement chimique de l'atome de bore est relativement ambigu. En effet, nous pouvons observer un léger décalage vers les champs forts comparé aux déplacements pour des triaryles boranes [$\delta(\text{Mes}_3\text{B}) = 79,0$ ppm, $\delta(\text{Ph}_3\text{B}) = 60,0$ ppm]. Le composé **14** est quant à lui obtenu avec un rendement de 47 % et isolé sous la forme de cristaux incolores. Il présente une stabilité accrue en solution, de quelques semaines à -30°C dans le CH_2Cl_2 . Il se caractérise en RMN ^{31}P et ^{11}B par des déplacements chimiques à 4,9 et 50,1 ppm respectivement. De nouveau, le déplacement chimique de l'atome de bore pourrait indiquer une interaction faible.

Figure 27 : synthèse des composés ambiphiles di et tri-phosphorés

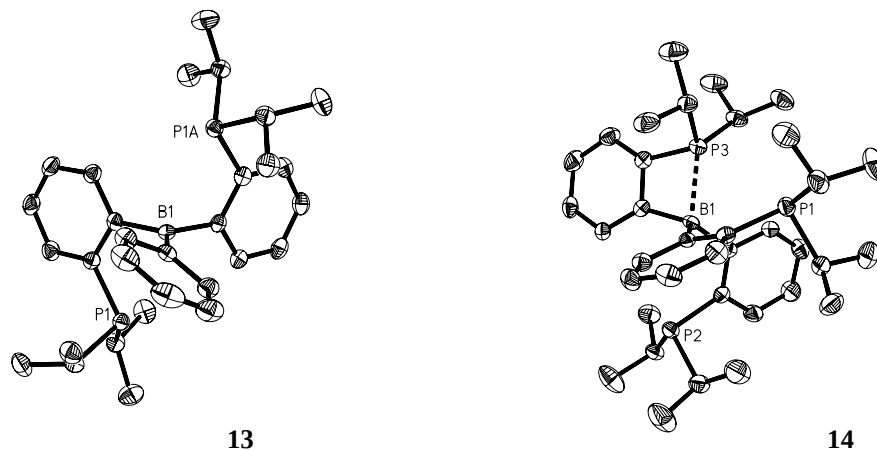


II.2. Etudes structurales à l'état solide et en solution

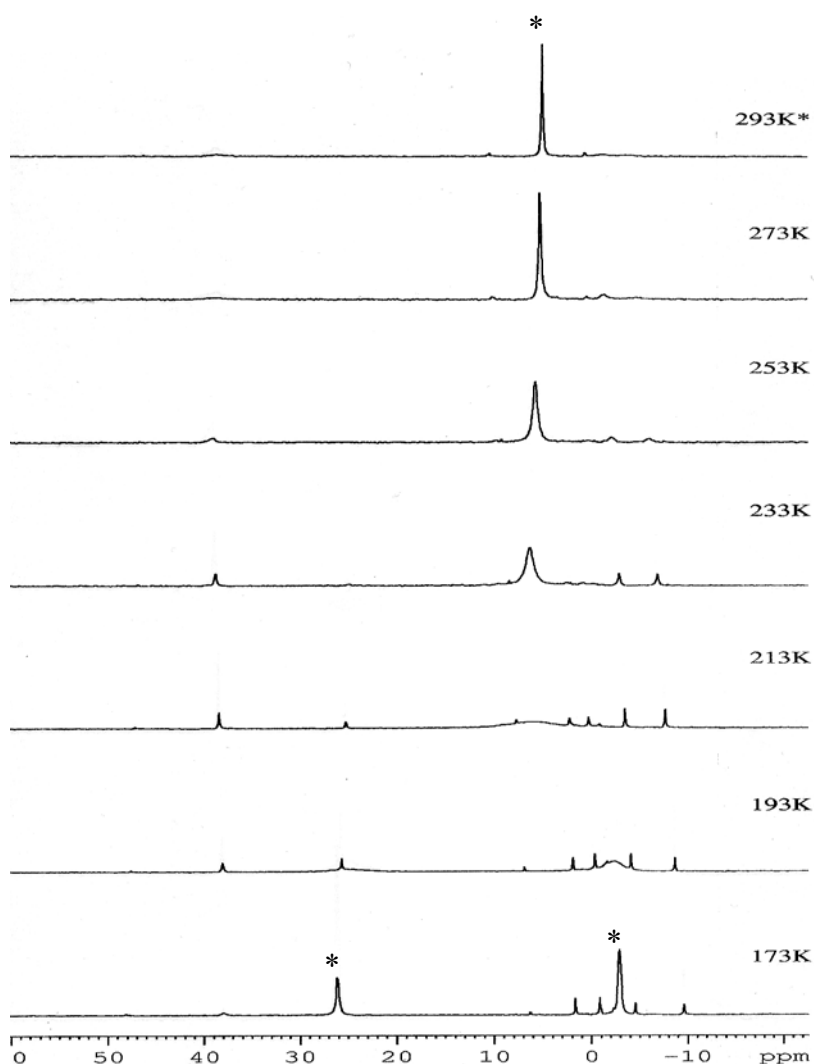
L'obtention de monocristaux a permis une étude à l'état solide par diffraction des rayons X pour les composés **13** et **14**. Elle montre qu'il n'y a pas d'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ dans le composé **13**, mais révèle une interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ dans le composé **14** [$d(\text{P}^3\text{-B}) = 2,150(3) \text{ \AA}$ et $\Sigma\alpha\text{B} = 348,7(6)^\circ$]. Les distances P-B sont plus longues pour les deux autres atomes de phosphore [$d(\text{P}^1\text{-B}) = 3,307(3) \text{ \AA}$, $d(\text{P}^2\text{-B}) = 3,272(3) \text{ \AA}$]. L'interaction provoque une distorsion importante au niveau des angles des carbones sp^2 aux pieds des hétéroatomes [$\text{P}^3\text{C}^1\text{C}^2 = 98,9(2)^\circ$, $\text{C}^1\text{C}^2\text{B} = 106,2(2)^\circ$].

Notons que ces valeurs sont très proches des valeurs observées dans les calculs théoriques de la forme fermée **11*b** avec le fragment borafluorène [$PC^1C^2 = 97.19^\circ$, $C^1C^2B = 106.69^\circ$].

Figure 28 : structures des composés ambiphiles **13** et **14**



Nous avons voulu comprendre l'origine de l'interaction dans le composé **14**, présente à l'état solide et qui pourrait être due à des forces d'empilement. Nous avons alors réalisé une analyse par RMN ^{31}P à température variable du composé **14** afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. A 173 K, deux signaux à 26,1 et -2,9 ppm intégrant 1 pour 2 sont présents très majoritairement. La première valeur est attribuée à l'atome de phosphore en interaction avec l'acide de Lewis et la seconde aux deux atomes de phosphore « libres ». Cette analyse montre qu'en solution il y a interaction à basse température. Le signal à 4,9 ppm observé à température ambiante correspond à une forme moyenne où les atomes de phosphores s'échangent plus rapidement que le temps de l'analyse.

Figure 29 : RMN ^{31}P à température variable

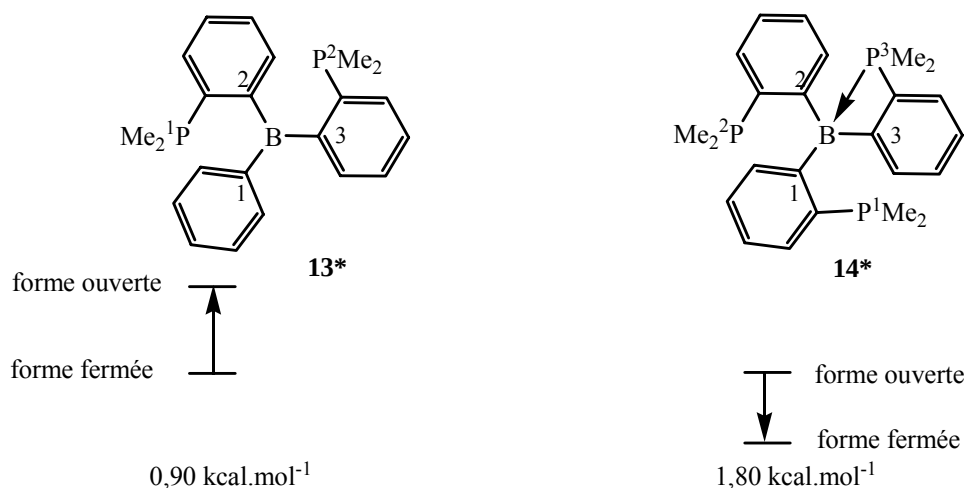
Nous avons donc montré que l'interaction $\text{P} \rightarrow \text{B}$ dans le composé **14** n'est pas due à des forces de « packing », car elle intervient également en solution. Nous avons alors réalisé la même étude par RMN ^{31}P à température variable avec le composé diphosphine-borane **13**. Dans le THF à 193 K, un seul signal légèrement élargi est observé. Même si aucune interaction n'est observée à l'état solide, le déplacement chimique de l'atome de bore à température ambiante pose la question de la présence d'une faible interaction. Il semble donc nécessaire de compléter l'étude dans différents types de solvants à des températures plus basses.

Nous avons voulu ensuite identifier les facteurs responsables des différences observées en solution et à l'état solide entre ces deux composés **13** et **14** par une étude théorique.

II.3. Etude théorique

Les calculs théoriques ont été effectués au niveau BP86/6-31G* sur des modèles de ligand di et triphosphine-borane. Des substituants méthyles ont été utilisés comme groupements sur les hétéroatomes. Pour le composé triphosphine-borane, c'est la forme fermée qui est stabilisée de 1,80 kcal/mol. A l'inverse, pour le premier composé diphosphine-borane, la structure ouverte est la forme favorisée de 0,90 kcal/mol. Notons cependant que le faible écart énergétique et la présence de groupements méthyles au lieu d'isopropyles sur les atomes de phosphore n'exclut pas totalement la possibilité d'une interaction P→B en solution.

Figure 30 : étude théorique sur la structure adoptée par les ligands di et tri-phosphine-borane

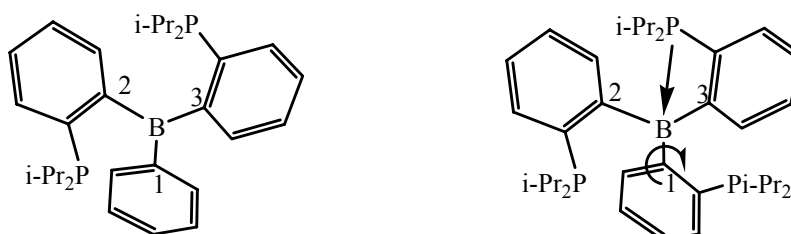


De nouveau, les forme privilégiée par la modélisation ainsi que les paramètres géométriques calculés sont en bon accord avec les données structurales issues des études par diffraction des rayons X, ce qui permet de valider la méthode de calcul choisi.

Figure 31 : principales longueurs de liaison de **13***/**13** et **14***/**14**

	13*	13	14*	14
P ¹ C (Å)	1,856	1,837(2)	1,868	1,841(3)
P ² C (Å)	1,856	1,837(2)	1,870	1,868(3)
P ³ C (Å)			1,813	1,869(3)
BC ¹ (Å)	1,573	1,559(3)	1,626	1,618(4)
BC ² (Å)	1,597	1,594(2)	1,627	1,629(4)
BC ³ (Å)	1,597	1,594(2)	1,649	1,649(4)
ΣαB (°)	360,0	360,0(4)	350,7	348,7(6)
P ³ B (Å)			2,148	2,150(3)

L'étude structurale montre que pour le composé **13**, le système π du phényle « libre » forme un angle de 30° avec l'orbitale 2p vacante de l'atome de bore. Ceci permet une stabilisation par le cycle aromatique se traduisant par une distance B-C¹ de 1,559(3) Å. Par comparaison, les deux autres cycles perpendiculaires au plan du bore présentent des distances plus longues [$d(\text{B-C}^2) = d(\text{B-C}^3) = 1,594(2)$ Å]. Avec le deuxième ligand **14**, deux des cycles sont perpendiculaire au plan de l'atome de bore. Formellement par comparaison avec le ligand **13**, l'addition d'un fragment phosphoré supplémentaire provoque la rotation du phényle avec un angle entre le cycle et le plan de l'atome de bore passant à 45°. Cette variation est suffisante pour empêcher ce même noyau aromatique de stabiliser autant l'orbitale vacante du bore comme l'indique la distance B-C¹ relativement plus importante que pour le composé **13** [$d(\text{B-C}^1) = 1,618(4)$ Å]. En conséquence la paire libre « bien orientée » d'une des phosphines interagit avec l'orbitale vacante de l'atome de bore.

Figure 32 : stabilisation de la lacune électronique par le système π 

Pour valider cette hypothèse stérique, il faudrait réaliser la synthèse d'un composé de type diphosphine-borane, en ajoutant sur le phényle sans base de Lewis un groupement « spectateur »

présentant un encombrement stérique comparable au fragment diisopropylphosphino. La structure adoptée devrait alors être une structure fermée.

III. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons pu décrire une synthèse simple et efficace de composés ambiphiles présentant un site accepteur et un, deux ou trois sites donneurs. Nous avons pu relier ces sites à l'aide de deux espaceurs : l'espaceur naphthyle et l'espaceur phényle.

Avec l'espaceur naphthyle, les composés ambiphiles adoptent une structure fermée grâce à une interaction intramoléculaire $P \rightarrow B$ quelle que soit la nature du site accepteur. L'étude structurale, à l'état solide, nous a permis d'établir un classement relatif des acidités des fragments borés vis-à-vis du site donneur utilisé.

Avec l'espaceur phényle, les composés ambiphiles adoptent une structure ouverte avec la plupart des sites donneurs et accepteurs que nous avons utilisés. Notons cependant que cette forme n'est pas imposée de fait, et dans deux cas, la non stabilisation de l'orbitale vacante centrée sur l'atome de bore, due soit à l'antiaromaticité, soit à des contraintes géométriques, a rendu le borane très acide de Lewis. Une interaction intramoléculaire $P \rightarrow B$ a alors permis de stabiliser l'orbitale 2p vacante et ce, malgré la formation induite d'un cycle tendu à quatre chaînons.

Enfin, pour étudier la coordination de ces composés sur des précurseurs métalliques, nous pourrions nous appuyer (a) sur des ligands aux propriétés électroniques et stériques différentes, ainsi que (b) sur les études expérimentales et théoriques qui nous ont permis de comprendre quelques facteurs régissant le comportement de ces composés ambiphiles.

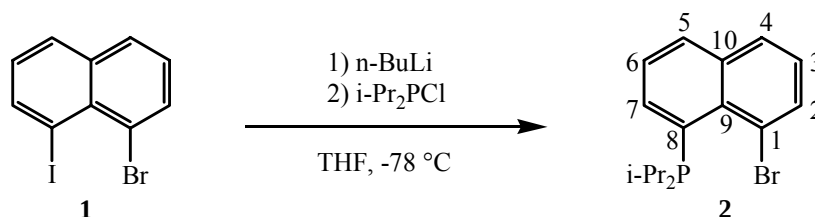
Références

- [1] H. Braunschweig, R. Dirk, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 257.
- [2] *International tables for crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publisher, **1995**.
- [3] A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9210.
- [4] N. M. D. Brown, F. Davidson, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 1.
- [5] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12911.
- [6] D. Maennig, H. Noeth, H. Prigge, A. R. Rotsch, Sarada, Gopinathan, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 1.
- [7] S. A. Cummings, M. Iimura, C. J. Harlan, R. J. Kwaan, I. V. Trieu, J. R. Norton, B. M. Bridgewater, F. Jakle, A. Sundararaman, M. Tilset, *Organometallics* **2006**, 25, 1565.
- [8] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 748.
- [9] M. Tamm, B. Dressel, K. Baum, T. Lugger, T. Pape, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 677, 1.
- [10] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [11] I. R. Butler, R. L. Davis, *Synthesis* **1996**, 1350.
- [12] T.-Y. Dong, L.-L. Lai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 131.

Partie expérimentale

1-bromo-8-diisopropylphosphinonaphtalène (2)

Réaction :



Mode opératoire :

1,2 ml (3,0 mmol) de n-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) sont ajoutés, à -78 °C à une solution de 984 mg (3,0 mmol) du composé **1** dans 2 ml de THF. Après 1h30 d'agitation à cette température, 458 mg (3,0 mmol) de chlorodiisopropylphosphine sont ajoutés à -78 °C. Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante sur une heure. Le solvant est évaporé puis le solide est repris au pentane, et filtré pour éliminer les sels de lithium. Le filtrat est concentré et le résidu est purifié par distillation sous pression réduite. Le produit **2** est isolé sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 83 %.

Caractérisation :

RMN¹H (200,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :

7,91-7,78 (m, 4H, H₂, H₄, H₅, H₇)
 7,45 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, H₃ ou 6)
 7,24 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz, H₃ ou 6)
 2,26 (septd, 2H, ²J_{H-P} = 7,5 Hz, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH_{i-Pr})

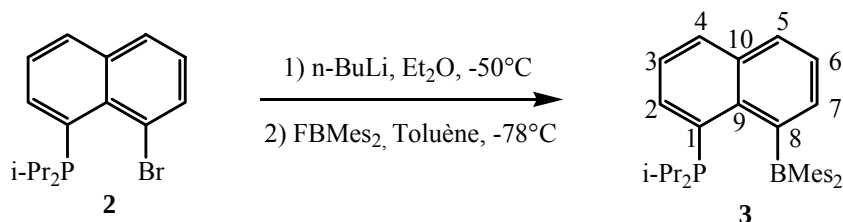
1,21 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 13,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH_{3i-Pr})
 1,00 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 13,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN³¹P (81,0 MHz, 298 K, CDCl₃) :

1,6
 Teb^{0,1} = 150 °C

1-diisopropylphosphino-8-dimésitylboranaphtalène (3)

Réaction :



Mode opératoire :

A 190 mg (0,59 mmol) du composé **2** dans 2 ml d'Et₂O sont additionnée 235 µl (0,59 mmol) de n-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) à - 50 °C. Après 30 min. d'agitation à cette température, un précipité apparaît. Le surnageant est retiré par filtration, et le précipité est repris dans 2 ml de toluène. Une solution de 158 mg (0,59 mmol) de dimésitylfluoroborane dans 2 ml de toluène est alors ajoutée à - 78 °C. Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante puis le toluène évaporé. Le résidu est repris au pentane puis filtré. Le filtrat est concentré et mis à cristalliser à - 40 °C. Le composé **3** est isolé sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 58 %.

Caractérisation :**RMN¹H (400,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :**

8,04 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, H₄)
 7,78 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, ³J_{H-P} = 6,6 Hz, H₂)
 7,75 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,9 Hz, H₅ ou 7)
 7,58 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, H₃)
 7,46 (m, 2H, H₆ et H₅ ou 7)
 6,82 (s, 2H, H_{Mes})
 6,79 (s, 1H, H_{Mes})
 6,50 (s, 1H, H_{Mes})
 2,70 (septd, 1H, ²J_{H-P} = 14,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, CH_{i-Pr})
 2,46 (septd, 1H, ²J_{H-P} = 14,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, CH_{i-Pr})
 2,33 (s, 3H, CH_{3Mes})
 2,26 (s, 3H, CH_{3Mes})
 2,24 (s, 3H, CH_{3Mes})
 2,01 (s, 3H, CH_{3Mes})
 1,86 (s, 3H, CH_{3Mes})
 1,36 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 12,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, CH_{3i-Pr})
 1,34 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 12,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, CH_{3i-Pr})
 1,13 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 12,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, CH_{3i-Pr})
 1,12 (s, 3H, CH_{3Mes})
 0,45 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 12,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN¹³C (101,6 MHz, 298 K, CDCl₃) :

156,5 (d, J_{C-P} = 16 Hz, C_{quat})
 144,3 (s, C_{quat})
 144,0 (s, C_{quat})
 143,9 (d, J_{C-P} = 33 Hz, C_{quat})
 142,5 (d, J_{C-P} = 9 Hz, C_{quat})

142,2 (d, J_{C-P} = 10 Hz, C_{quat})
 140,7 (d, J_{C-P} = 4 Hz, C_{quat})
 136,2 (d, J_{C-P} = 4 Hz, C_{quat})
 135,1 (s, C_{quat})
 133,0 (d, ²J_{C-P} = 15 Hz, C₂ et C₇)
 132,9 (d, J_{C-P} = 14 Hz, C_{quat})
 131,1 (d, ³J_{C-P} = 1 Hz, C₃ et C₆)
 130,3 (s, CH_{Mes})
 129,8 (s, CH_{Mes})
 129,7 (d, J_{C-P} = 4 Hz, CH_{Mes})
 128,4 (s, CH_{Mes})
 129,2 (s, CH_{Napht})
 127,9 (d, J_{C-P} = 1 Hz, CH_{Napht})
 125,3 (s, CH_{Napht})
 125,0 (d, ⁴J_{C-P} = 5 Hz, C₄ et C₅)
 30,3 (s, CH_{i-Pr})
 26,8 (d, ¹J_{C-P} = 16 Hz, CH_{i-Pr})
 26,6 (s, CH_{3Mes})
 26,3 (s, CH_{3Mes})
 26,0 (d, J_{C-P} = 2 Hz, CH_{3Mes})
 25,8 (s, CH_{3Mes})
 26,3 (s, 2C, CH_{3Mes})
 21,3 (d, ²J_{C-P} = 3 Hz, CH_{3i-Pr})
 20,0 (s, CH_{3i-Pr})
 19,2 (s, CH_{3i-Pr})
 18,1 (s, CH_{3i-Pr})

Remarque: il manque le signal d'un carbone quaternaire certainement au pied de l'atome de bore.

RMN¹¹B (128,4 MHz, 298 K, CDCl₃) :

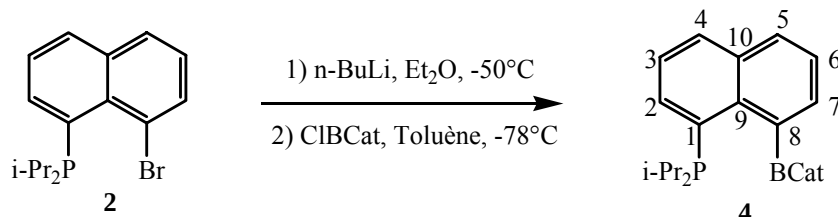
16,2

RMN³¹P (162,0 MHz, 298 K, CDCl₃) :

17,4

Tf = 176 °C

MS (I.E.) m/z = 492 (M⁺)

1-catécholboro-8-diisopropylphosphinonaphtalène (4)**Réaction :**

Mode opératoire :

A une solution de 136 mg (0,42 mmol) du composé **2** dans 2 ml d'Et₂O sont ajoutés 169 µl (0,42 mmol) de n-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) à -50 °C. Après 30 min. d'agitation à cette température, un précipité apparaît. Le surnageant est retiré par filtration et repris dans 2 ml de toluène. Une solution de 65 mg (0,42 mmol) de chlorocatécholborane dans 2 ml de toluène est alors ajoutée à -78 °C. Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante puis le toluène évaporé. Le résidu est repris à l'Et₂O puis filtré. Le produit est mis à cristalliser à -40 °C dans un mélange Et₂O/CH₂Cl₂. Le composé **4** est isolé sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 42 %.

Caractérisation :**RMN¹H (400,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :**

8,10 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,2 Hz, ⁵J_{H-P} = 1,0 Hz, H₅)

7,95-7,85 (m, 2H, H₄ et H₂)

7,72 (ddd, 1H, ³J_{H-P} = 6,8 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,2 Hz, H₇)

7,68 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 8,0 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, ⁶J_{H-P} = 1,2 Hz, H₃)

7,60 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, ⁴J_{H-P} = 1,6 Hz, H₆)

6,90 (m, 2H, H_{cat})

6,80 (m, 2H, H_{cat})

2,50 (septd, 2H, ²J_{H-P} = 10,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH_{i-Pr})

1,20 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 14,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH_{3i-Pr})

1,10 (dd, 6H, ³J_{H-P} = 16,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN¹³C (101,6 MHz, 298 K, CDCl₃) :

152,3 (d, J_{C-P} = 1 Hz, C_{quatCat})

145,8 (d, ²J_{C-P} = 21 Hz, C₉)

132,6 (d, ³J_{C-P} = 7 Hz, C₁₀)

131,7 (d, ⁴J_{C-P} = 2 Hz, C₅)

130,2 (d, J_{C-P} = 12 Hz, C₄ ou 2)

129,5 (d, ²J_{C-P} = 1 Hz, C₇)

128,5 (d, ⁵J_{C-P} = 4 Hz, C₃)

127,8 (d, J_{C-P} = 2 Hz, C₂ ou 4)

125,9 (d, ³J_{C-P} = 7 Hz, C₆)

125,1 (d, ¹J_{C-P} = 48 Hz, C₈)

120,2 (s, CH_{Cat})

110,9 (s, CH_{Cat})

21,9 (d, ¹J_{C-P} = 19 Hz, CH_{i-Pr})

18,2 (d, ²J_{C-P} = 4 Hz, CH_{3i-Pr})

17,9 (d, ²J_{C-P} = 13 Hz, CH_{3i-Pr})

Remarque: il manque le signal d'un carbone quaternaire certainement au pied de l'atome de bore.

RMN¹¹B (128,4 MHz, 298 K, CDCl₃) :

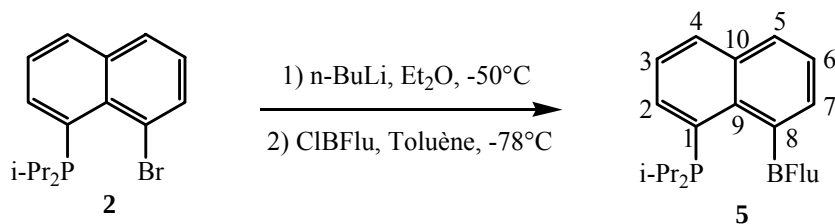
16,1

RMN³¹P (162,0 MHz, 298 K, CDCl₃) :

1,5

Tf = 176 °C

MS (I.E.) m/z = 362 (M⁺)

1-borafluoro-8-diisopropylphosphinonaphtalène (5)**Réaction :****Mode opératoire :**

A une solution de 246 mg (0,76 mmol) du composé **2** dans 4 ml d'Et₂O sont ajoutés 305 µl (0,76 mmol) de n-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) à -50 °C. Après 30 min. d'agitation à cette

température, un précipité apparaît. Le surnageant est retiré par filtration, et repris dans 4 ml de toluène. Une solution de 151 mg (0,76 mmol) de chloroboratrafluorène dans 2 ml de toluène est alors ajoutée à -78°C . Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante puis le toluène évaporé. Le résidu est repris à l' Et_2O puis filtré. Le filtrat est concentré et mis à cristalliser à -40°C . Le composé **5** est isolé sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 52 %.

Caractérisation :

RMN¹H (200,1 MHz, 298 K, CDCl_3) :

8,09-8,05 (m, 1H, H_{arom})
 7,82-7,58 (m, 4H, H_{arom})
 7,45-7,38 (m, 1H, H_{arom})
 7,32-7,24 (m, 3H, H_{arom})
 7,20-7,14 (m, 3H, H_{arom})
 7,07-7,00 (m, 2H, H_{arom})
 2,52 (septd, 2H, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 10,2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,05 (dd, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 14,5 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,91 (dd, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 15,1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

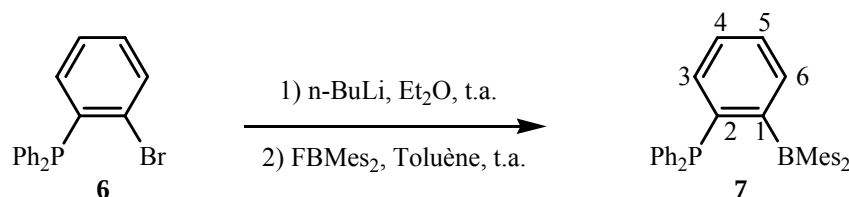
RMN³¹P (81,0 MHz, 298 K, CDCl_3) :

25,2 (s large)

MS (I.E.) $m/z = 363$ ($\text{M}^+ - \text{i-Pr}$)

1-dimésitylboro-2-diphénylphosphinobenzène (7)

Réaction :



Mode opératoire :

A une solution de 250 mg (0,73 mmol) du composé **6** dans 5 ml d' Et_2O sont ajoutés 0,3 ml (0,73 mmol) de *n*-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) à température ambiante. Après 10 min. d'agitation, un précipité blanc apparaît. Le surnageant est éliminé par filtration et le précipité dissous dans 3 ml de toluène. Une solution de 175 mg (0,62 mmol) de fluorodimésitylborane dans 4 ml de toluène est alors additionnée à -78°C . Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante, puis le solvant évaporé. Le résidu est repris au pentane et filtré. Le produit est mis à cristalliser dans une solution concentrée d' Et_2O à -40°C . Le composé **7** est isolé sous la forme de cristaux jaunes pâles avec un rendement de 68 %.

Caractérisation :

RMN¹H (400,1 MHz, 298 K, CDCl_3) :

7,41-7,34 (m, 4H, $\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6$)
 7,28 (pseudo-td, 4H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{H-P}} = 1,6 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{métaPh}}$)
 7,24 (t, 2H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0 \text{ Hz}$, H_{paraPh})
 7,05 (dd, 4H, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 8,0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{orthoPh}}$)
 6,81 (s large, 4H, CH_{Mes})
 2,28 (s large, 18H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$)

RMN¹³C (100,6 MHz, 298 K, CDCl_3) :

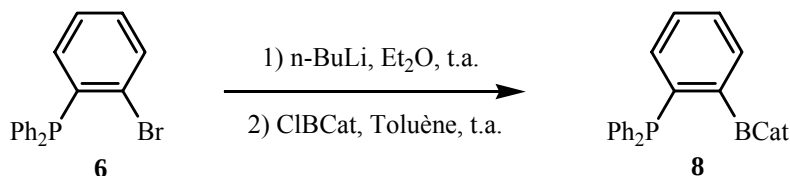
158,1 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 42 \text{ Hz}$, C_2)
 144,0 (s, C_1)
 141,4 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 11 \text{ Hz}$, C_{ipsoPh})
 140,9 (s, $\text{C}_{\text{ipsoMes}}$)
 139,5 (s, $\text{C}_{\text{orthoMes}}$)
 135,8 (s, CH_{Ph})
 134,3 (s, $\text{C}_{\text{paraMes}}$)
 134,1 (s, CH_{Ph})
 133,5 (s, CH_{Ph})
 132,6 (s, CH_{Ph})

130,1 (s, CH_{Ph})
 129,1 (s, CH_{Ph})
 128,6 (s, CH_{Mes})
 128,3 (s, CH_{Ph})
 22,9 (s, CH_{3paraMes})
 21,7 (s, CH_{3orthoMes})

RMN¹¹B (128,4 MHz, 298 K, CDCl₃) :
 75,0
RMN³¹P (81,0 MHz, 298 K, CDCl₃) :
 -4,2
Tf = 188°C
MS (I.E.) *m/z* = 510 (M⁺)

1-catécholboro-2-diphénylphosphinobenzène (8)

Réaction :



Mode opératoire :

A une solution de 200 mg (0,58 mmol) du composé **6** dans 5 ml d'Et₂O sont ajoutés 232 µl (0,58 mmol) de n-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) à température ambiante. Après 10 min. d'agitation, un précipité blanc apparaît. Le surnageant est éliminé par filtration et le précipité est dissous dans 4 ml de toluène. Une solution de 77 mg (0,50 mmol) de chlorocatécholborane dans 4 ml de toluène sont alors additionnés à -78°C. Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante, puis le solvant évaporé. Le résidu est repris dans Et₂O et filtré. Le produit est mis à cristalliser dans une solution concentrée de pentane à -40°C. Le produit **8** est isolé sous la forme de cristaux incolore avec un rendement de 43 %.

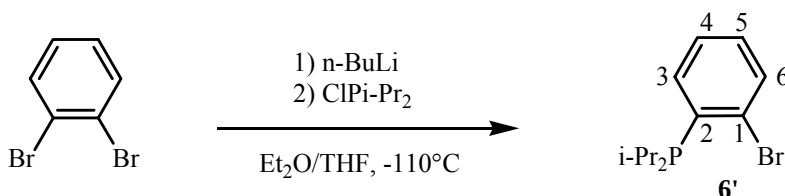
Caractérisation :

RMN¹H (200,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :
 7,86-7,81 (m, 1H, H_{Ph})
 7,72-7,68 (m, 1H, H_{Ph})
 7,59-7,55 (m, 1H, H_{Ph})
 7,42-7,35 (m, 9H, H_{Ph} et H_{PPh₂})
 7,12 (t, 2H, ³J_{H-H} = 8,0 Hz H_{PPh₂})
 6,99-6,95 (m, 2H, H_{Cat})
 6,85-6,81 (m, 2H, H_{Cat})

RMN¹¹B (128,4 MHz, 298 K, CDCl₃) :
 31,7
RMN³¹P (81,0 MHz, 298 K, CDCl₃) :
 -4,4
MS (I.E.) *m/z* = 380 (M⁺)

1-bromo-2-diisopropylphosphinobenzène (6')

Réaction :



Mode opératoire :

13,7 ml (22 mmol) de n-butyllithium sont ajoutés sur 45 min. à 5 g (21,2 mmol) de o-dibromobenzène en solution dans un 100 ml d'un mélange un pour un Et₂O/THF à -110°C.

Après l'ajout, et 30 min. d'agitation à cette température, un précipité blanc apparaît. 3,2 g (21,2 mmol) de chlorodiisopropylphosphine sont alors ajoutés sur 5 min. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante sur 1h. Le solvant est évaporé puis le résidu repris à l'Et₂O et filtré (3x20 ml). Le résidu est distillé sous pression réduite. Le produit **6'** est isolé sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 89 %.

Caractérisation :

RMN¹H (200,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :

7,50 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz, H₆)
 7,33 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz, H_{4 ou 5})
 7,26 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz, H_{4 ou 5})
 7,13 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz, ³J_{H-P} = 6,0 Hz, H₃)
 2,10 (septd, 2H, ²J_{H-P} = 7,0 Hz, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH_{i-Pr})

1,13 (dd, 6H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ³J_{H-P} = 14,0 Hz, CH_{3i-Pr})

0,96 (dd, 6H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ³J_{H-P} = 14,0 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN³¹P (81,0 MHz, 298 K, CDCl₃) :

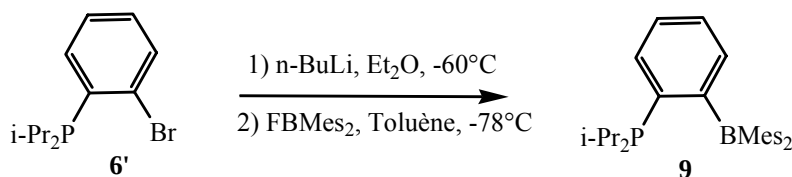
9,3

Teb^{0,1} = 130-140°C

MS (I.E.) m/z = 272 (M⁺)

1-diisopropylphosphino-2-dimésitylborobenzène (9)

Réaction :



Mode opératoire :

570 µl (1,14 mmol) de n-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) sont ajoutés à une solution à -60°C de 310 mg (1,14 mmol) du composé **6'** dans 2 ml d'éther éthylique. Après 30 min. d'agitation à cette température, un précipité blanc apparaît. Le surnageant est éliminé par filtration, et le précipité est dissous dans 2 ml de toluène. Une solution de fluorodimésitylborane (1,14 mmol) dans 4 ml de toluène est alors ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante sur une heure, puis le solvant est évaporé. Afin d'éliminer les sels de lithium, le résidu est repris au pentane et filtré. Le produit **9** est cristallisé à -40°C dans du pentane et isolé sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 62%.

Caractérisation :

RMN¹H (200,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :

7,52 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, H_{Ph})
 7,35 (pseudo-td, 1H, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, ⁴J_{P-H} = 2,1 Hz, H_{Ph})
 7,21 (m, 2H, H_{Ph})
 6,75 (m, 4H, H_{Mes})
 2,29-2,27 (m, 9H, CH_{3Mes})
 2,26-2,24 (m, 2H, CH_{i-Pr})
 2,23 (s, 3H, CH_{3Mes})
 2,03 (s, 3H, CH_{3Mes})
 1,87 (s, 3H, CH_{3Mes})

1,28 (m, 6H, CH_{3i-Pr})

1,05 (m, 6H, CH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (128,4 MHz, 298 K, CDCl₃) :

75,0

RMN³¹P (81,0 MHz, 298 K, CDCl₃) :

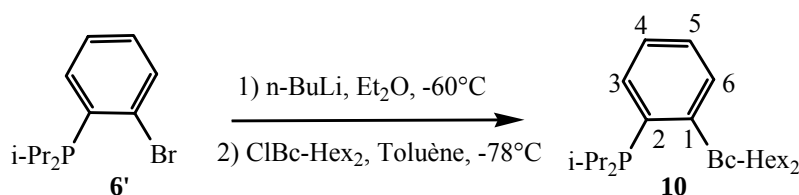
5,5

Tf = 145-147°C

MS (I.E.) m/z = 442 (M⁺); 427 (-CH₃); 399 (-i-Pr)

1-dicyclohexylbora-2-diisopropylphosphinobenzène (10)

Réaction :



Mode opératoire :

1,43 ml (2,3 mmol) de n-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés à une solution à -60°C de 525 mg (2,3 mmol) du composé **6'** dans 10 ml d'éther éthylique. Après 30 min. d'agitation à cette température, un précipité blanc apparaît. Le surnageant est éliminé par filtration et le précipité est dissous dans 10 ml de toluène. 2,3 ml (2,3 mmol, 1 M dans l'hexane) d'une solution de chlorodicyclohexylborane sont alors ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante sur une heure, puis le solvant est évaporé. Afin d'éliminer les sels de lithium, le résidu est repris à l'Et₂O et filtré. Le produit **11** est isolé sous la forme d'une huile blanche, avec un rendement de 77 %.

Caractérisation :

RMN¹H (300,1 MHz, 298 K, C₆D₆) :

7,27 (s large, 1H, J_{H-P} = 6,0 Hz, H₃ ou 6)
 7,21 (pseudo-tdd, 1H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,2 Hz, J_{H-P} = 2,2 Hz, H₄ ou 5)
 7,10 (pseudo-tbr, 1H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, H₅ ou 4)
 6,94 (br, 1H, H₆ ou 3)
 2,00 (septd, 2H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ²J_{H-P} = 13,9 Hz, CH_{i-Pr})
 1,80-1,60 (m, 12H, H_{c-Hex})
 1,40-1,20 (m, 10H, H_{c-Hex})

1,07 (dd, 6H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ³J_{H-P} = 12,0 Hz, CH_{3i-Pr})

1,03 (dd, 6H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ³J_{H-P} = 13,1 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (96,3 MHz, 298 K, CDCl₃) :

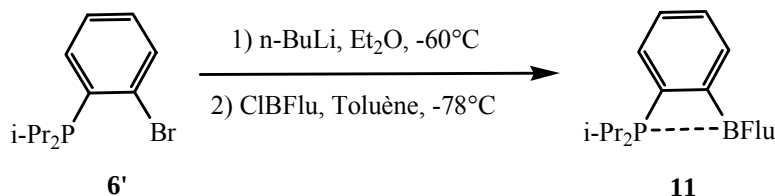
75,6

RMN³¹P (81,0 MHz, 298 K, C₆D₆) :

7,6

1-borafluoro-2-diisopropylphosphinobenzène (11)

Réaction :



Mode opératoire :

144 µL de n-butyllithium (1,6 M dans l'hexane, 0,66 mmol) sont ajoutés à -40°C à 180 mg du ligand **6'** (0,66 mmol) en solution dans 4 ml d'Et₂O. Après 30 min. d'agitation à cette température, un précipité blanc apparaît. Le surnageant est éliminé par filtration, et le précipité dissous dans 2 ml de toluène. 13,2 ml d'une solution de chloroborafluorène (0,5 M dans le toluène, 0,66 mmol) sont alors ajoutés à -78°C goutte à goutte. Le milieu réactionnel est ramené

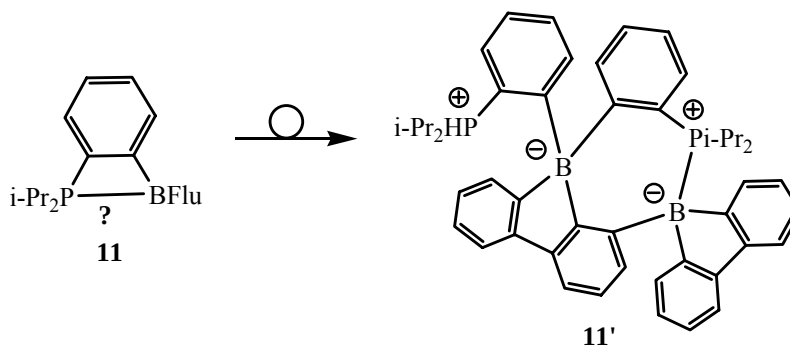
à 0°C en 20 min. Le contrôle en RMN ^{31}P est immédiatement réalisé. Le produit n'a pu être isolé, empêchant d'autres caractérisations structurales.

Caractérisation :

RMN ^{31}P (121,5 MHz, 298 K, Toluène) :
33,1

Composé 11'

Réaction :



Mode opératoire :

Laisser le ligand **11** à agiter 1h à température ambiante dans le toluène permet d'obtenir la conversion complète du composé **11** en produit **11'** qui cristallise dans le CH_2Cl_2 .

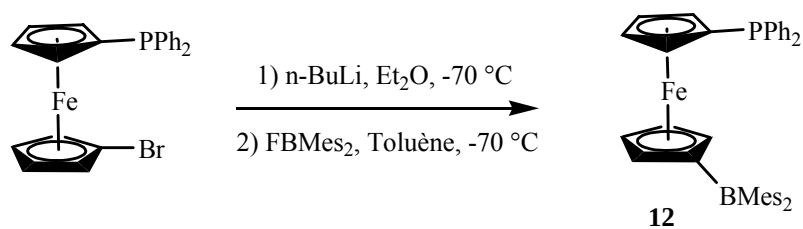
Caractérisation :

RMN ^{11}B (96,3 MHz, 298 K, CDCl_3) :
54,7 (s large)
-5,1 (s)

RMN ^{31}P (121,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :
19,8 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 506,6$ Hz)
4,10 (s large)
MS (I.E.) $m/z = 551$ ($\text{M}^+ - \text{BFlu}$)

1-dimésitylbora-1'-diphénylphosphinoferrocène (12)

Réaction :



Mode opératoire :

357 μl (0,5 mmol) de n-butyllithium (1,4 M dans l'hexane) à -70°C, sont ajoutés à une solution de 250 mg (0,5 mmol) de 1-bromo-1'-diphénylphosphinoferrocène dans 2,5 ml de THF. Après 10 min. un précipité jaune apparaît. Après 1h00 d'agitation à cette température, une solution de 135 mg de fluorodimésitylborane (0,5 mmol) dans 1 ml de THF est alors ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante sur 30 min. puis le solvant est évaporé. Afin d'éliminer les sels de lithium, le résidu est repris au toluène et filtré. Le

produit **12** est cristallisé à -40°C dans du pentane, et isolé sous la forme de cristaux violet, avec un rendement de 64%.

Remarque : cette méthode de synthèse a été mise au point par Magnus Bebbington

Caractérisation :

RMN¹H (300,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :

7,35 (s large, 10H, H_{Ph})
6,85 (s, 4H, H_{Mes})
4,65 (s, 2H, H_{Ferr})
4,50 (s, 2H, H_{Ferr})
4,46 (s, 2H, H_{Ferr})
4,08 (s, 2H, H_{Ferr})
2,39 (s, 12H, H_{Mes})
2,34 (s, 6H, H_{Mes})

RMN¹¹B (96,3 MHz, 298 K, CDCl₃) :

84,7

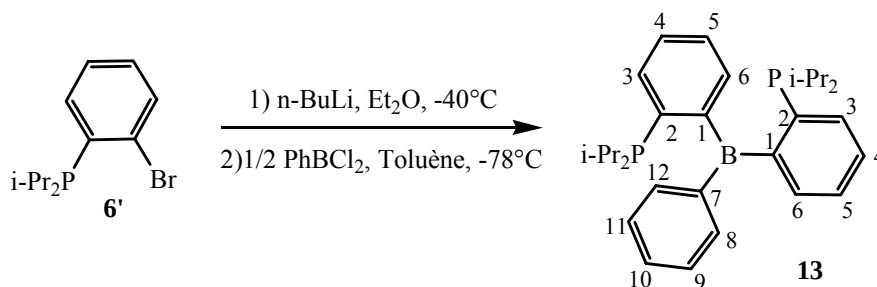
RMN³¹P (121,5 MHz, 298 K, CDCl₃) :

-17,5

MS (I.E.) m/z = 499 (M⁺)

Phénylbis(2-diisopropylphosphinophényl)borane (**13**)

Réaction :



Mode opératoire :

3,35 g (12,9 mmol) du composé **6'** sont dissous dans 20 ml d'Et₂O. A -40°C , 5,2 ml (12,9 mmol) de n-butyllithium (2,5 M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte sur 5 min. Après l'apparition d'un précipité blanc, le solvant est retiré à l'aide d'une canule filtrante et le précipité est repris dans 25 ml de toluène. A 78°C , 0,84 ml (6,5 mmol) de dichlorophénylborane sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une seringue sur 5 min. La solution est remontée sur une heure à température ambiante, le toluène est évaporé, puis le précipité extrait avec 3x10 ml d'Et₂O. Après évaporation du solvant, le composé **13** est récupéré sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 69 %.

Caractérisation :

RMN¹H (400,1 MHz, 298 K, C₆D₆) :

8,62 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, H₃ ou 6)
7,79 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5,6 Hz, H₈ et H₁₂)
7,56 (pseudo-t, 2H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, H₄ ou 5)
7,43 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, J_{H-P} = 5,2 Hz, H₃ ou 6)
7,32 (pseudo-t, 2H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, H₄ ou 5)
7,25 (m, 3H, H₉, H₁₀ et H₁₁)
2,04 (septd, 4H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ²J_{H-P} = 14,0 Hz, CH_{i-Pr})

1,06 (dd, 12H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ³J_{H-P} = 13,8 Hz, CH_{3-i-Pr})

0,87 (dd, 12H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, ³J_{P-H} = 13,8 Hz, CH_{3-i-Pr})

RMN¹³C (100,6 MHz, 298 K, C₆D₆) :

160,4 (d, ¹J_{C-P} = 43,0 Hz, C₂)

147,7 (s, C₇)

137,4 (s large, C₁)

137,3 (s, C₈ et C₁₂)

136,0 (pseudo-t, J_{C-P} = 25,0 Hz, C₃ ou 6)

131,0 (s, C₃ ou 6)

129,2 (s, C₁₀)
 128,7 (s, C₄ ou 5)
 127,6 (s, C₉ et C₁₁)
 126,8 (s, C₄ ou 5)
 25,7 (pseudo-t, ¹J_{C-P} = 4,0 Hz, CH_{i-Pr})
 20,3 (pseudo-t, ²J_{C-P} = 3,8 Hz, CH_{3i-Pr})
 20,1 (pseudo-t, ²J_{C-P} = 6,6 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (128,4 MHz, 298 K, C₆D₆) :

43,1

RMN³¹P (162,0 MHz, 298 K, C₆D₆) :

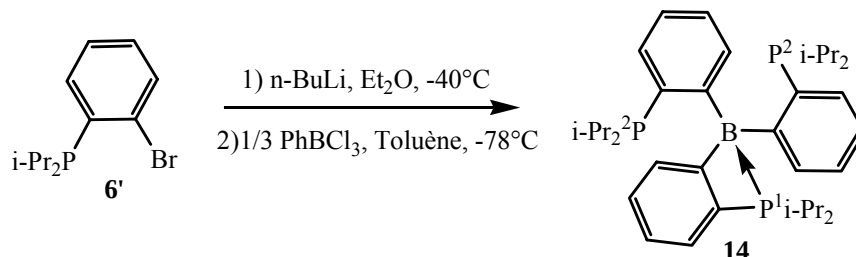
11,0

Tf = 95-97 °C

MS (EI/ 70eV) m/z = 474 (M⁺)

Phénylbis(2-diisopropylphosphinophényl)borane (14)

Réaction :



Mode opératoire :

1 g (3,7 mmol) du composé **6'** sont dissous dans 8 ml d'Et₂O. A -40°C, 2,3 ml (3,7 mmol) de n-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte sur 5 min. Après l'apparition d'un précipité blanc, le solvant est retiré à l'aide d'une cannule filtrante, et le précipité est repris dans 10 ml de toluène. A 78°C, 1,2 ml (1,2 mmol) de dichlorophénylborane (1 M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une seringue sur 5 min. Le milieu réactionnel est remonté sur une heure à température ambiante, le toluène est évaporé, puis le précipité extrait avec 3x7 ml d'Et₂O. La cristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/pentane permet d'isoler le produit **14** sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 47 %.

Caractérisation :

RMN¹H (500,3 MHz, 298 K, THF-d⁸) :

7,87 (s, 1H, H_{arom})

7,45 (m, 1H, H_{arom})

7,23 (m, 2H, H_{arom})

2,02 (septd, 2H, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, ²J_{H-P} = 6,2 Hz, CH_{i-Pr})

1,03 (dd, 6H, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, ³J_{H-P} = 11,3 Hz, CH_{3i-Pr})

0,90 (dd, 6H, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, ³J_{H-P} = 12,9 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN¹³C (125,8 MHz, 298 K, THF-d⁸) :

158,9 (s large, C_{Ph})

139,2 (d, J_{C-P} = 21,9 Hz, CH_{Ph})

135,5 (s, CH_{Ph})

130,7 (s, CH_{Ph})

127,3 (s, CH_{Ph})

126,5 (s, CH_{Ph})

24,1 (d, ¹J_{C-P} = 12,1 Hz, CH_{i-Pr})

20,7 (d, ²J_{C-P} = 15,1 Hz, CH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (160,5 MHz, 298 K, THF-d⁸) :

50,1

RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, THF-d⁸) :

4,9

RMN³¹P (202,5 MHz, 173 K, THF-d⁸) :

26,1 (s, 1P, P₁)

-2,9 (s, 2P, P₂)

Tf = 118-120°C

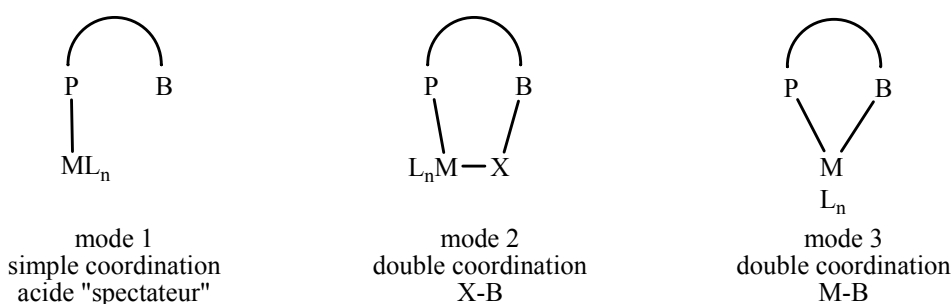
Chapitre III

Chimie de coordination des ligands monophosphine- borane. Partie 1

I. MODE 1: SIMPLE COORDINATION DE LA PHOSPHINE AVEC L'ACIDE DE LEWIS « SPECTATEUR ».....	59
II. MODE 2 : DOUBLE COORDINATION $P \rightarrow Pd-Cl \rightarrow B$	61
III. MODE 2 : ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE .	63
III.1. Etude théorique	63
III.2. Etude expérimentale.....	64
III.2.1. Variation du fragment métallique [Rh]	64
III.2.2. Variations de la géométrie du palladium à partir du complexe 17	65
III.2.3. Action d'une base de Lewis sur le complexe 19	66
III.2.4. Comparaison structurale des complexe 17, 19 et 20.....	68
III.2.5. Comparaison des distances Pd-Cl dans le seul complexe 20	69
IV. PERSPECTIVES CONCERNANT L'ACTIVATION M-X.....	70
V. CONCLUSION	72

Ce chapitre concerne la coordination d'une partie des composés ambiphiles monophosphine-borane précédemment décrits. D'après l'étude bibliographique, la présence d'un site acide de Lewis permet d'envisager trois modes généraux de coordination. Dans chaque cas le bras phosphoré sert de point d'ancrage sur le métal et chacun des modes ne diffère que par le comportement de l'acide de Lewis vis-à-vis du fragment métallique. Si dans le premier mode envisagé, l'acide de Lewis reste « spectateur », dans les deux suivants, il interagit soit avec un ligand porté par le métal, soit avec le métal lui-même.

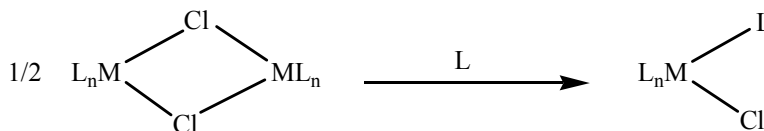
Figure 1 : modes de coordination envisagés



Dans ce chapitre nous discuterons de la mise en évidence expérimentale des modes 1 et 2. Nous étudierons alors l'influence de différents paramètres électroniques et stériques sur la coordination. Nous nous sommes orientés vers la coordination des composés ambiphiles à espaceur phényle et ferrocényle, en raison de l'accessibilité des deux sites de coordination avec ces deux espaceurs.

Pour réaliser la coordination des composés ambiphiles, nous avons utilisé, comme précurseurs métalliques, des complexes dimères pontés par des chlorures. En effet, les ponts halogènes sont facilement déplacés par les phosphines, et aucun sous-produit susceptible de réagir avec l'acide de Lewis n'est alors libéré dans le milieu.

Figure 2 : introduction des composés ambiphiles sur un fragment métallique

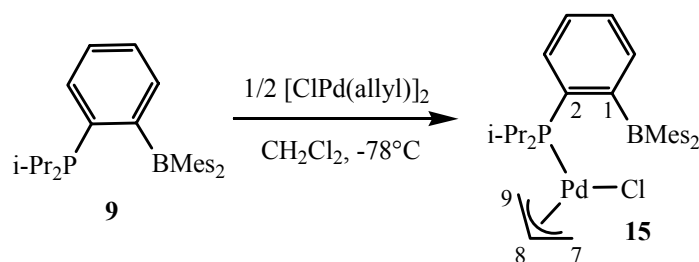


I. MODE 1: SIMPLE COORDINATION DE LA PHOSPHINE AVEC L'ACIDE DE LEWIS « SPECTATEUR »

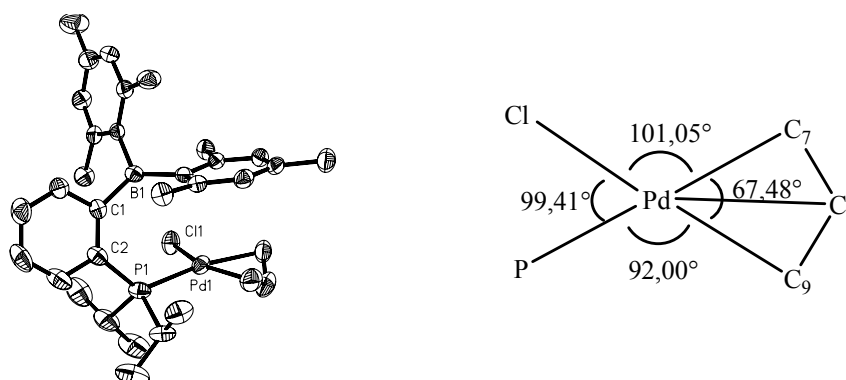
Le complexe **15** est obtenu par réaction du ligand **9** avec $\frac{1}{2}$ équivalent de dimère de chlorure d'allylpalladium dans le CH_2Cl_2 à basse température. La purification par cristallisation permet d'obtenir le composé **15** sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 64 %.

A température ambiante, les analyses par RMN multinoyaux présentent des signaux mal définis. Nous avons alors réalisé les études en RMN ^{11}B et ^{31}P à 363 K. Seule la phosphine du ligand semble impliquée dans la coordination. En effet le signal de l'atome de phosphore [^{31}P : $\delta(\mathbf{15})_{363\text{ K}} = 49,9\text{ ppm}$] subit un déblindage important par rapport au ligand « libre », alors que le signal de l'atome de bore [^{11}B : $\delta(\mathbf{15})_{363\text{ K}} = 72,7\text{ ppm}$] varie peu [^{11}B : $\delta(\mathbf{9}) = 75,0\text{ ppm}$].

Figure 3 : synthèse du complexe **15**

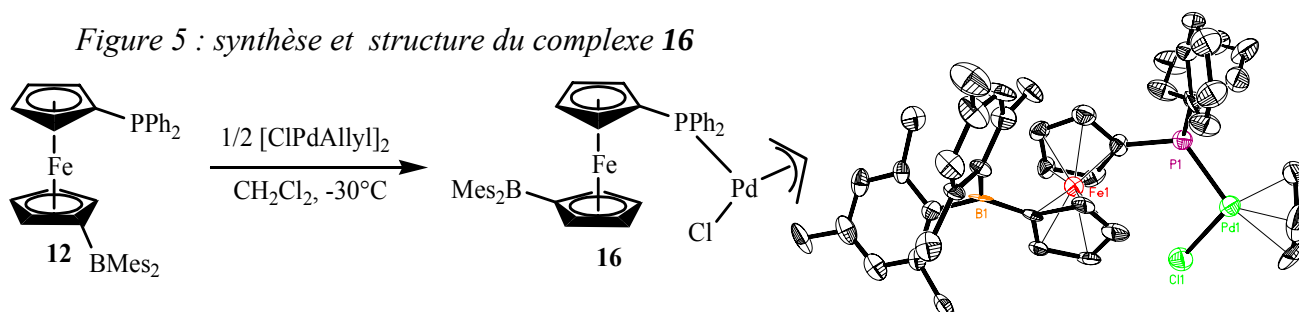


L'analyse du complexe **15** par diffraction des rayons X confirme la coordination de la phosphine caractérisée par une distance classique P-Pd égale à 2,334(1) Å.^[1] L'atome de palladium présente un environnement plan carré déformé du à la coordination trihapto du ligand allyle. La déformation du plan carré se traduit notamment par l'ouverture de l'angle PPdCl égal à 99,41°, ce qui éloigne les atomes de phosphore et de chlore l'un de l'autre. Le bras acide de Lewis se place presque perpendiculairement au plan du fragment métallique [$\text{ClPdPC}^2 = 79,62^\circ$] et les axes C^1B et P-Pd sont colinéaires [$\text{PdPC}^1\text{B} = 5,63^\circ$]. Les distances B-Pd et B-Cl respectivement égales à 3,850(5) Å et 4,381(5) Å, ainsi que l'atome de bore parfaitement plan, confirment cependant que l'acide de Lewis ne participe pas à la coordination. Ce premier complexe présente donc un mode de coordination équivalent au mode 1 envisagé en introduction, où l'acide de Lewis n'est engagé dans aucune interaction et reste hybridé sp^2 .

Figure 4 : structure et représentation schématique du complexe **15**

Afin de favoriser l'interaction de l'acide de Lewis avec le fragment métallique, nous avons voulu jouer sur la flexibilité de l'espaceur par l'utilisation du ligand **12** présentant un lien ferrocényle moins rigide.

Le complexe **16** est obtenu par réaction du ligand **12** à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le CH_2Cl_2 en présence du même précurseur métallique. Par cristallisation le produit **16** est isolé sous forme de cristaux rouge sombre avec un rendement de 63 %. Le déplacement chimique de l'atome de phosphore indique une phosphine coordonnée [^{31}P : $\delta(\mathbf{16}) = 16,2\text{ ppm}$], alors que la variation de déplacement de l'atome de bore est en faveur d'un changement d'environnement pour le borane [^{11}B : $\delta(\mathbf{16}) = 57,8\text{ ppm}$]. L'analyse à l'état solide montre cependant que le mode de coordination obtenu est très proche de celui du complexe **15** avec un atome de bore tricoordonné. Même si l'acide de Lewis conserve un rôle « spectateur » avec une géométrie plane autour de l'atome de bore, son positionnement est cependant différent du ligand « libre ». En effet, la rotation du ligand cyclopentadiényle porteur du borane place en effet les deux sites en trans l'un de l'autre. Cette variation pourrait expliquer la différence de déplacement chimique de l'atome de bore entre le ligand et le complexe.

Figure 5 : synthèse et structure du complexe **16**

Au vu de l'encombrement très important des groupements mésityles particulièrement visible sur les tracés d'analyse cristallographique des composés **15** et **16**, la deuxième démarche

entreprise afin de favoriser une implication du site accepteur dans la coordination a été d'utiliser un ligand avec un acide de Lewis moins encombré.

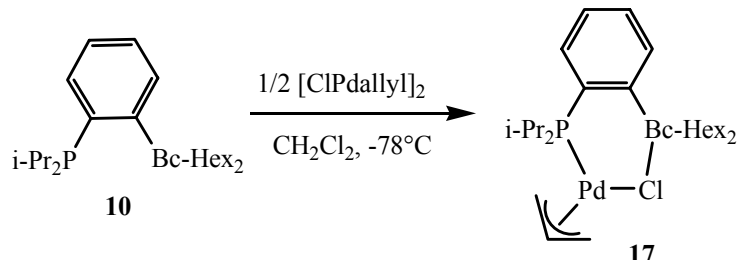
II. MODE 2 : DOUBLE COORDINATION $P \rightarrow Pd-Cl \rightarrow B$

Nous avons donc choisi d'étudier la coordination du ligand **10** présentant des groupements cyclohexyles moins encombrant sur l'atome de bore.

Le complexe **17** est obtenu par réaction dans le CH_2Cl_2 à basse température du ligand **10** avec $\frac{1}{2}$ équivalent du même dimère de palladium. Le produit est isolé par cristallisation sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 56 %.

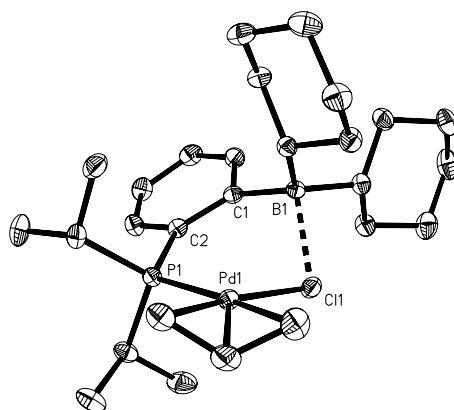
Comme l'indiquent les analyses en solution par RMN multinoyaux, la phosphine est coordonnée au métal [^{31}P $\delta(\mathbf{17}) = 39,2$ ppm]. Cette fois l'acide de Lewis semble impliqué dans une coordination avec le fragment métallique, puisque le signal du bore [^{11}B $\delta(\mathbf{17}) = 47,9$ ppm] est déplacé de 37 ppm vers les champs forts par rapport au ligand libre [^{11}B $\delta(\mathbf{10}) = 75,6$ ppm].

Figure 6 : synthèse du complexe **17**

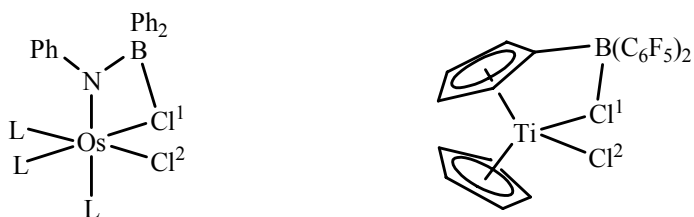


L'analyse à l'état solide montre un complexe de palladium de géométrie plan carré. Par comparaison avec le complexe **15**, les axes C^1-B et $P-Pd$ restent colinéaires [$PdPC^1B = 3,83^\circ$], mais le bras acide bascule vers le chlorure [$ClPdPC^2 = 28,15^\circ$] permettant l'interaction dative intramoléculaire $Cl \rightarrow B$ [$d(Cl-B) = 2,165(2)$ Å, $\Sigma\alpha B = 349,1(5)^\circ$]. La présence de cette interaction provoque la contraction de l'angle au métal [**15** : $PPdCl = 99,41(4)$; **17** : $PPdCl = 90,12(2)$]. Notons de plus, que les distances $Pd-Cl$ dans les deux complexes sont très proches [**15** : $Pd-Cl = 2,3702$ Å ; **17** : $Pd-Cl = 2,3516(5)$ Å].

Figure 7 : structure du complexe 17

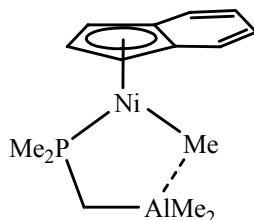


Le complexe **17**, obtenu par simple variation d'encombrement stérique autour de l'atome de bore, nous permet donc de mettre en évidence le deuxième mode de coordination impliquant une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$. Nous avons vu que les deux complexes isolés, décrits dans la littérature présentant une telle interaction ne permettent pas de dégager de paramètres géométriques indiscutables caractérisant l'activation de la liaison $\text{M}-\text{Cl}$ induite.^[2,3]

Figure 8 : complexes présentant un mode de coordination $\text{M}-\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ 

Rappelons par ailleurs, que dans la littérature, une interaction intramoléculaire $\text{Me}-\text{Al}$ a été évoquée par D. Zargarian pour expliquer l'activité accrue d'un complexe de nickel en polymérisation déshydrogénante de silane.^[4]

Figure 9 : complexe de nickel présentant une activation intramoléculaire par un alane



Pour notre part, nous nous sommes intéressés dans un premier temps, à la caractérisation structurale de l'interaction intramoléculaire $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$. Le premier paramètre auquel il est possible de penser est la distance $\text{M}-\text{Cl}$. Dans le complexe d'osmium, l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ ne provoque

qu'un très faible allongement [$+0,07 \text{ \AA}$]. Le second exemple concernant le titanocène montre qu'il faut semble-t-il un borane très acide de Lewis pour noter un allongement plus significatif [$+0,14 \text{ \AA}$]. Dans notre cas, il est difficile de discuter du centième d'Angström sur deux complexes différents (**15** et **17**). Il apparaît cependant que l'interaction d'un chlorure avec un acide de Lewis dans ces deux cas affecte peu la distance M-Cl.

La force de l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ pourrait être un facteur indirect pour mesurer le degré d'activation de la liaison M-Cl. Pour cela, la distance Cl-B et la pyramidalisation de l'atome de bore semblent être adaptés. Ainsi, dans le complexe de titane, avec l'acide de Lewis le plus fort, ces deux paramètres montrent que l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ est plus forte que dans le complexe **17**. [[Ti] : $d(\text{Cl-B}) = 2.007(4) \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 341,5(8)^\circ$, **17** : $d(\text{Cl-B}) = 2,165(2) \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 349,1(5)^\circ$]. En revanche, dans le complexe d'osmium, la distance Cl-B intermédiaire, n'est pas accompagnée d'une pyramidalisation de l'atome de bore [[Os] : $d(\text{Cl-B}) = 2.078(14) \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 359,2(9)^\circ$].

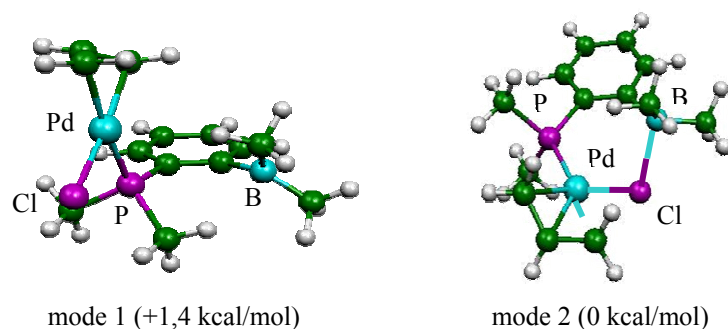
Pour caractériser la force de l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$, la meilleure solution serait de comparer les données géométriques au sein d'une même série de complexes. Par la suite, nous nous sommes attachés à développer la chimie de coordination des composés ambiphiles monophosphine-borane tant du point de vue expérimental que théorique.

III. MODE 2 : ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE

III.1. Etude théorique

Des calculs ont été effectués avec la fonctionnelle BP86 et les bases 6-31G* (H, C, B, P, Cl) et LanL2DZ (Pd) sur un complexe comparable comportant un ligand modèle (groupements PMe_2 et BMe_2). Les deux modes de coordination rencontrés apparaissent comme des minima sur la surface de potentiel, le minimum global correspondant au deuxième mode de coordination. L'écart énergétique entre les deux formes est égal à $1,4 \text{ kcal/mol}$. Ce faible écart est en accord avec l'observation expérimentale du passage du mode 1 au mode 2 par simple variation d'encombrement stérique autour de l'atome de bore.

Figure 10 : Les deux modes de coordination comme minima sur la surface de potentiel



Notons de plus l'évolution géométrique responsable du passage d'un mode de coordination à l'autre : le fragment métallique effectue une rotation autour de la liaison Pd-P pour approcher le chlorure du borane et permettre l'interaction Cl→B [$d(\text{Cl-B}) = 2,182 \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 344,9^\circ$]. Cette interaction comme dans l'expérience provoque la contraction de l'angle PPdCl [mode 1 : $90,31^\circ$; mode 2 : $88,75^\circ$] avec cependant une variation plus faible. Comme lors du passage du complexe **15** à **17** [$-0,02 \text{ \AA}$], la distance Pd-Cl ne varie pas de manière significative [$+0,02 \text{ \AA}$].

Nous avons alors voulu étudier expérimentalement l'influence de la variation de la nature et de la géométrie du métal sur ce deuxième mode de coordination.

III.2. Etude expérimentale

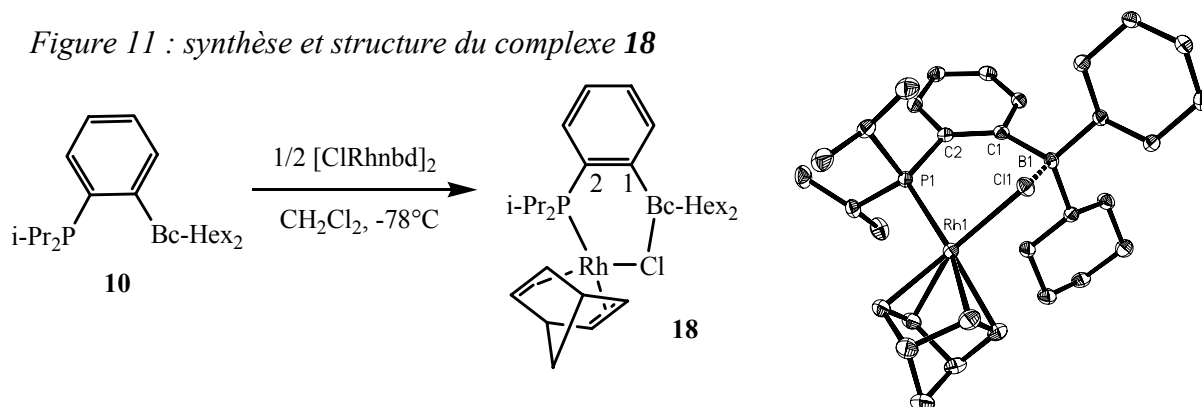
Nous avons tout d'abord fait varier la nature du métal en utilisant un précurseur de rhodium, également d⁸ ML₄.

III.2.1. Variation du fragment métallique [Rh]

La réaction du ligand **10** dans le CH₂Cl₂ à basse température avec ½ équivalent de [codRhCl]₂, puis la cristallisation à basse température d'une solution concentrée de CH₂Cl₂ permet d'isoler le complexe **18** sous la forme de cristaux orange avec un rendement de 62 %. La présence d'un doublet en RMN du phosphore [³¹P δ(**18**) = 32,5 ppm] avec une constante de couplage ¹J_{P-Rh} = 160 Hz confirme sans ambiguïté la coordination de la phosphine sur le rhodium. Le signal de l'atome de bore [¹¹B δ(**18**) = 53,4 ppm] présentant un blindage de 23 ppm par rapport au signal du ligand « libre » **10**, permet de supposer un changement de géométrie du site accepteur.

L'analyse par diffraction des rayons X montre une coordination semblable au complexe précédent avec une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ caractérisée par une distance $\text{B}-\text{Cl}$ de 2,117(2) Å et un atome de bore pyramidal [$\Sigma \alpha \text{B} = 342,6(4)^\circ$]. Le complexe adopte une géométrie plan carré autour de l'atome de rhodium. Le rapprochement de l'acide de Lewis et du chlorure est permis cette fois, non seulement par le basculement du bras acide [$\text{ClRhPC}^2 = 41,05^\circ$], mais aussi par une légère torsion de l'espaceur déviant l'axe C^1-B vers le chlore [$\text{RhPC}^1\text{B} = 12,80^\circ$].

Figure 11 : synthèse et structure du complexe **18**



Les complexes **17** et **18** montrent qu'avec deux métaux d^8 plan carré, la coordination du ligand avec un atome de chlore en position cis par rapport à la phosphine implique l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$. Le basculement du bras acide de Lewis vers le chlorure permet ainsi de former un métallacycle à 6 chaînons.

Parallèlement à la variation sur la nature du métal, nous avons étudié l'influence de différents ligands ancillaires sur l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ sur le complexe de palladium.

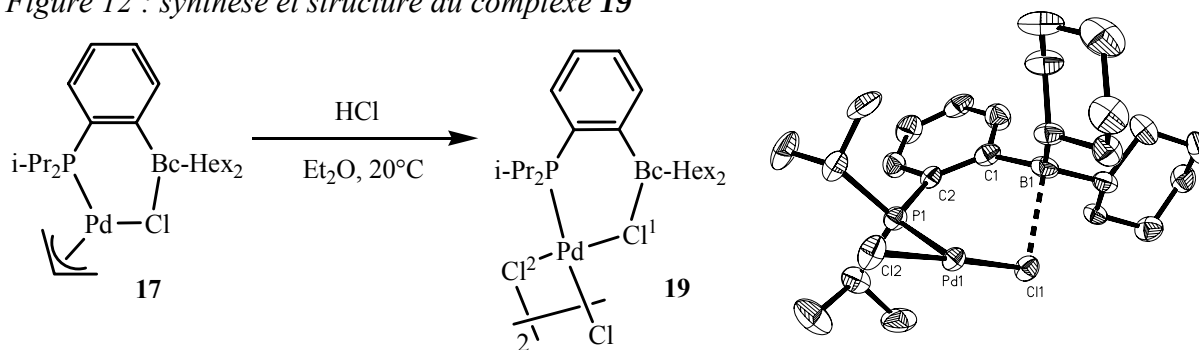
III.2.2. Variations de la géométrie du palladium à partir du complexe **17**

La protonolyse^[5] du complexe **17** dans l' Et_2O pendant 24h à 25 °C avec 10 équivalents d'acide chlorhydrique permet d'obtenir, après filtration et évaporation, le dimère de palladium **19** avec un rendement de 58 %.

L'analyse en solution montre un déplacement chimique pour l'atome de phosphore [^{31}P : $\delta(\mathbf{19}) = 60,3 \text{ ppm}$] déblindé d'environ 20 ppm par rapport au complexe monomère **17**. Le déplacement chimique de l'atome de bore ne varie pas de manière significative [^{11}B : $\delta(\mathbf{19}) = 62,6 \text{ ppm}$] laissant supposer une géométrie tétraédrique de l'atome de bore. L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la formation d'un dimère de palladium à pont chlore. Chaque métal présente une géométrie plan carré et est lié à deux chlorures : Cl^2 engagé dans le

pont chlore et Cl¹ en interaction dative avec l'acide de Lewis [$d(\text{Cl}^1\text{-B}) = 2,334(7) \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 353,6(15)^\circ$]. Notons que l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ est assez forte pour résister à l'excès d'ions chlorure dans la solution durant la réaction.

Figure 12 : synthèse et structure du complexe **19**



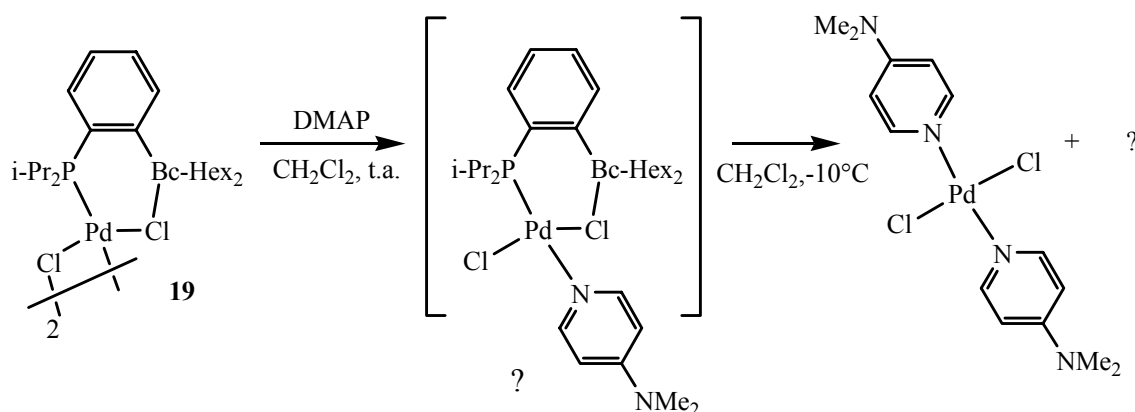
La comparaison des distances entre le métal et l'halogénure [$\text{Pd-Cl}^1 = 2,263(2) \text{ \AA}$; $\text{Pd-Cl}^2 = 2,323(2) \text{ \AA}$] ne peut pas permettre de rendre compte de l'influence de l'acide de Lewis, Cl² étant engagé dans une interaction dative vis-à-vis du palladium.

Afin de tester la force de cette interaction ClB, nous avons testé l'action de différentes bases de Lewis sur ce complexe **19**.

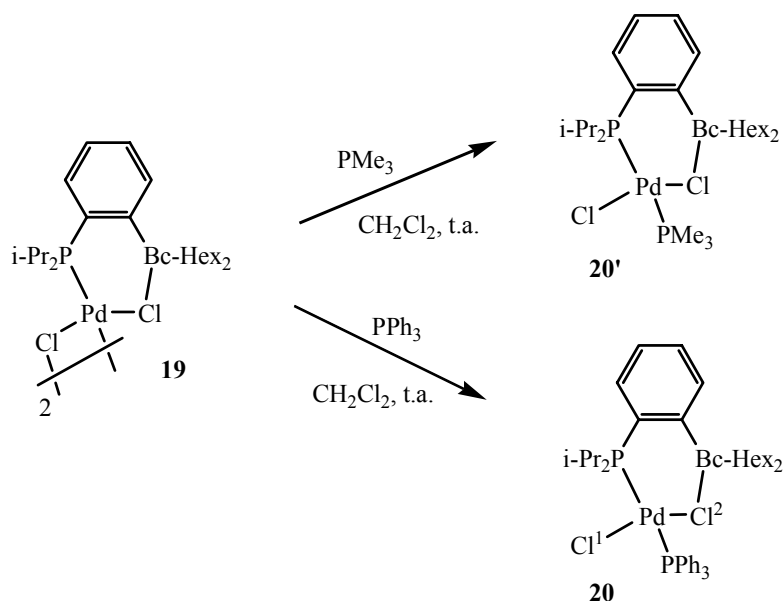
III.2.3. Action d'une base de Lewis sur le complexe **19**

Nous avons fait réagir, dans un premier temps, le complexe **19** dans le CH_2Cl_2 avec un équivalent de DMAP comme base de Lewis. Le contrôle en RMN ^1H après 30 minutes montre le composé ambiphile et de la DMAP impliqués dans une coordination. Malheureusement, ce produit n'a pu être caractérisé à l'état solide. En effet celui-ci se réarrange par redistribution pour donner le complexe $\text{trans-(DMAP)}_2(\text{Cl})_2\text{Pd}$ caractérisé par diffraction des rayons X. Le complexe complémentaire attendu avec deux ligands ambiphiles sur le même palladium dichlorure n'a pas pu être caractérisé.

Figure 13 : réaction avec la DMAP

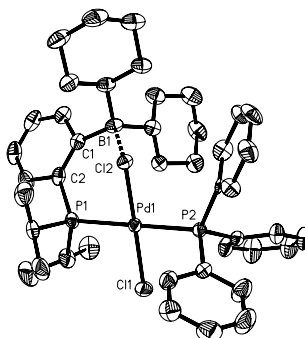


Nous avons fait réagir des phosphines en lieu et place du dérivé pyridinique afin d'observer si une base de nature différente pouvait éviter le processus de réarrangement. La réaction du complexe **19** avec la triméthylphosphine ou la triphénylphosphine dans le CH_2Cl_2 à température ambiante conduit ainsi en 15 minutes aux complexes **20'** et **20**. Dans chaque cas, la caractérisation par RMN ^{31}P montre deux phosphines qui semblent coordonnées au métal présentant des constantes de couplage de l'ordre de 500 Hz [**20'** : $\delta = 27,8$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 534$ Hz), $-10,6$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 534$ Hz) ; **20** : $\delta = 34,8$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 497$ Hz), $20,0$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 497$ Hz)]. Cet ordre de grandeur pour une constante de couplage correspond à des phosphines placées en trans l'une de l'autre.^[6, 7] La caractérisation par RMN ^{11}B du complexe **20** [^{11}B $\delta(\text{20}) = 56,7$ ppm] indique que le bore reste en partie hybridé sp^3 .

Figure 14 : synthèse des complexe **20'** et **20**

Une étude par diffraction des rayons X pour le composé **20** a permis de confirmer la formation d'un complexe monomère de palladium par le déplacement du pont chlore à l'aide de la phosphine. Les deux halogènes se placent en trans sur le métal présentant une géométrie plan carré. L'interaction Cl→B est caractérisée par une distance de 2,109(4) Å et un atome de bore pyramidal [$\Sigma\alpha = 343,5(9)^\circ$].

Figure 15 : structure du complexe **20**



III.2.4. Comparaison structurale des complexes **17**, **19** et **20**

A partir du complexe **17**, nous avons donc pu obtenir deux nouveaux complexes **19** et **20**. Nous disposons maintenant de trois complexes comportant une interaction Cl→B. Dans cette « série », la distance B-Cl et la pyramidalisation de l'atome de bore sont corrélés et montrent que la force de l'interaction Cl→B évolue selon l'ordre : **19** < **17** < **20**. Ceci permet de supposer une activation plus ou moins importante de la liaison Pd-Cl. Pour obtenir le rapprochement ou l'éloignement de l'acide de Lewis, l'espaceur s'adapte (a) par torsion des angles PdPC²C¹ et PC²C¹B indiquée par l'angle dièdre PdPC¹B et (b) par le basculement du bras acide vers le chlorure indiqué par l'angle ClPdPC². Il n'est pas possible de pouvoir comparer séparément les effets électroniques et stériques des différents ligands ancillaires sur l'interaction Cl→B. Notons cependant que le ligand ancillaire le plus basique (PPh₃) conduit au complexe **20** présentant l'interaction Cl→B la plus forte.

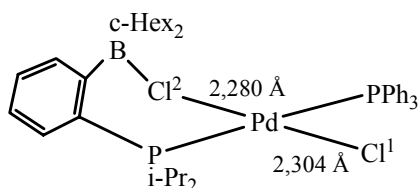
Figure 16 : tableau de comparaison structurale des complexes **17**, **19** et **20**

	$\Sigma\alpha(B)$	d(B-Cl)	ClPdPC ²	PdPC ¹ B
Complexe 19	353,6(15)	2,334(7)	32,98°	0,97
Complexe 17	349,1(5)	2,165(2)	28,15°	3,83
Complexe 20	343,5(9)	2,109(4)	41,49	15,54

III.2.5. Comparaison des distances Pd-Cl dans le seul complexe **20**

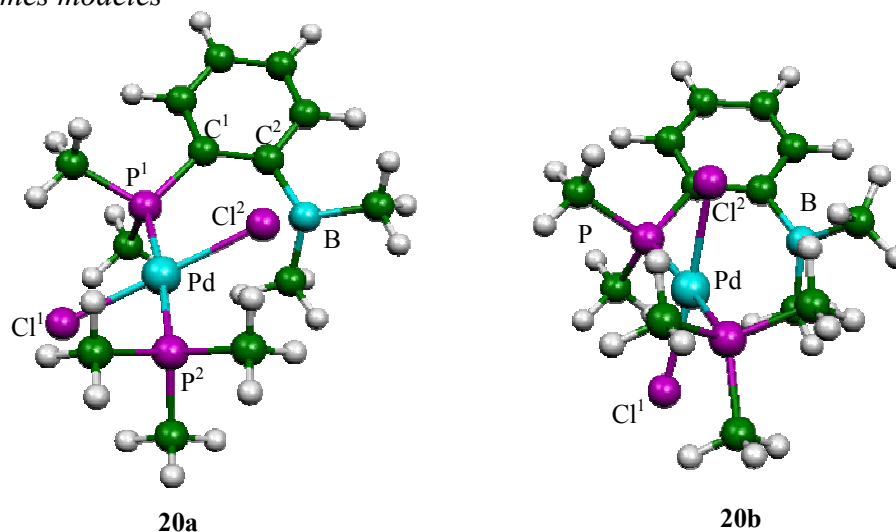
Par le positionnement trans des deux halogènes, le complexe **20** offre donc la possibilité d'étudier un composé possédant un chlore en interaction avec l'acide de Lewis et un chlore « libre », comme dans les deux exemples de la littérature.^[2, 3] Les complexes déjà rencontrés ont montré que la distance Pd-Cl est peu affectée par l'interaction chlorure→acide de Lewis. Ainsi dans le complexe **20**, la distance est même très légèrement plus courte (-0,02 Å), dans le cas du chlorure en interaction avec l'acide de Lewis [$\text{Pd-Cl}^2 = 2,280(1) \text{ Å}$; $\text{Pd-Cl}^1 = 2,304(1) \text{ Å}$].

Figure 17 : comparaison des distances Pd-Cl



Nous n'observons donc pas de variations structurales. Qu'en est-il de la distribution de charge ? Une étude théorique a été réalisée sur un composé modèle avec des groupements méthyles sur les phosphores et sur le bore au niveau BP86/6-31G* (H, B, C, P, Cl) et LanL2DZ (Pd), afin de déterminer le transfert électronique entre le chlorure et le borane, et d'observer la variation de la distance Pd-Cl. Deux minima apparaissent sur la surface d'énergie correspondant à une forme **20a*** avec interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$, et une forme **20b*** sans interaction. Dans la première forme, l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ est caractérisée par une distance de 2,249 Å et un atome de bore pyramidal [$\Sigma\alpha(\text{B}) = 348,9^\circ$]. Le calcul des charges naturelles (NPA : Natural Population Analysis) montre un transfert de densité électronique du chlorure vers le fragment boré. En effet, la diminution de charge sur le Cl^2 , de 0,26, entre la forme **20a*** et **20b*** s'accompagne d'un enrichissement de 0,27 pour le fragment BMe_2 . La charge sur le métal quant à elle reste constante. Malgré la diminution de la densité électronique sur le chlorure en interaction, comme dans les résultats expérimentaux, aucun allongement n'est observé pour les distances Pd-Cl [$\text{Pd-Cl}^2 = 2,373 \text{ Å}$; $\text{Pd-Cl}^1 = 2,377 \text{ Å}$].

Figure 18 : formes modèles

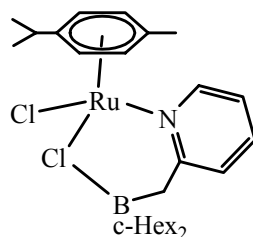


Ces calculs théoriques montrent donc que l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ correspond au transfert électronique partiel d'un doublet du chlore vers l'orbitale vacante de l'acide de Lewis. Ils confirment de plus que l'appauvrissement électronique du chlorure ne provoque pas de variation significative de la distance $\text{Pd}-\text{Cl}$.

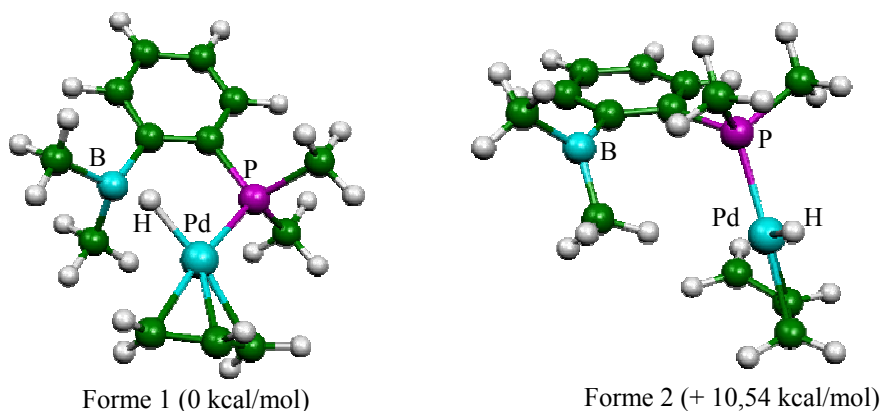
IV. PERSPECTIVES CONCERNANT L'ACTIVATION M-X

Afin de montrer l'activation de la liaison $\text{M}-\text{Cl}$, la première approche consisterait à tester la réactivité des complexes correspondant. L'idéal serait alors de pouvoir mettre en évidence une activité due à l'activation par l'acide de Lewis.

La deuxième approche consiste à continuer de faire varier les différents facteurs électroniques et stériques pour observer les changements structuraux impliqués. A ce titre, Jérôme Vergnaud réalise un travail de thèse sur le même type de composés ambiphiles, avec comme différence l'utilisation de dérivés de la pyridine comme base de Lewis.^[8] La coordination de tels composés sur un précurseur de ruthénium a ainsi permis d'isoler un complexe adoptant de nouveau le deuxième mode de coordination. Dans ce complexe, l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ est caractérisée par une distance de 2.153(11) Å et un atome de bore pyramidal [$\Sigma\alpha\text{B} = 345,9(26)^\circ$] et de nouveau aucun allongement significatif de la liaison $\text{M}-\text{Cl}$ n'est observé.

Figure 19 : structure d'un complexe de ruthénium avec interaction $Cl \rightarrow B$ 

Une autre variation envisageable concerne le remplacement du ligand X porté par le métal. En effet, une étude théorique prédictive, complémentaire des premiers calculs sur le précurseur de palladium $[PdCl(allyl)]$, a été effectuée par Karinne Miqueu. Ces calculs montrent que la coordination du même ligand modèle avec des groupements méthyles sur les atomes de phosphore et de bore, sur le fragment $[PdH(allyl)]$ hypothétique, fait apparaître deux minima sur la surface de potentiel. La forme la plus stable correspond au mode de coordination attendu avec un atome d'hydrogène pontant entre le métal et l'acide $[d(H-B) = 1,400 \text{ \AA}]$, provoquant la pyramidalisation de ce dernier $[\Sigma\alpha B = 340,4^\circ]$. La deuxième forme présente un acide de Lewis « spectateur ». La comparaison des deux formes montre un allongement significatif de la liaison Pd-H $[d(Pd-H) = 1,702 \text{ \AA} \text{ (forme 1) vs } 1,610 \text{ \AA} \text{ (forme 2)}]$ provoqué par l'interaction $H \rightarrow B$. Contrairement au ligand chlorure, dans ce cas, la densité électronique impliquée dans l'interaction $H \rightarrow B$ correspond à la densité de la liaison σ Pd-H.

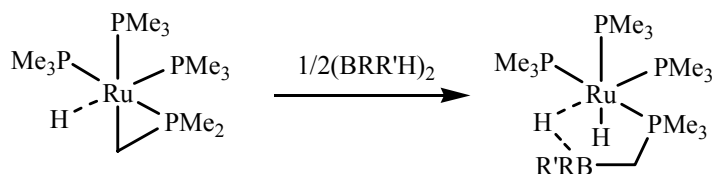
Figure 20 : calculs $[BP86/LANL2DZ(Pd) \text{ et } 6-31G^* \text{ (autres atomes)}]$ avec H à la place de Cl

Même si ce type de complexe $HPdallyl$ est hypothétique à cause d'une élimination réductrice très favorable, ce n'est probablement pas le cas avec le complexe **20**. En effet, ce dernier permettrait d'envisager l'échange du chlorure par un hydruure. Il serait alors intéressant d'observer la préférence du borane soit pour le chlorure soit pour l'hydruure.

Notons que l'interaction B-H a été mise en évidence en catalyse organométallique de borylation,^[9] par T. B. Marder qui a décrit une réaction originale d'insertion d'un diorganoborane

R_2BH dans une liaison M-C (M = Ru, Os).^[10] Il en résulte des complexes dans lesquels un atome d'hydrogène pont le métal et le triorganoborane. Un mode de coordination très proche a également pu être obtenu avec un complexe d'iridium.^[11]

Figure 21 : insertion de la liaison B-H dans une liaison Ru-C



V. CONCLUSION

Deux modes de coordination ont donc été présentés dans ce chapitre. Avec le premier mode, la présence du bras acide de Lewis pourrait servir de point d'ancrage à un substrat basique, afin de guider son approche dans la sphère de coordination du métal. Cette stratégie a été utilisée par Kagan et Jacobsen comme décrit dans la partie bibliographie.^[12, 13]

Le deuxième mode de coordination mis en évidence se caractérise par la présence d'une interaction intramoléculaire Cl→B rare. L'obtention de différents complexes organométalliques par la variation de la nature et de l'environnement du fragment métallique, a permis de décrire des paramètres structuraux caractérisant la force de cette interaction Cl→B. Les perspectives visent à tirer profit de ces composés pour la compréhension de l'influence (a) de la nature du ligand X sur le mode de coordination et (b) de la présence d'une telle interaction dans des transformations catalytiques.

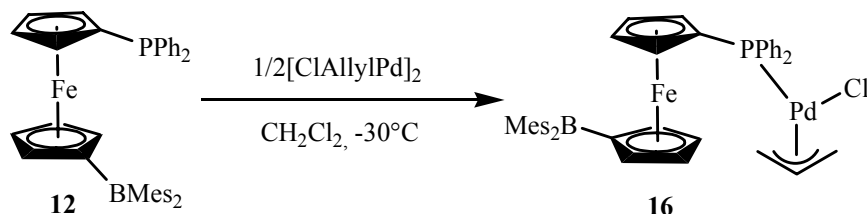
Références

- [1] *International tables for crystallography, Vol. C*, Kluwer Academic Publisher, **1995**.
- [2] S. J. Lancaster, S. Al-Benna, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 1599.
- [3] T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1059.
- [4] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786.
- [5] D. R. Jensen, M. S. Sigman, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 63.
- [6] F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1916.
- [7] R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1676.
- [8] J. Vergnaud, Thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), **2006**.
- [9] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3.
- [10] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8777.
- [11] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399.
- [12] A. Boerner, J. Ward, K. Kortus, H. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2219.
- [13] L. B. Fields, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2229.

Partie expérimentale

Complexe 16

Réaction :



Mode opératoire :

135 mg (0,22 mmol) du ligand **12** en solution dans 5 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés à température ambiante à une solution de 40 mg (0,11 mmol) de dimère de chlorure d'allylpalladium dans 3 ml de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante et le solvant évaporé. La cristallisation d'une solution saturée de toluène -10°C permet d'isoler le composé **16** sous la forme de cristaux rouge avec un rendement de 63 %.

Caractérisation :

RMN¹H (300,1 MHz, 298 K, CDCl_3) :

7,47-7,30 (m, 6H, H_{Ph})
 7,20 (m, 2H, H_{Ph})
 7,12 (m, 2H, H_{Ph})
 6,72 (s, 4H, H_{Mes})
 5,49 (pseudo-sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 12,5 \text{ Hz}$, H_8)
 4,92 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,6 \text{ Hz}$, H_{Cp})
 4,72 (td, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-P}} = 2,3 \text{ Hz}$, $\text{H}_{7 \text{ ou } 9}$)
 4,49 (s large, 2H, H_{Cp})
 4,40 (s large, 2H, H_{Cp})
 4,27 (s large, 2H, H_{Cp})

3,71 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-P}} = 10,1 \text{ Hz}$, $\text{H}_{7 \text{ ou } 9}$)

3,15 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$, $\text{H}_{7 \text{ ou } 9}$)

2,67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,5 \text{ Hz}$, $\text{H}_{7 \text{ ou } 9}$)

2,30 (s, 3H, H_{Mes})

2,23 (s, 12H, H_{Mes})

2,21 (s, 3H, H_{Mes})

RMN¹¹B (96,3 MHz, 298 K, CDCl_3) :

57,8

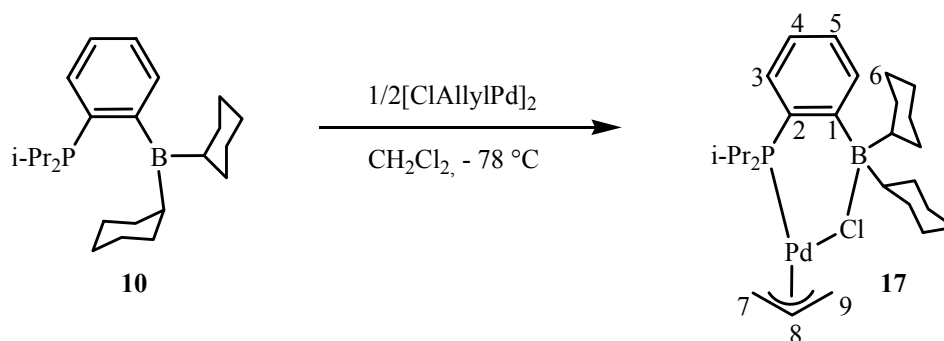
RMN³¹P (121,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :

16,2

Tf = $141-143^\circ\text{C}$

Complexe 17

Réaction :



Mode opératoire :

192 mg (0,52 mmol) du composé **10** en solution dans 7 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés à -78°C à une solution de 90 mg (0,26 mmol) de dimère de chlorure d'allylpalladium dans 6 ml de CH_2Cl_2 . La solution est ramenée sur une heure à température ambiante. Le produit **17** est recristallisé à partir d'une solution concentrée de CH_2Cl_2 à -40°C et isolé sous la forme de monocristaux jaunes avec un rendement de 56%.

Caractérisation :**RMN¹H (500 MHz, 243 K, CDCl_3) :**

7,50 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 8,0$ Hz, H_3)
 7,37 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz, H_5);
 7,35 (m, 1H, H_6)
 7,24 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz, H_4)
 5,47 (pseudo-sept large, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, H_8)
 4,66 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 6,7$ Hz, $\text{H}_{7\text{ ou }9}$)
 3,69 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, $\text{H}_{7\text{ ou }9}$)
 3,60 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 9,4$ Hz, $\text{H}_{7\text{ ou }9}$)
 2,71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13,4$ Hz, $\text{H}_{7\text{ ou }9}$)
 2,52 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
 2,03 (m, 1H, H_{Cy})
 1,97 (m, 1H, H_{Cy})
 1,73-1,56 (m, 8H, H_{Cy})
 1,42-1,25 (m, 2H, H_{Cy})
 1,21-1,02 (m, 22H, H_{Cy} et $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

RMN¹³C (125,8 MHz, 243 K CDCl_3)

158,15 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 18,9$ Hz, C_1)
 132,38 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3,9$ Hz, C_3)
 130,91 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 12,9$ Hz, C_6)
 128,62 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 36,1$ Hz, C_2)
 128,05 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 2,6$ Hz, C_5)

124,97 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 6,4$ Hz, C_4)
 116,90 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5,2$ Hz, C_8)
 80,00 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 29,6$ Hz, C_9)
 53,21 (s, C_7)
 39,11 (s, $\text{C}_{\text{Cy ipsoB}}$)
 37,61 (s, $\text{C}_{\text{Cy ipsoB}}$)
 30,72 (s, C_{Cy})
 30,22 (s, 2C, C_{Cy})
 29,91 (s, C_{Cy})
 29,02 (s, C_{Cy})
 28,67 (s, C_{Cy})
 28,34 (s, C_{Cy})
 28,30 (s, C_{Cy})
 27,97 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 5,2$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
 27,49 (s, C_{Cy})
 27,33 (s, C_{Cy})
 27,00 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 19,3$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
 19,82 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3,9$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 19,43 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 18,99 (s, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

RMN¹¹B (160,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :

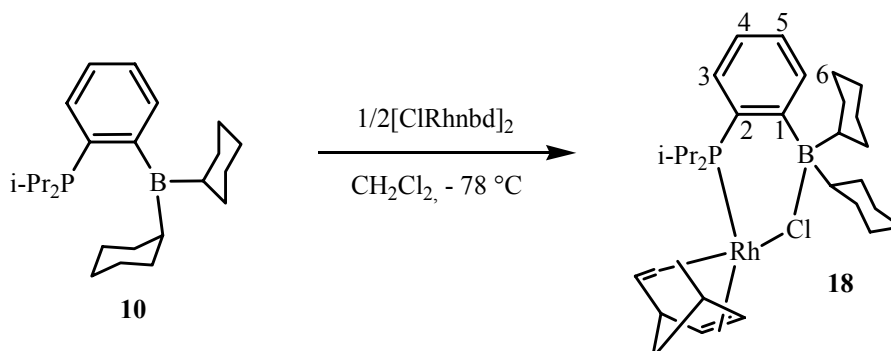
47,9

RMN³¹P (202,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :

39,2

Tf = 134-136 °C

MS (DCI/ NH_3) **m/z** = 570 ($\text{M}^+ + \text{NH}_4$)

Complexe 18**Réaction :**

Mode opératoire :

258 mg (0,70 mmol) du composé **10** en solution dans 7 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés à -78°C à 160 mg (0,35 mmol) de dimère de chlorure de rhodiumnorbornadiène en suspension dans 7 ml de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est remonté sur une heure à température ambiante. La cristallisation à partir d'une solution concentrée de CH_2Cl_2 à -40°C permet d'isoler le complexe **18** sous la forme de cristaux oranges avec un rendement de 62 %

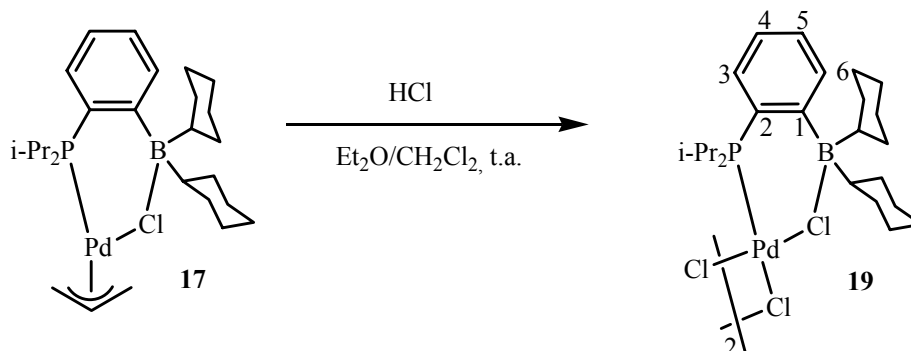
Caractérisation :**RMN¹H (500,3 MHz, 273 K, CDCl_3) :**

7,35 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz, H₆)
 7,32 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 3,9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz, H₃)
 7,26 (pseudo-tdd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 1,5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz, H₅)
 7,09 (pseudo-tdd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, $^5J_{\text{H-P}} = 1,2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz, H₄)
 4,96 (s large, 2H, H_{vinyl})
 3,85 (s large, 2H, H_{allyl})
 3,71 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-P}} = 2,3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$ Hz, H_{vinyl})
 2,34 (d large, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz, CH_2Cy)
 1,91 (septd, 2H, $^2J_{\text{H-P}} = 7,3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
 1,80 (d large, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 12,0$ Hz, CH_2Cy)
 1,71 (m, 6H, CH_2Cy)
 1,49 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{nbnd}}$)
 1,44 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{nbnd}}$)
 1,34-1,22 (m, 8H, CH_2Cy)
 1,21 (m, 2H, CH_{Cy})
 1,20 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 15,8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,18 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 13,1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,10 (pseudo-t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 11,8$ Hz, CH_2Cy)
RMN¹³C (125,8 MHz, 273 K CDCl_3)
 160,12 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 18,5$ Hz, C₁)

132,22 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 12,9$ Hz, C₃)
 130,87 (s, C₆)
 129,67 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 37,3$ Hz, C₂)
 127,66 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2,5$ Hz, C₄)
 123,91 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 6,3$ Hz, C₅)
 81,44 (dd, 2C, $J_{\text{C-Rh}} = 5,5$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 10,7$ Hz, C_{vinyl})
 64,01 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 4,9$ Hz, $\text{CH}_{2\text{nbnd}}$)
 52,43 (d, 2C, $J_{\text{C-Rh}} = 12,2$ Hz, C_{vinyl})
 50,88 (dd, 2C, $J_{\text{C-Rh}} = 1,3$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 1,3$ Hz, C_{allyl})
 36,43 (s, CH_{Cy})
 32,00 (s, CH_2Cy)
 31,58 (s, CH_2Cy)
 29,19 (s, CH_2Cy)
 29,09 (s, CH_2Cy)
 27,89 (s, CH_2Cy)
 26,50 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 21,6$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
 20,32 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 18,90 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
RMN¹¹B (160,5 MHz, 273 K, CDCl_3) :
 53,4
RMN³¹P (202,5 MHz, 273 K, CDCl_3) :
 32,49 (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 160,0$ Hz)
RMN¹⁰³Rh (15,9 MHz, 273 K, CDCl_3) : (Ξ)
 = 3,186447 MHz)
 -7720,10
Tf = 172-174 °C

Complexe 19

Réaction :



Mode opératoire :

18,9 ml (37,8 mmol) d'une solution d'HCl (2 M dans l'Et₂O) est ajouté sur 2 g (3,8 mmol) de **17** en suspension dans 10 ml de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24h, puis filtré. Le filtrat est évaporé et le résidu lavé avec 2x10 ml de CH₂Cl₂. Le complexe **19** est isolé sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 59 %. Des monocristaux sont obtenus à partir d'une solution concentrée de CH₂Cl₂ à -40°C.

Caractérisation :

RMN¹H (500,3 MHz, 293 K, CDCl₃) :

7,51 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, ⁴J_{H-P} = 3,9 Hz, H₆)
 7,40 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, H₅)
 7,35 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 8,1 Hz, ³J_{H-P} = 8,9 Hz, H₃)
 7,19 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, H₄)
 2,59 (s large, CH_{i-Pr})
 2,22 (m, 2H, H_{Cy})
 1,81 (d, 2H, ³J_{H-H} = 11,2 Hz, H_{Cy})
 1,71 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8,7 Hz, H_{Cy})
 1,61 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz, H_{Cy})
 1,40-1,48 (m, 10H, H_{Cy})
 1,24 (dd, 12H, ³J_{H-H} = 6,7 Hz, ³J_{H-P} = 15,4 Hz, CH_{3i-Pr})
 1,17 (d, 2H, ³J_{H-H} = 13,7 Hz, H_{Cy})
 1,12 (d, 2H, ³J_{H-H} = 11,3 Hz, H_{Cy})
RMN¹³C (125,8 MHz, 293 K CDCl₃) :
 159,0 (d, ²J_{C-P} = 14,4 Hz, C₁)

132,9 (d, ²J_{C-P} = 14,4 Hz, C₆)
 130,3 (d, ⁴J_{C-P} = 6,6 Hz, C₃)
 129,2 (s, C₅)
 124,4 (d, ³J_{C-P} = 10,5 Hz, C₄)
 123,2 (d, ¹J_{C-P} = 56,3 Hz, C₂)
 30,6 (s, C_{Cy})
 30,1 (s, C_{Cy})
 29,3 (s, C_{Cy})
 28,3 (s, C_{Cy})
 27,6 (s, C_{Cy})
 27,0 (d, ¹J_{C-P} = 18,3 Hz, CH_{i-Pr})
 19,2 (s, C_{Cy})
 18,6 (s, CH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (96,3 MHz, 293 K, CDCl₃) :

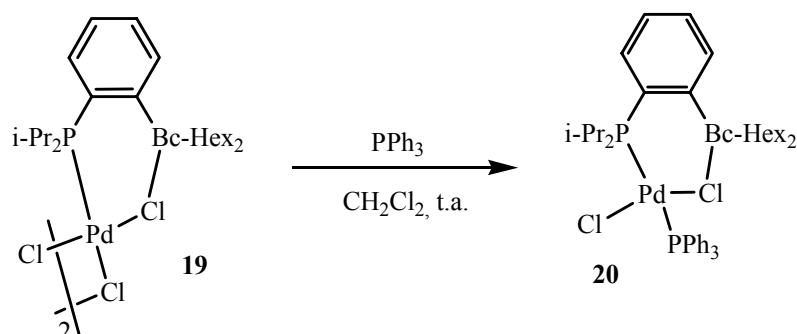
62,6

RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, CDCl₃) :

60,3

Tf = 157-159 °C

Complexe 20

Réaction :**Mode opératoire :**

65 mg (0,25 mmol) de triphénylphosphine sont ajoutés à température à une solution de 145 mg (0,13 mmol) du complexe **19** dans 5 ml de CH_2Cl_2 . Après 15 min. d'agitation le solvant est évaporé. Le résidu repris à l' Et_2O et filtré. La cristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /pentane à -40 °C permet d'isoler le complexe **20** avec un rendement de 93 %.

Caractérisation :**RMN¹H (500,3 MHz, 293 K, CDCl_3) :**

7,71 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ortho PPh}_3}$)
 7,53 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Pi-Pr}_2}$)
 7,51-7,46 (m, 9H, $\text{H}_{\text{meta et para PPh}_3}$)
 7,32 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Pi-Pr}_2}$)
 7,15 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Pi-Pr}_2}$)
 3,09 (septd, 2H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,2 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 6,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
 2,12 (m, 2H, H_{Cy})
 1,69-1,56 (m, 6H, H_{Cy})
 1,45 (m, 2H, H_{Cy})
 1,35 (dd, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 17,4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,30 (dd, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 13,9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,10 (m, 6H, H_{Cy})
 0,97 (m, 2H, H_{Cy})
 0,87 (m, 4H, H_{Cy})

RMN¹³C (125,8 MHz, 293 K CDCl_3) :

161,0 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 18,6 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso B}}$)
 135,0 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10,6 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ortho PPh}_3}$)
 133,0 (d, $\text{J}_{\text{C-P}} = 12,7 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{Pi-Pr}_2}$)
 131,0 (dd, $\text{J}_{\text{C-P1}} = 6,7 \text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{C-P2}} = 2,3 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{Pi-Pr}_2}$)
 130,6 (d, $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 2,0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{para PPh}_3}$)
 129,0 (dd, $1\text{J}_{\text{C-P2}} = 42,5 \text{ Hz}$, $3\text{J}_{\text{C-P1}} = 3,3 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_3}$)
 128,3 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P2}} = 10,2 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{meta PPh}_3}$)
 128,2 (s large, $\text{C}_{\text{Pi-Pr}_2}$)

125,8 (dd, $^1\text{J}_{\text{C-P1}} = 41,5 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{C-P2}} = 4,6 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso Pi-Pr}_2}$)
 123,5 (d, $\text{J}_{\text{C-P}} = 5,7 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{Pi-Pr}_2}$)
 35,0 (s, C_{Cy})
 31,1 (s, C_{Cy})
 30,4 (s, C_{Cy})
 29,1 (s, C_{Cy})
 28,7 (s, C_{Cy})
 27,7 (s, C_{Cy})
 26,0 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 22,0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
 19,8 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 3,7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 19,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

RMN¹¹B (96,3 MHz, 293 K, CDCl_3) :

56,7

RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, CDCl_3) :

34,8 (d, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 497,2 \text{ Hz}$, Pi-Pr_2)
 20,0 (d, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 497,2 \text{ Hz}$, PPh_3)

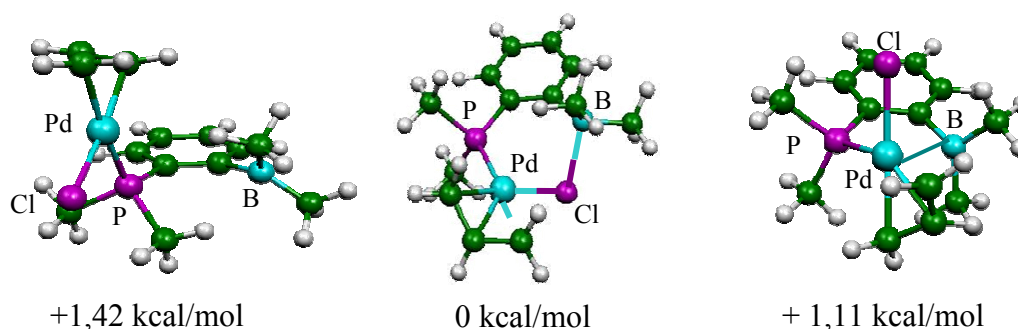
Chapitre IV

Chimie de coordination des ligands diphosphine-borane

I. COORDINATION DU COMPOSE DIPHOSPHINE-BORANE SUR UN PRECURSEUR DE RHODIUM (GROUPE 9, d^8)	81
I.1. Synthèse d'un complexe présentant une interaction $Rh \rightarrow B$	82
I.2. Stabilité de l'interaction $Rh \rightarrow B$ vis-à-vis de nucléophiles azotés	83
I.3. Etude théorique du complexe 22	85
I.3.1. Choix du niveau de calcul	85
I.3.2. Description de l'interaction $Rh \rightarrow B$ à partir de l'analyse des orbitales frontières	86
I.3.3. Description de l'interaction $Rh \rightarrow B$ à partir de l'étude NBO	87
I.4. Comparaison avec la littérature	87
II. COORDINATION SUR DES METAUX d^8 DU GROUPE 10 ..	90
II.1. Coordination sur un précurseur de palladium	90
II.2. Coordination sur un précurseur de platine	91
II.3. Etude théorique concernant la coordination sur les trois métaux d^8	93
III. COORDINATION SUR UN PRECURSEUR DE CUIVRE (d^{10} GROUPE 11)	94
IV. CONCLUSION	96

Lors du chapitre précédent, les propriétés versatiles des composés amphiphiles PB ont pu être mises en évidence par la description de deux modes de coordination. Les calculs théoriques menés avec le ligand modèle $\text{Me}_2\text{P-Ph-BMe}_2$ et le précurseur métallique ClPd(allyl) ont montré que ces deux modes apparaissent comme des minima sur la surface de potentiel, le deuxième étant le minimum global. Cette même étude théorique a de plus fait état d'un troisième minimum obtenu formellement à partir de la première forme, par le basculement du fragment métallique autour de la liaison P-C_{Ph} . L'acide de Lewis se place alors au dessus du métal et permet une interaction directe $\text{Pd} \rightarrow \text{B}$ [$d(\text{Pd-B}) = 2,98 \text{ \AA}$, $\Sigma(r_{\text{vdW}}) = 3,63 \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 356,6^\circ$]. Notons de plus le niveau énergétique de ce minimum très proche des deux premiers, nous permettant d'envisager la mise en évidence expérimentale d'une telle interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$ avec les composés amphiphiles synthétisés.

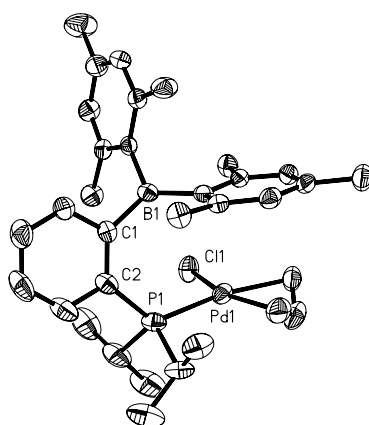
Figure 1 : Calculs théoriques au niveau BP86/6-31G* (H, C, B, P, Cl) et LanL2DZ (Pd)



L'observation d'une interaction métal→acide de Lewis par une approche axiale de ce dernier est en parfait accord avec la description théorique de S. Alvarez.^[1] En effet, comme nous l'avons présenté lors de l'introduction bibliographique, il montre que la présence de l'orbitale non liante dz^2 pleine d'un métal $\text{d}^8\text{-ML}_4$, perpendiculaire au plan du fragment métallique, permet une interaction axiale stabilisante avec un acide de Lewis.

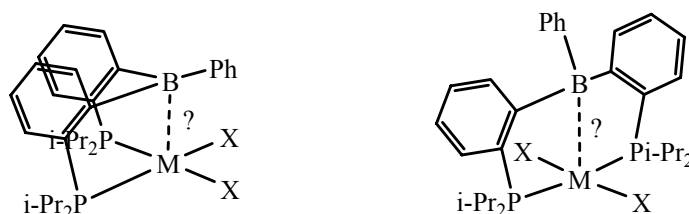
Avec ce dernier minimum calculé, il nous est possible de reprendre différemment l'analyse du complexe **15**. En effet, même s'il adopte le premier mode de coordination, les liaisons $\text{C}^1\text{-B}$ et P-Pd sont presque colinéaires [$\text{PdPC}^1\text{B} = 5,63^\circ$]. Cela a pour effet de placer l'atome de bore en position favorable pour interagir avec l'orbitale dz^2 de l'atome de palladium. Cependant, les angles des atomes de carbone, en position ipso des hétéroéléments, [$\text{PC}^2\text{C}^1 = 126,5(2)^\circ$ et $\text{C}^2\text{C}^1\text{B} = 132,8^\circ$] s'ouvrent pour accommoder l'encombrement stérique et placer l'atome de bore à plus de $3,8 \text{ \AA}$, cette distance ne permettant pas d'envisager une interaction [$\Sigma(r_{\text{vdW}}) = 3,63 \text{ \AA}$].

Figure 2 : tracé du complexe 15



Pour pouvoir favoriser l'interaction $\text{Pd} \rightarrow \text{B}$, il paraît donc nécessaire de diminuer l'encombrement stérique autour de l'acide de Lewis. Nous avons cependant montré qu'avec les composés monophosphine-borane PB et des fragments métalliques de géométrie plan carré, cela conduit à une interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$. Dans le but de défavoriser cette interaction, nous avons voulu étudier la coordination du composé diphosphine-borane PBP. Sur un métal plan carré, les phosphines du ligand peuvent se positionner en cis ou en trans. Dans les deux cas, l'interaction de l'acide de Lewis avec les co-ligands semble défavorable, alors qu'il est possible d'envisager une interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$.^[2]

Figure 3 : modes de coordination envisagés avec le ligand PBP



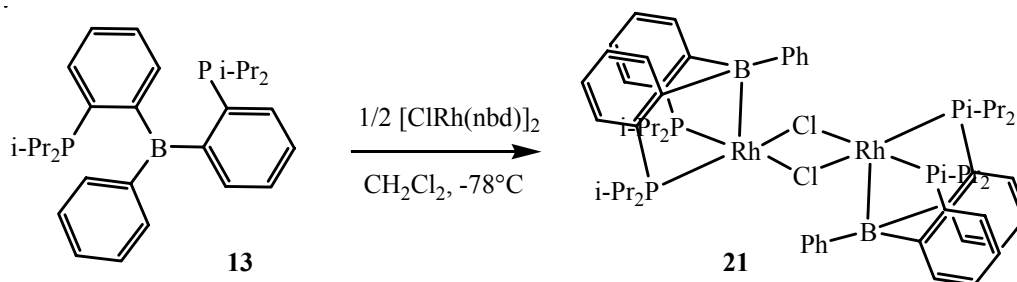
I. COORDINATION DU COMPOSE DIPHOSPHINE-BORANE SUR UN PRECURSEUR DE RHODIUM (GROUPE 9, d^8)

Nous avons décidé d'utiliser le précurseur de rhodium $[\text{ClRh}(\text{nb})\text{d}]_2$ car il présente un ligand diénique facilement déplaçable par une diphosphine.^[3]

I.1. Synthèse d'un complexe présentant une interaction Rh→B

La réaction du ligand **13** avec un demi équivalent de $[\text{ClRh}(\text{nbd})_2]$ dans le CH_2Cl_2 permet d'obtenir le produit **21** avec un rendement de 72 %. Le spectre par RMN ^{31}P présente trois signaux mal définis à température ambiante [^{31}P : $\delta(\mathbf{21})_{293\text{K}} = 88.8$ (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 187.0$ Hz) ; 70.0 (s large $\Delta\nu_{1/2} \approx 650$ Hz) ; 50.4 (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 126.1$ Hz)]. La même analyse à basse température permet d'observer un produit majoritaire [^{31}P : $\delta(\mathbf{21})_{213\text{K}} = 74,7$ (dd, $^1J_{\text{P-Rh}} = 151,9$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 24,3$ Hz) ; 64,2 (dd, $^1J_{\text{P-Rh}} = 160,0$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 24,3$ Hz)], dans lequel les deux phosphines semblent coordonnées sur le métal et sont inéquivalentes. Le spectre RMN ^1H montre la disparition des signaux liés au norbornadiène et l'analyse par spectrométrie de masse indique une structure dimérique correspondant à $[2 \times (\mathbf{13} + \text{Rh-Cl})]^+$. Enfin la variation du déplacement chimique de l'atome de bore vers les champs forts [^{11}B : $\delta(\mathbf{21})_{293\text{K}} = 20,0$ ppm vs $\delta(\mathbf{13}) = 43,1$ ppm] est en faveur d'un changement de géométrie de l'acide de Lewis.

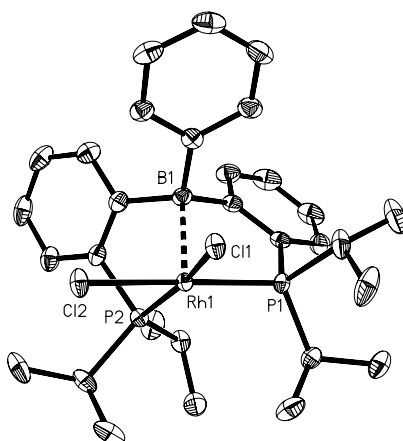
Figure 4 : synthèse du complexe **21**



Pour connaître le mode de coordination du ligand **13** et en particulier de l'acide de Lewis, une étude par diffraction des rayons X a été menée. Le complexe **21** est effectivement un dimère de rhodium plan carré à pont chlore centrosymétrique et les phosphines du ligand ambiphile PBP sont coordonnées en position cis. L'angle $\text{PRhP} = 98,5^\circ$ se place dans la limite inférieure des complexes équivalents avec des ligands diphosphines à espaceur diphenyléther POP [102-105°].^[4,5] Les deux bras phosphorés adoptent deux conformations légèrement différentes [$\text{RhPC}_{\text{ipso}}\text{C}_{\text{ortho}} = 17,8^\circ$ et $24,1^\circ$], en accord avec les deux signaux observés par RMN ^{31}P en solution et à l'état solide [$\delta = 76,9$ (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 166,6$ Hz) ; 66,5 (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 162,8$ Hz)]. De plus, cette structure met en évidence une interaction directe entre le métal et l'acide de Lewis. En effet, l'atome de bore vient se placer au-dessus du métal presque perpendiculairement au plan [$\text{PRhB} = 81,1^\circ$ et $80,3^\circ$] et la distance Rh-B est bien inférieure à la somme des rayons de Van der Waals

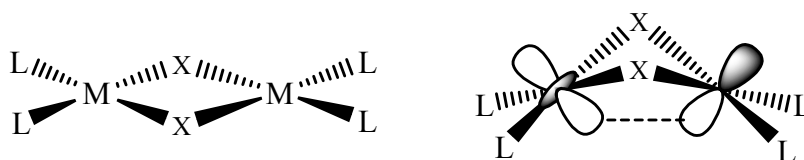
[d(B-Rh) = 2,306(3) Å, $\Sigma(r_{vdw}) = 4,00$ Å]. Cette interaction provoque alors la pyramidalisation de l'atome de bore [$\Sigma\alpha_B = 338,8(9)^\circ$].

Figure 5 : structure simplifiée du complexe **21**



Notons que les dimères de ce type peuvent adopter une géométrie soit coudée soit plane. Si l'encombrement stérique le permet, la géométrie coudée autorise ainsi le recouvrement entre l'orbitale dz^2 d'un métal avec l'orbitale 2p de l'autre métal.^[6]

Figure 6 : géométrie des ponts chlore



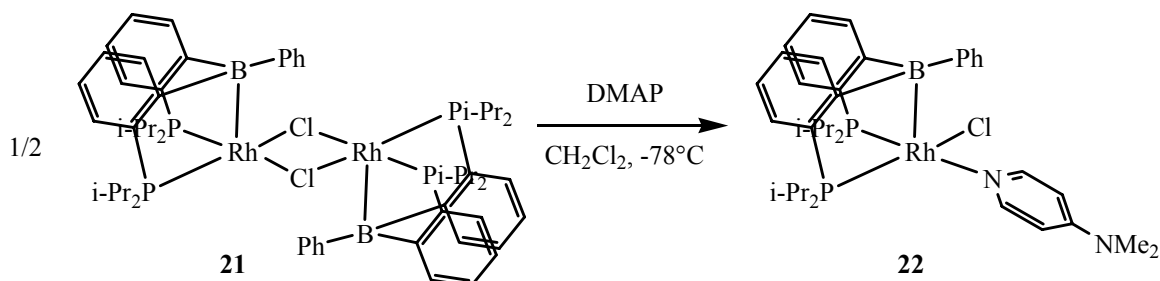
Dans le cas du complexe **21**, le pont est plan [RhClRhCl = 0,0°]. Ceci était attendu car à la fois l'encombrement stérique et l'implication de l'orbitale dz^2 de l'atome de rhodium dans l'interaction Rh→B défavorisent la forme coudée.

I.2. Stabilité de l'interaction Rh→B vis-à-vis de nucléophiles azotés

Afin d'évaluer la force de l'interaction Rh→B, nous avons fait réagir une base de Lewis sur le complexe **21**. La réaction à basse température dans le CH₂Cl₂ avec la diméthylaminopyridine (DMAP) permet d'isoler un nouveau complexe **22** avec un rendement de 83 %. Ce composé présente des données par RMN comparables au complexe **21** permettant de supposer le même mode de coordination [³¹P : δ(**22**) = 66.8 (dd, ¹J_{P-Rh} = 169.8 Hz, ²J_{P-P} = 31.0 Hz) ; 65.3 (dd, ¹J_{P-Rh}

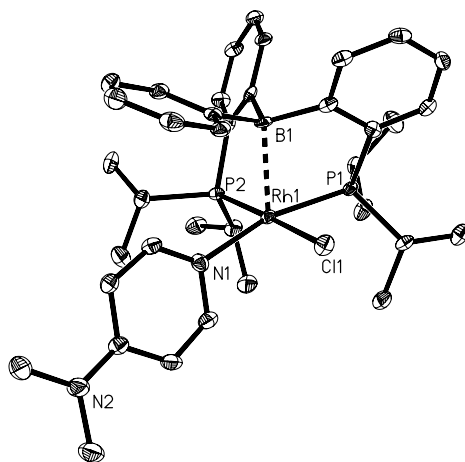
= 144.5 Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 31.0$ Hz) ; ^{11}B : $\delta(\mathbf{22}) = 19.4$ ppm]. L'analyse par RMN ^1H montre la présence de la DMAP complexée (déplacement des signaux aromatiques comparés aux signaux de la DMAP libre).

Figure 7 : synthèse du complexe **22**



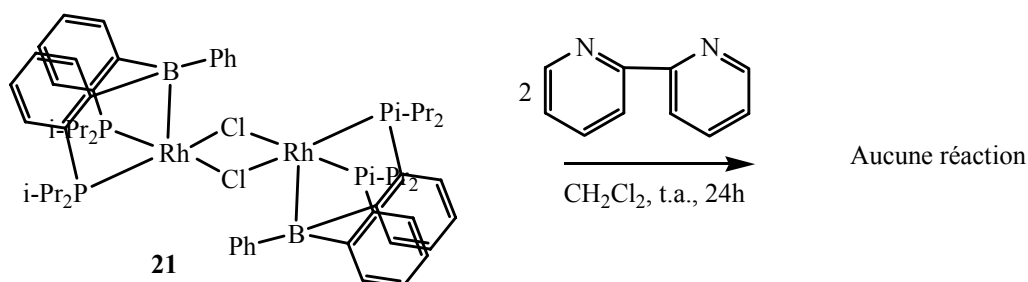
L'étude par diffraction des rayons X montre que la base de Lewis en déplaçant le pont chlore permet d'obtenir un complexe monomère de rhodium. Le fragment métallique présente une géométrie plan carrée, et l'atome de bore reste coordonné au métal [$d(\text{B-Rh}) = 2,295(5)$ Å, $\Sigma\alpha\text{B} = 340,2(12)^\circ$ $\text{PRhB} = 80,06(13)^\circ$ et $83,55(13)^\circ$]. De nouveau, l'angle $\text{PRhP} = 97,62^\circ$ est relativement fermé.

Figure 8 : structure du complexe **22**



La réaction de la DMAP sur le pont chlore et non sur l'acide de Lewis reflète la force de l'interaction $\text{Rh} \rightarrow \text{B}$. Deux nouvelles expériences ont été menées afin de continuer de tester cette interaction. En premier lieu, l'ajout d'un deuxième équivalent de DMAP sur le complexe **22** dans le CH_2Cl_2 à température ambiante ne réagit pas sur le complexe en 24h, l'élévation de température conduisant à la dégradation du complexe. Nous avons ensuite fait réagir le complexe **21** avec 2 équivalents de bipyridine, afin de profiter de l'effet chélate pour l'attaque d'une deuxième base de Lewis, mais de nouveau aucune réaction n'est observée.

Figure 9 : réaction avec 2 équivalents de bipyridine



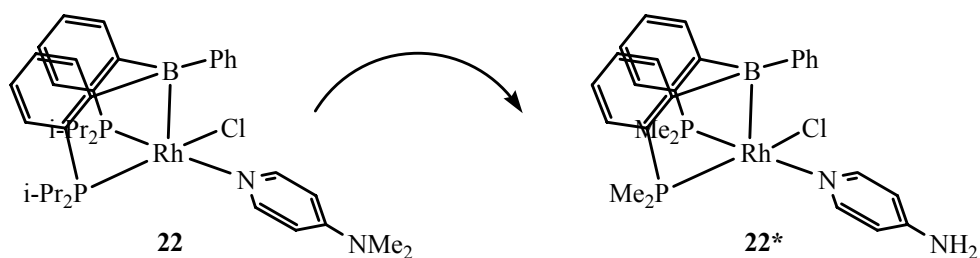
Ces réactions constituent les premiers exemples de réactivité d'un complexe présentant une interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$. Si on compare les complexes **21** et **22**, les données géométriques liées à l'interaction $\text{Rh}-\text{B}$ changent très peu. Cela semble en premier lieu surprenant compte tenu de la nucléophilie plus importante de la DMAP comparé au pont chlore. Afin de mieux comprendre cette interaction, Karinne Miquieu a mené des calculs de DFT sur le complexe **22**.

I.3. Etude théorique du complexe **22**

I.3.1. Choix du niveau de calcul

Les calculs ont été effectués sur un modèle **22*** très peu simplifié (Me sur l'atome de phosphore et H sur l'atome d'azote) du complexe **22**.

Figure 10 : modèle utilisé



Différentes bases pseudopotentielles (LanL2DZ, CEP-31G et SDD pour Rh) et fonctionnelles (BP86 ou B3LYP) ont été testées afin de dégager celles traduisant le mieux les résultats expérimentaux. La base 6-31G* a été choisie pour les atomes non métalliques. Comme attendu, il y a très peu d'effet de base sur les structures géométriques calculées présentées ci-dessous. La fonctionnelle BP86 décrit mieux le système que B3LYP, elle sera donc utilisée par la suite en combinaison avec les bases LanL2DZ (métal) et 6-31G* (autres atomes) pour l'étude du complexe **22*** mais également **23*** et **24*** (voir pages suivantes).

Figure 11 : récapitulatif des résultats théoriques pour 22*

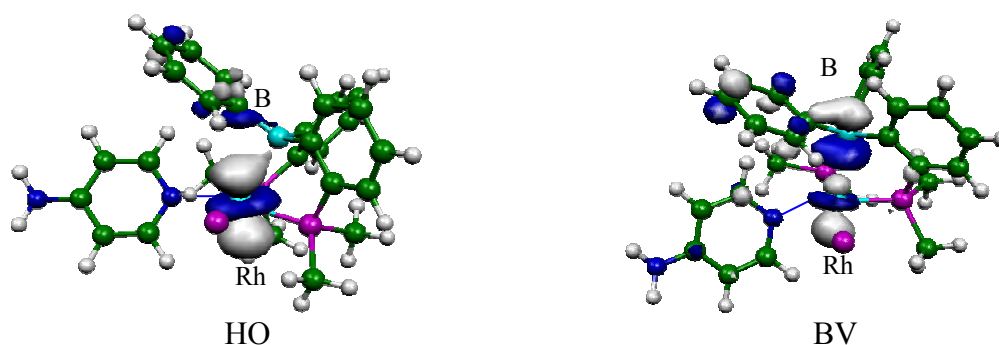
	Rh-P	Rh-B	P-Rh-P	P-Rh-B	$\Sigma\alpha_B$	$\Sigma\alpha_{Rh}$
RX	2,2856(12) 2,2560(12)	2,295(5)	97,59(4)	80,06(13) 83,55(13)	340,2(12)	360,2(3)
B3LYP/ LanL2DZ(Rh) ^[a]	2,296 2,265	2,458	97,52	78,13 81,38	344,6	359,3
BP86/ LanL2DZ(Rh) ^[a]	2,282 2,249	2,392	97,39	78,61 82,04	342,8	359,2
BP86/ CEP-31G(Rh) ^[a]	2,281 2,251	2,384	97,38	78,51 81,97	342,2	359,2
BP86/SDD(Rh)	2,274 2,241	2,381	97,41	78,63 82,10	359,2	342,2

^[a] 6,31G* (H, B, C, N, P, Cl)

I.3.2. Description de l'interaction Rh→B à partir de l'analyse des orbitales frontières

L'étude théorique avec la fonctionnelle BP86 et les bases 6-31G* pour H, B, C, N, P, Cl et LanL2DZ pour Rh a ainsi permis de décrire l'interaction Rh→B. L'analyse des orbitales frontières montre que l'orbitale HO présente une contribution majoritaire de la dz^2 du métal légèrement déformée vers l'acide de Lewis. En contrepartie, l'orbitale BV est centrée sur la 2p vacante de l'atome de bore avec une contribution antiliante de l'orbitale dz^2 .

Figure 12 : orbitales frontières



Ces orbitales frontières nous permettent donc de décrire l'interaction Rh→B comme une interaction à deux centres deux électrons apportés par l'atome de rhodium, montrant ainsi un transfert électronique du métal vers l'acide de Lewis.

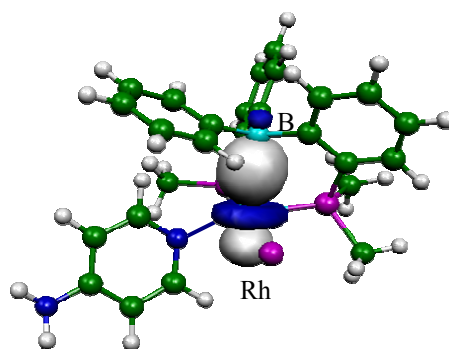
I.3.3. Description de l'interaction Rh→B à partir de l'étude NBO

Afin de confirmer cette analyse qualitative, nous avons réalisé un calcul de type NBO (Natural Bond Orbital), qui représente les fonctions propres initiales sous une forme localisée correspondant au modèle de Lewis.

L'analyse perturbative au second ordre, bien adaptée à la description des interactions donneur-accepteur, a permis d'évaluer une telle contribution dans cette interaction Rh-B. Ainsi, une orbitale moléculaire naturelle localisée (NLMO : Natural Localized Molecular Orbital) a pu être mise en évidence, rendant compte de l'interaction métal-acide de Lewis. La décomposition de cette NLMO en orbitale atomique naturelle (NAO : Natural Atomic Orbital) a permis d'évaluer la contribution de chacun des atomes impliqués dans cette interaction ainsi que leur hybridation.

La NLMO décrivant l'interaction Rh→B est composée de 79,3 % de l'orbitale occupée $dz^2(\text{Rh})$ et de 17,1 % de l'orbitale vacante $2p(\text{B})$. L'interaction se traduit également par une hybridation de l'orbitale impliquée de l'atome de bore présentant 12,7 % de caractère s, en accord avec un changement d'hybridation de sp^2 à sp^3 .

Figure 13 : orbitale NLMO Rh→B



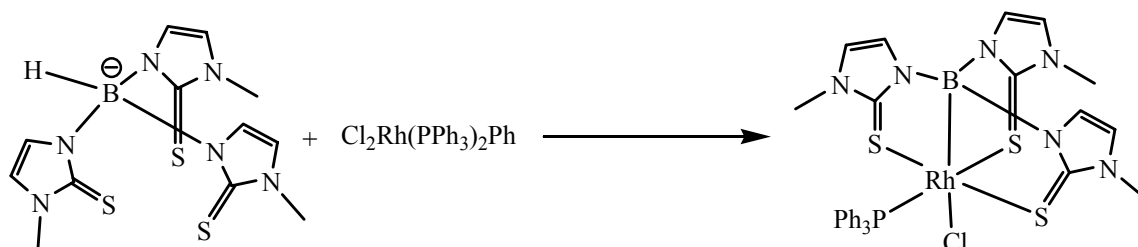
Pour conclure, ces différents calculs nous ont permis d'approfondir la compréhension de l'interaction en confirmant un transfert électronique du métal vers l'acide de Lewis s'accompagnant de l'hybridation partielle de l'atome de bore.

I.4. Comparaison avec la littérature

Le premier complexe présentant une interaction Rh→B a été décrit par A. Hill en 2005.^[7] L'analyse par diffraction des rayons X de ce complexe rhodaboratrane fait apparaître une interaction Rh→B caractérisée par une distance Rh-B de 2,132(6) et un atome de bore pyramidal

[$\Sigma\alpha B = 328,6(12)^\circ$]. Ce complexe de rhodium à 18 électrons est obtenu par la coordination tétradente d'un ligand anionique sur un précurseur métallique de rhodium. Le chlorure, le ligand le moins π accepteur, se positionne en trans de l'acide de Lewis, et la phosphine en cis.

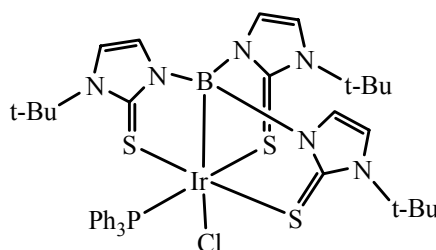
Figure 14 : synthèse du complexe rhodaboratrane



Contrairement aux complexes métallaboratrans dans lesquels l'interaction $M \rightarrow B$ est générée in situ par l'insertion du métal dans une liaison $B-H$, pour la première fois, dans les complexes à 16 électrons **21** et **22**, l'interaction $Rh \rightarrow B$ résulte de la coordination tridente d'un ligand préformé. C'est de plus la première interaction $M \rightarrow B$ décrite sans ligand positionné en trans de l'acide de Lewis. D'après les données structurales à l'état solide, il semble que l'interaction observée dans le complexe **22** soit plus faible que dans le rhodaboratrane [$d(B-Rh) = 2,295(5) \text{ \AA}$ vs $2,132(6) \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha B = 340,2(12)^\circ$ vs $328,6(12)^\circ$]. La coordination tridente et non tétradente, ainsi que l'absence de ligand en trans sont deux variations certainement à l'origine de la différence de force d'interaction observée.

A la publication des résultats expérimentaux et théoriques des complexes **21** et **22**,^[8] différents complexes présentant une interaction MB ont été décrits a décrit expérimentalement et théoriquement.^[9, 10] G. Parkin a notamment évalué une interaction $Ir \rightarrow B$ intervenant dans un complexe de type iridaboratrane très proche de celui décrit par A. Hill.^[2] En effet, seuls les substituants des atomes d'azote présents sur le ligand cage varient.

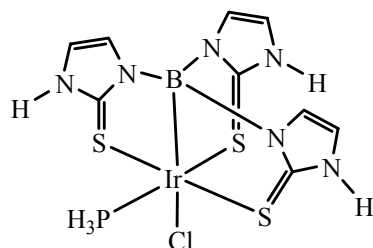
Figure 15 : complexe d'iridium de type iridaboratrane



L'étude théorique au niveau B3LYP/6-31G** (C, H, N, B, O, S, P) et LACVP (Ir) réalisée sur un complexe modèle (H à la place de t-Bu et Ph) lui a permis de décrire l'interaction

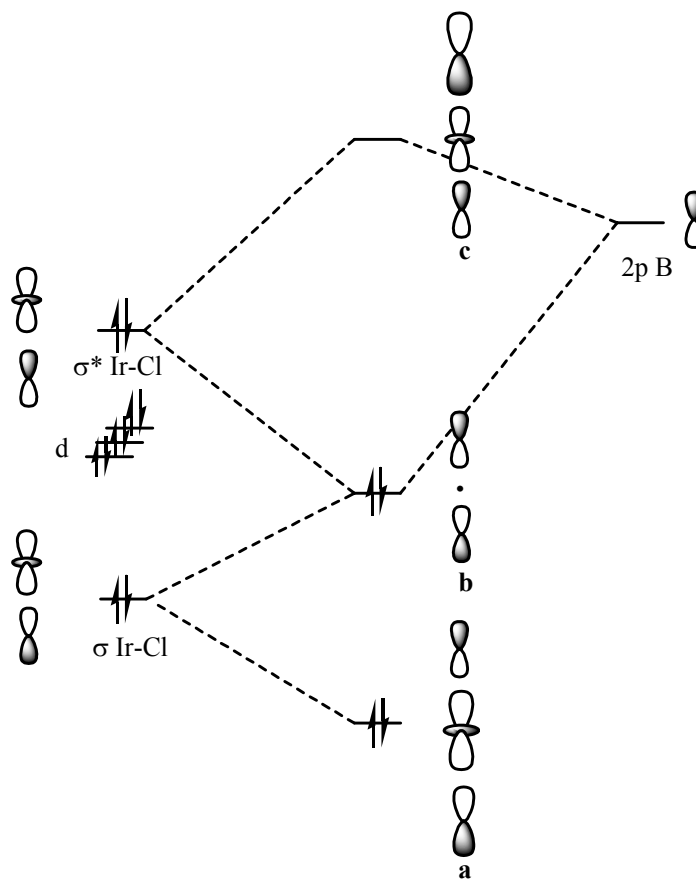
métal→acide de Lewis mise en jeu, et de soulever la question du nombre d'électrons d présents sur le métal.

Figure 16 : complexe modèle



L'analyse des orbitales moléculaires mises en jeu semble montrer que l'interaction $\text{Ir} \rightarrow \text{B}$ correspond à une interaction à trois centres quatre électrons. En effet, l'orbitale $2p$ de l'acide de Lewis se conjugue aux deux orbitales moléculaires issues de la liaison $\text{Ir}-\text{Cl}$. Les trois orbitales moléculaires résultantes sont alors décrites comme une orbitale **a** liante occupée avec une forte contribution $\text{Ir}-\text{Cl}$, une orbitale **b** non liante pleine avec une densité électronique très faible sur le métal, et enfin une orbitale **c** antiliante vacante avec un très large caractère $2p(\text{B})$.

Figure 17 : diagramme d'orbitale simplifié dans le complexe d'iridium

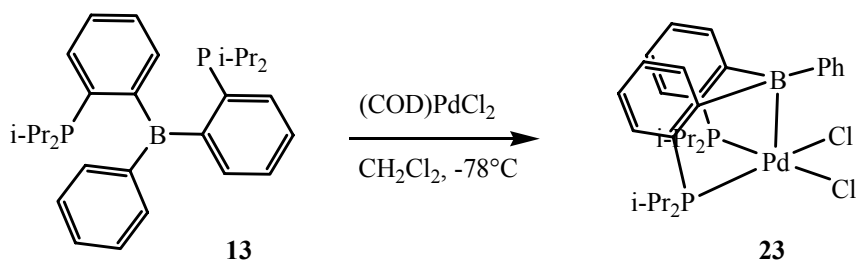


Cette description a permis à G. Parkin de discuter du nombre d'électrons d présents sur le métal. En effet, le caractère non liant de l'orbitale **b** montre que les deux électrons d impliqués ne sont plus présents sur le métal. Il en résulte alors un métal d^6 et non plus d^8 . L'interaction $\text{Ir} \rightarrow \text{B}$ aurait donc formellement retiré deux électrons d du métal. Il y a effectivement un transfert électronique, mais nous pouvons cependant remarquer que l'orbitale liante **a** présentant une forte densité électronique sur le métal semble compenser la perte d'électrons, l'atome d'iridium récupérant ainsi formellement les deux électrons perdus. Il semble donc que les complexes d^8 présentant ce type d'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$ soient mieux décrits par deux formes limites adoptant 6 ou 8 électrons d . Quoiqu'il en soit, l'étude de la réactivité de tels complexes semble être la méthode la plus sûre pour déterminer, d'après le comportement du centre métallique, la meilleure description.

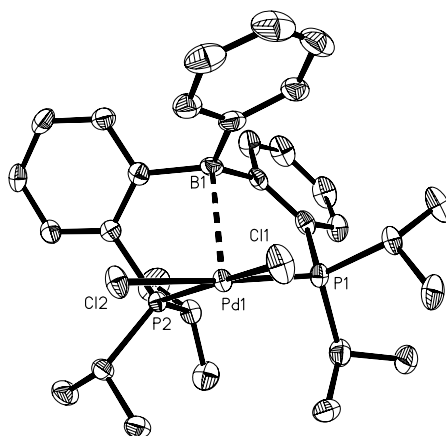
II. COORDINATION SUR DES METAUX d^8 DU GROUPE 10

II.1. Coordination sur un précurseur de palladium

La réaction du ligand **13** avec un équivalent de $(\text{cod})\text{PdCl}_2$ dans le CH_2Cl_2 conduit à un mélange réactionnel de deux produits. Le premier, non identifié, présente deux doublets [^{31}P : $\delta = 34,2$ (d, $J = 286$ Hz) ; $-43,1$ (d, $J = 286$ Hz)]. La constante de couplage assez élevée pourrait correspondre à un couplage $^2J_{\text{P-P}}$ trans, mais le déplacement chimique négatif suggère la formation d'un cycle à trois chaînons.^[11] Le deuxième produit se présente sous la forme de deux doublets [^{31}P : $\delta = 61,1$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 6,5$ Hz) ; $56,0$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 6,5$ Hz)]. Après extraction au toluène et cristallisation, le complexe **23** est récupéré avec un rendement de 26%. L'analyse par RMN ^{31}P et ^1H semble indiquer le déplacement du diène par le ligand et le signal pour l'atome de bore très peu différent de celui du ligand libre serait en faveur d'un bore tricoordonné [^{11}B : $\delta(\mathbf{23}) = 47,0$ vs $\delta(\mathbf{13}) = 43,1$]. Notons cependant que comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, le déplacement chimique de l'atome de bore dans le ligand libre ne se situe pas dans la zone habituelle d'un composé triaryle borane [$\delta(\mathbf{13}) = 43$ ppm, $\delta(\text{Ph}_3\text{B}) = 60$ ppm]. Ceci poserait la question de la forme adoptée en solution par le composé **13**. De ce fait l'observation de la coordination du borane sur un métal, par la comparaison des déplacements chimiques en RMN ^{11}B , pourrait ne pas être une valeur significative pour de faibles interactions.

Figure 18 : synthèse du complexe **23**

L'étude par diffraction des rayons X montre que comme pour les complexes de rhodium le ligand est tricoordonné. Comme en solution, les deux phosphines sont inéquivalentes [$\text{PdPC}_{\text{ipso}}\text{C}_{\text{ortho}} = 23,60^\circ$ et $32,02^\circ$]. Le métal adopte une géométrie plan carré, et l'acide de Lewis vient se placer au-dessus du plan du fragment métallique [$\text{PPdB} = 77,76^\circ$ et $80,06^\circ$] pour interagir avec le palladium [$d(\text{B-Pd}) = 2,650(3) \text{ \AA}$, $\Sigma(r_{\text{vdw}}) = 3,63 \text{ \AA}$, $\Sigma\alpha\text{B} = 354,9(9)^\circ$]. L'interaction est cependant moins forte que dans les précédents complexes.

Figure 19 : structure du complexe **23**

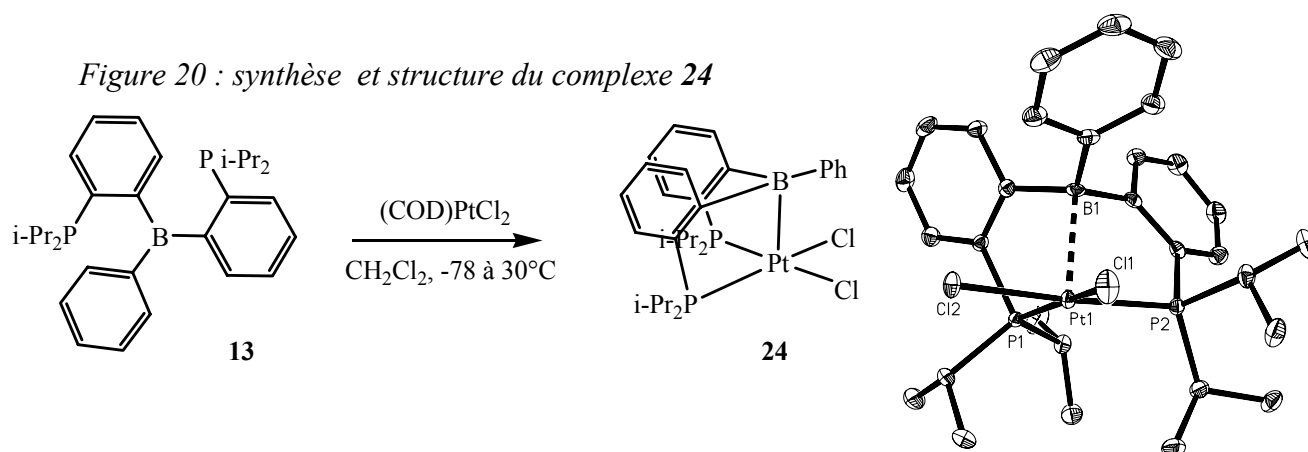
La basicité des métaux augmentant lorsqu'on descend d'une période,^[12] nous avons fait réagir le ligand sur un précurseur équivalent de platine, afin de comparer la force de l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$.

II.2. Coordination sur un précurseur de platine

La réaction du ligand **13** avec un équivalent de $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ dans le CH_2Cl_2 à basse température permet d'isoler après cristallisation le complexe **24** avec un rendement de 57 %. Le déplacement chimique des atomes de phosphore indique la coordination de deux phosphines inéquivalentes

[^{31}P : $\delta = 39,7$ (dd, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3323,3$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 9,0$ Hz) ; $38,8$ (dd, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3081,3$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 9,0$ Hz)].

Comme pour l'atome de palladium, malgré un déplacement chimique de l'atome de bore proche du ligand « libre » [^{11}B : $\delta(\mathbf{24}) = 42,8$ vs $\delta(\mathbf{13}) = 43,1$], l'analyse à l'état solide montre un ligand tridcoordonné présentant une interaction $\text{Pt} \rightarrow \text{B}$ [$d(\text{B-Pt}) = 2,429(3)$ Å, $\Sigma(r_{\text{vdW}}) = 3,72$ Å, $\Sigma\alpha\text{B} = 346,6(9)^\circ$].



Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les principales données géométriques concernant l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$ dans les complexes **21**, **23** et **24**. Une très bonne adéquation entre la distance M-B et la pyramidalisation de l'atome de bore est observée. Ces données permettent donc d'étudier la variation de la force d'interaction des trois complexes. L'interaction la plus forte intervient pour le complexe de rhodium, puis de platine et enfin de palladium.

Figure 21 : principaux paramètres structuraux des complexes 21, 24 et 23

	21 [Rh]	24 [Pt]	23 [Pd]
M-B (Å)	2.308(4)	2,429(3)	2,650(3)
$\Sigma\alpha\text{B}$ (°)	338,8(9)	346,6(9)	354,9(9)
PMB (°)	80.32(10)	80,66(9)	77,76(8)
	81.13(10)	82,44(9)	80,06(6)
PMP (°)	98.47(4)	99,37(3)	99,55(3)
$\text{MPC}_{\text{ipso}}\text{C}_{\text{ortho}}$ (°)	17,8	19,97	23,60
	24,1	24,79	32,02

Par la coordination du composé ambiphile **13**, nous avons pu obtenir trois complexes isoélectroniques. La variation de la force de l'interaction $M \rightarrow B$ montre l'influence très importante de la nature du métal sur cette interaction. Karinne Miqueu a effectué des calculs théoriques afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

II.3. Etude théorique concernant la coordination sur les trois métaux d^8

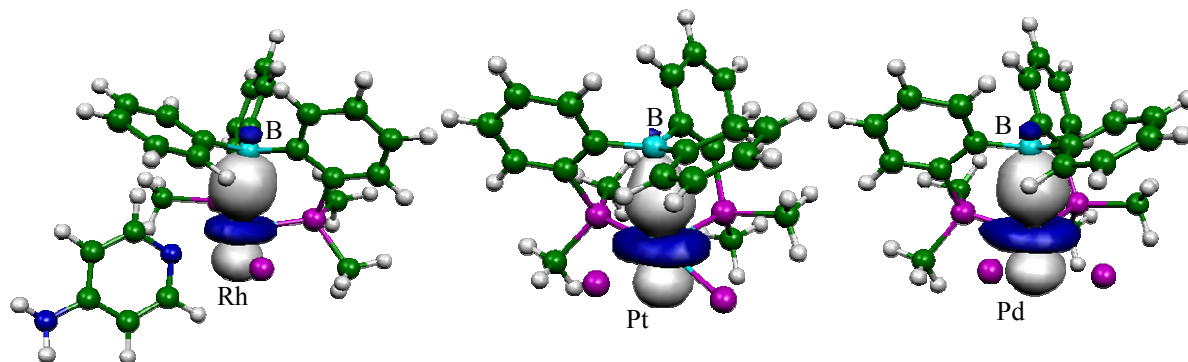
Comme pour le complexe **22***, différents calculs ont été effectués en faisant varier la fonctionnelle (B3LYP, BP86, B3PW91) et les bases (LanL2DZ, CEP, SDD pour le métal et 6-31G* pour les autres atomes) sur des complexes modèles **23*** et **24*** (Me sur l'atome de phosphore). Seuls les calculs menés au niveau BP86/LanL2DZ (M) et 6-31G* (H, B, C, N, P, Cl) sont décrits ici car ils présentent les résultats les plus en accord avec l'expérience. (cf tableau complet en annexe pour les complexes **23*** et **24***)

Figure 22 : comparaison des données pour les complexes **22**, **23** et **24**

	22*	22	24*	24	23*	23
M-B	2,392	2,295(5)	2,562	2,429(3)	2,737	2,650(3)
BC _{ph}	1,631	1,599(6)	1,580	1,589(5)	1,569	1,558(5)
$\Sigma\alpha B$	342,8	340,2(12)	349,0	346,6(9)	354,2	355,02

Après l'optimisation des géométries, un calcul NBO a permis dans chaque cas d'identifier une orbitale moléculaire naturelle localisée décrivant l'interaction $M \rightarrow B$. L'ensemble des données théoriques caractérisant l'interaction montrent comme dans l'analyse par diffraction des rayons X, une évolution de la force d'interaction comme suit $[Rh] > [Pt] > [Pd]$. En effet, l'interaction stabilisante $M \rightarrow B$ passe de 29,6 kcal/mol (Rh) à 21 (Pt) puis 7,7 (Pd). Même si la valeur intrinsèque de l'énergie d'interaction n'a pas de véritable signification physique, elle permet de comparer des systèmes similaires comme c'est le cas ici. Notons de plus que la contribution de l'orbitale du bore diminue $[15,6 \rightarrow 9,4 \rightarrow 4,9]$, accompagnée par la diminution du caractère s de cette orbitale [% caractère s de l'orbitale 2p : $12,3 \rightarrow 9,6 \rightarrow 7,1$].

Figure 23: orbitale NLMO

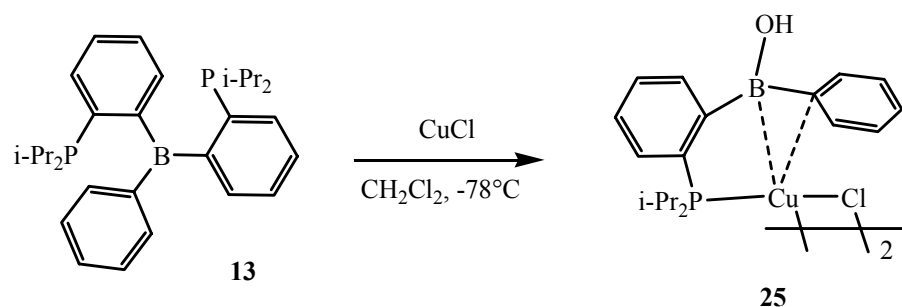


$\Delta E(\text{kcal/mol})$	29,6	20,4	7,7
% NLMO $dz^2(\text{M})/2p(\text{B})$	81,0 / 15,6	88,6 / 9,4	93,1 / 4,9
% $2p(\text{B})$ s/p	12,3 / 87,7	9,6 / 90,4	7,1 / 92,9

Nous avons donc pu montrer expérimentalement et théoriquement l'évolution de l'interaction $\text{M} \rightarrow \text{B}$ avec trois complexes $d^8 \text{ML}_4$ différents. Nous sommes alors passé à la coordination de métaux du groupe 11.

III. COORDINATION SUR UN PRECURSEUR DE CUIVRE (d^{10} GROUPE 11)

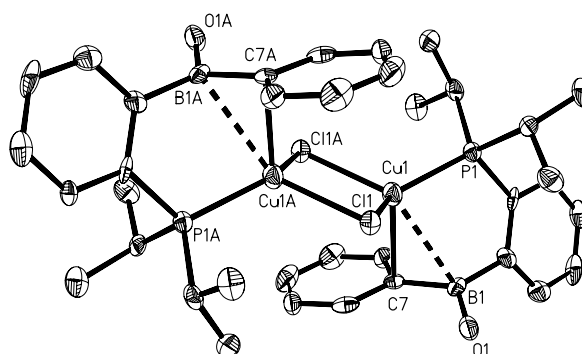
La réaction du ligand **13** avec un équivalent de chlorure de cuivre dans le CH_2Cl_2 à basse température permet d'isoler le complexe **25** avec un rendement de 51 %. L'analyse par RMN multinoyaux permet de supposer la coordination de la phosphine et un environnement chimique autour du bore variant peu [^{31}P : $\delta = 22,4$; ^{11}B : $\delta = 47,2$].

Figure 24 : synthèse du complexe **25**

Croyant avoir simplement coordonné le ligand sur le fragment métallique, l'étude par diffraction des rayons X nous a surpris. En effet, un des bras phosphoré relié à l'atome de bore a

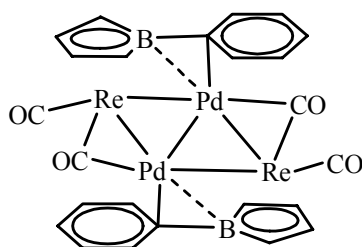
été formellement substitué par un groupement hydroxyle. La phosphine « restante » coordonne bien le métal, ce qui explique le déplacement chimique observé en solution. Le fragment métallique adopte une géométrie dimérique tétraédrique avec la coordination de la liaison B-C_{Ph} sur le métal [$d(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Cu}) = 2,442(7)$, $d(\text{B-Cu}) = 2,718(8)$ Å, $\Sigma\alpha\text{B} = 358,7(18)$]. Même si la distance B-Cu est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals [3,40 Å], le bore se pyramidalise peu.

Figure 25 : structure du complexe **25**



L'expérience a été plusieurs fois réalisée sous atmosphère inerte avec des produits de départ purifiés, mais aucune tentative n'a pu donner d'autre résultat. Ce mode de coordination à trois centres est à comparer au cluster de borole décrit par P. Braunstein.^[13] Dans ce complexe, en effet, une interaction du même type est observée [$d(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Pd}) = 2,27(1)$ Å, $d(\text{B-Pd}) = 2,59(2)$ Å, $\Sigma\alpha\text{B} = 360,0$]. Le rôle exact de l'atome de bore n'a cependant pas été évalué précisément.

Figure 26 : cluster de borole



Il y a une grande similitude avec le complexe **25**. Des calculs théoriques seraient ainsi nécessaires pour déterminer si un transfert électronique intervient entre le métal et l'acide de Lewis ou bien si ce sont les paramètres stériques qui imposent la proximité des atomes de bore et de cuivre.

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit la coordination d'un ligand tridenté préformé diphosphine-borane PBP. Les structures des complexes à 16 électrons obtenus présentent des interactions $M \rightarrow B$ pour trois métaux (Rh, Pt, Pd), sans qu'aucun ligand ne se place en trans de la liaison M-B. La variation de la force d'interaction sur ces complexes isoélectroniques a montré l'importance de la nature du métal. Les études théoriques ont permis de décrire cette interaction comme une interaction stabilisante de type donneur-accepteur, qui fait intervenir l'interaction de l'orbitale occupée dz^2 du métal avec l'orbitale vacante 2p de l'atome de bore.

Nous avons pu décrire le premier élément de réactivité qui montre que l'interaction $Rh \rightarrow B$ est assez forte pour ne pas réagir vis-à-vis de différents nucléophiles pyridiniques. L'objectif maintenant serait d'étudier des réactions d'addition oxydante pour passer d'un complexe de Rh(I) à Rh(III),^[14, 15] ainsi que d'élimination réductrice pour les complexes de Pt(II) et Pd(II),^[16] pour pouvoir évaluer l'influence de l'interaction $M \rightarrow B$ sur la réactivité du centre métallique.

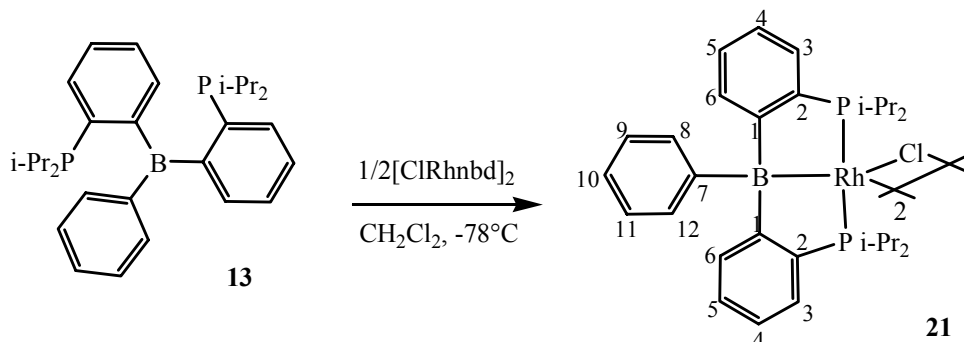
Enfin, dans le prochain et dernier chapitre, nous présenterons la stratégie employée pour essayer d'isoler la première interaction $M \rightarrow B$ avec un ligand bidenté.

Références

- [1] G. Aullon, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3137.
- [2] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062.
- [3] D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3125.
- [4] P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519.
- [5] Z. Freixa, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1890.
- [6] G. Aullon, G. Ujaque, A. Lledos, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804.
- [7] I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221.
- [8] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611.
- [9] V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2588.
- [10] R. J. Blagg, J. P. H. Charmant, N. G. Connelly, M. F. Haddow, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **2006**, 2350.
- [11] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997.
- [12] L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165.
- [13] P. Braunstein, U. Englert, G. E. Herberich, M. Neuschuetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1010.
- [14] R. Goikhman, D. Milstein, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1119.
- [15] E. Kossoy, M. A. Iron, B. Rybtchinski, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2005**, *10*, 2319.
- [16] F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6944.

Partie expérimentale

Complexe 21

Réaction :**Mode opératoire :**

486 mg (1,1 mmol) de dimère de chloro(2,5-norbornadiène)rhodium(I) dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés à -78°C à 1,00 g (2,1 mmol) du ligand **13** dissous dans 6 ml de CH_2Cl_2 . La solution est remontée sur une heure à température ambiante. Après évaporation du solvant le précipité est lavé avec 2x5 ml de toluène. Le complexe dimère **21** est récupéré sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 72 %. Pour obtenir des monocristaux cette poudre est mise en solution dans un minimum de toluène, puis placé à -20°C plusieurs jours.

Caractérisation :**RMN¹H (500,3 MHz, 213 K, CDCl_3) :**

8,57 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, H_8)
 7,55 (m, 1H, $\text{H}_{6\text{A}}$)
 7,53 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $\text{H}_{3\text{A}}$)
 7,25 (m, 4H, H_9 ou 10 ou 11, $\text{H}_{3\text{B}}$, $\text{H}_{4\text{A}}$ et $\text{H}_{4\text{B}}$)
 7,12 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, H_9 ou 10 ou 11)
 7,05 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $\text{H}_{5\text{A}}$)
 7,00 (m, 1H, $\text{H}_{5\text{B}}$)
 6,93 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, H_9 ou 10 ou 11)
 6,85 (m, 1H, $\text{H}_{6\text{B}}$)
 6,55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, H_{12})
 2,67 (s large, 1H, $\text{P}_\text{B}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 2,27 (s large, 1H, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 2,09 (s large, 1H, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,92 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,74 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 18,8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,4$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,60 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 11,7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, $\text{P}_\text{B}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,13 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 15,1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,05 (m, 1H, $\text{P}_\text{B}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,86 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 14,7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{P}_\text{B}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 0,30 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-P}} = 14,0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5,4$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$ et $\text{P}_\text{B}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

RMN¹³C (125,8 MHz, 213 K CDCl_3) :

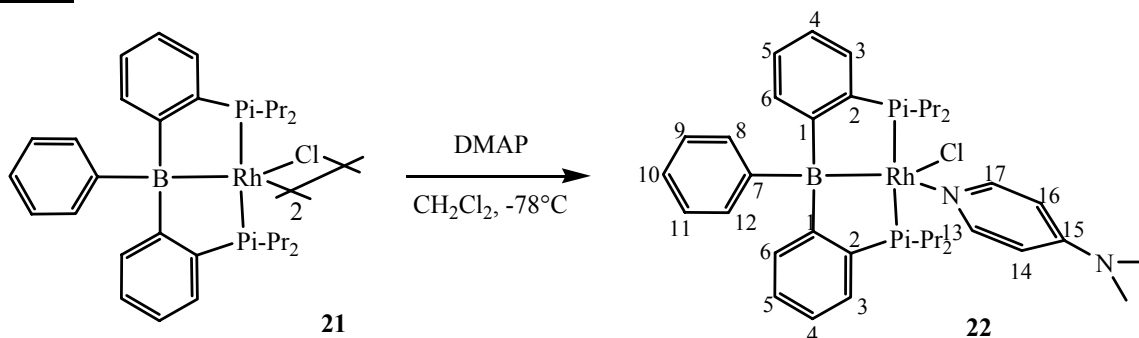
168,4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 41,5$ Hz, $\text{C}_{1\text{B}}$)
 167,5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 38,5$ Hz, $\text{C}_{1\text{A}}$)
 156,0 (s large, C_7)
 140,3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 51,6$ Hz, $\text{C}_{2\text{A}}$)
 138,8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 49,1$ Hz, $\text{C}_{2\text{B}}$)
 138,2 (s, C_8 ou 12), 135,5 (s, C_8 ou 12)
 131,9 (s, $\text{C}_{3\text{A}}$ ou 6A)
 131,0 (d, $J_{\text{C-P}} = 20,0$ Hz, $\text{C}_{3\text{B}}$ ou 6B)
 129,0 (s, $\text{C}_{3\text{B}}$ ou 6B)
 128,8 (s, $\text{C}_{4\text{B}}$ ou 5B)
 128,5 (s, $\text{C}_{3\text{A}}$ ou 6A)
 127,5 (s, C_9 ou 10 ou 11 et $\text{C}_{4\text{A}}$ ou 5A)
 125,9 (s, C_9 ou 10 ou 11)
 124,8 (s, C_9 ou 10 ou 11)
 123,9 (s, $\text{C}_{5\text{B}}$ ou 4B)
 123,4 (s, $\text{C}_{5\text{A}}$ ou 4A)
 30,1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 22,6$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 28,5 (s large, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 27,8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 10,7$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 26,6 (s large, $\text{P}_\text{B}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 25,1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 18,9$ Hz, $\text{P}_\text{B}\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

24,8 (s, P_BCH_{3i-Pr})
 22,0 (s, P_BCH_{3i-Pr})
 21,5 (d, $^2J_{C-P} = 6,3$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 21,4 (s, P_BCH_{3i-Pr})
 21,0 (d, $^2J_{C-P} = 5,0$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 19,9 (s, P_ACH_{3i-Pr})
 18,8 (s, P_BCH_{3i-Pr})
RMN¹¹B (160,5 MHz, 293 K, CDCl₃) :
 20,0
RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, CDCl₃) :
 88,8 (d, $^1J_{P-Rh} = 187,0$ Hz)
 70,0 (s large $\Delta\nu_{1/2} \approx 650$ Hz, conformère majoritaire)
 50,4 (d, $^1J_{P-Rh} = 126,1$ Hz)
RMN³¹P (202,5 MHz, 213 K, CDCl₃) :
 50,0 (s large, conformère minoritaire)

74,7 (dd, $^1J_{P-Rh} = 151,9$ Hz, $^2J_{P-P} = 24,3$ Hz, P_A)
 64,2 (dd, $^1J_{P-Rh} = 160,0$ Hz, $^2J_{P-P} = 24,3$ Hz, P_B)
 100,0 (s large, conformère minoritaire)
RMN¹⁰³Rh (15,9 MHz, 213 K, CDCl₃) :
 ($\Xi = 3,186447$ MHz) -7365
Tf = 205 °C
MS (DCI/NH₃) m/z = 1242 [M + NH₄]⁺
 (0,5), 1189 [M - Cl]⁺ (1), 630 [M/2 + NH₄]⁺
 (20), 595 [(M/2 + NH₄) - Cl]⁺ (10), 577 [M/2 - Cl]⁺ (100)
 Analyse élémentaire : % calculé : C 58,80, H 6,74 ; trouvé : C 58,99, H 7,11

Complexe 22

Réaction :



Mode opératoire :

40 mg (0,33 mmol) de diméthylaminopyridine dissous dans 2 ml CH₂Cl₂ sont ajoutés à -78°C à 200 mg (0,16 mmol) du complexe **21** dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ le milieu réactionnel est remonté sur une heure à température ambiante. La solution est filtrée et lavée avec 2x3 ml de CH₂Cl₂ pour isoler le complexe **22** sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 83 %. La recristallisation dans un mélange THF/pentane permet l'obtention de monocristaux convenable pour l'analyse par RX.

Caractérisation :

RMN¹H (500,3 MHz, 213 K, CDCl₃) :
 8,42 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 6,8$ Hz, H₁₃)
 8,40 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, H₈)
 7,61 (pseudo-t, 1H, $^3J_{H-H} = 6,7$ Hz, $^3J_{H-P} = 6,7$ Hz, H_{3A})
 7,51 (dd, 1H, $^3J_{H-H} = 7,0$ Hz, $^3J_{H-P} = 7,3$ Hz, H_{3B})
 7,41 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7,3$ Hz, H_{6B})
 7,29 (pseudo-t, 1H, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, H₉)

7,25 (pseudo-t, 1H, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, H₁₀)
 7,18 (pseudo-t, 1H, $^3J_{H-H} = 7,3$ Hz, H_{4B} ou 5B)
 7,14 (pseudo-t, 1H, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, H₁₁)
 7,04 (m, 4H, H_{4A}, H_{5A}, H_{6A} et H_{4B} ou 5B)
 6,97 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, H₁₂)
 6,38 (dd, 1H, $^3J_{H-H} = 6,8$ Hz, $^4J_{H-H} = 3,2$ Hz, H₁₄)
 5,94 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 5,3$ Hz, $^4J_{H-H} = 3,2$ Hz, H₁₆)

5,22 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 5,3$ Hz, H₁₇)
 3,58 (septd, 1H, $^2J_{H-P} = 10,8$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,3$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 2,91 (s, 6H, N(CH₃)₂)
 2,45 (septd, 1H, $^2J_{H-P} = 7,5$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,5$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 2,21 (septd, 1H, $^2J_{H-P} = 7,6$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,6$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 1,94 (dd, 3H, $^3J_{H-P} = 17,1$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,5$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 1,91 (dd, 3H, $^3J_{H-P} = 16,6$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,3$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 1,77 (dd, 3H, $^3J_{H-P} = 10,0$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,5$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 1,74 (dd, 3H, $^3J_{H-P} = 11,3$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,3$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 1,28 (m, 1H, P_BCH_{i-Pr})
 1,18 (dd, 3H, $^3J_{H-P} = 12,9$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 1,10 (dd, 3H, $^3J_{H-P} = 12,1$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,6$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 0,47 (dd, 6H, $^3J_{H-P} = 13,1$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,6$ Hz, P_ACH_{3i-Pr} et P_BCH_{3i-Pr})

RMN¹³C (125,8 MHz, 213 K CDCl₃) :

169,1 (d, $^2J_{C-P} = 35,9$ Hz, C_{1B})
 166,9 (d, $^2J_{C-P} = 40,8$ Hz, C_{1A})
 154,6 (s large, C₇)
 153,2 (s, C₁₅)
 150,0 (s, C₁₇)
 148,8 (s, C₁₃)
 141,0 (s, C₈)
 140,9 (d, $^1J_{C-P} = 47,7$ Hz, C_{2B})
 139,9 (d, $^1J_{C-P} = 48,2$ Hz, C_{2A})
 135,7 (s, C₁₂)
 132,2 (d, $^3J_{C-P} = 21,1$ Hz, C_{6A})

131,2 (d, $^3J_{C-P} = 20,7$ Hz, C_{6B})
 128,6 (s, C_{3A} et C_{3B})
 128,5 (s, C_{4A} ou 5A)
 128,0 (s, C₉)
 127,5 (d, $J_{C-P} = 2,3$ Hz, C_{4B} ou 5B)
 126,0 (s, C₁₁)
 125,4 (s, C₁₀)
 123,7 (d, $J_{C-P} = 6,2$ Hz, C_{4A} ou 5A)
 123,6 (d, $J_{C-P} = 6,5$ Hz, C_{4B} ou 5B)
 107,3 (s, C₁₆)
 106,0 (s, C₁₄)
 39,0 (s, N(CH₃)₂)
 29,7 (d, $^1J_{C-P} = 20,4$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 28,2 (d, $^1J_{C-P} = 28,4$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 27,7 (d, $^1J_{C-P} = 21,3$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 26,2 (d, $^2J_{C-P} = 5,0$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 26,1 (s, P_BCH_{3i-Pr})
 25,1 (d, $^1J_{C-P} = 18,6$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 21,7 (d, $^2J_{C-P} = 6,2$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 21,5 (d, $^2J_{C-P} = 6,8$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 21,3 (d, $^2J_{C-P} = 4,9$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 21,1 (d, $^2J_{C-P} = 7,3$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 18,8 (s, P_BCH_{3i-Pr})
 17,5 (s, P_ACH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (160,5 MHz, 293 K, CDCl₃) :

19,4

RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, CDCl₃) :

66,8 (dd, $^1J_{P-Rh} = 169,8$ Hz, $^2J_{P-P} = 31,0$ Hz)
 65,3 (dd, $^1J_{P-Rh} = 144,5$ Hz, $^2J_{P-P} = 31,0$ Hz)

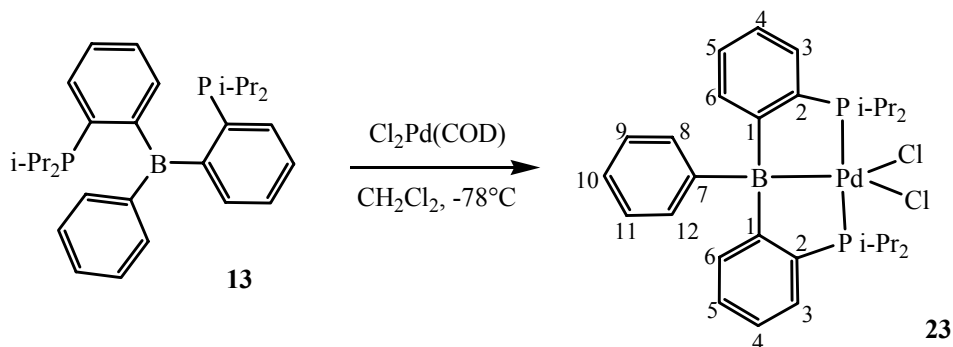
RMN¹⁰³Rh (15,9 MHz, 213 K, CDCl₃) :

($\Xi = 3,186447$ MHz) -7552,2

Tf = 137 °C

Complexe 23

Réaction :



Mode opératoire :

90 mg (0,32 mmol) de cyclooctadienedichloropalladium dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés à -78°C à 150 mg (0,32 mmol) du ligand **13** dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 . La solution est remontée à température ambiante sur 1h. Après évaporation du solvant, 5 ml de toluène sont ajoutés, et les résidus sont éliminés par filtration. Le complexe **23** est obtenu sous forme de cristaux jaunes par une lente diffusion de pentane dans une solution saturée de CH_2Cl_2 à température ambiante avec un rendement de 26 %.

Caractérisation :**RMN¹H (500,3 MHz, 298 K, CDCl_3) :**

8,49 (s large, 1H, H₈)
 7,83 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 6,7$ Hz, H_{6A})
 7,63 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 8,3$ Hz, H_{6B})
 7,49 (s large, 1H, H₉)
 7,45 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, H₁₀)
 7,44 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz, H_{5A})
 7,39 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz, H_{4B})
 7,38 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 10,3$ Hz, H_{4A})
 7,34 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, H_{5B})
 7,24 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, H_{3B})
 7,16 (s large, 1H, H₁₁)
 7,09 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, H_{3A})
 7,05 (s large, 1H, H₁₂);
 3,98 (septd, 1H, $^2J_{\text{H-P}} = 11,7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5,9$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 2,96 (septd, 1H, $^2J_{\text{H-P}} = 11,2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5,6$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 2,69 (septd, 1H, $^2J_{\text{H-P}} = 7,9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3,9$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 1,91 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 18,8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 1,85 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 19,0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 1,83 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 19,8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 1,74 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 12,8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 1,59 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 15,8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 1,44 (m, 1H, P_BCH_{i-Pr})
 1,24 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 14,1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 1,04 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 16,4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 0,54 (dd, 3H, $^3J_{\text{H-P}} = 13,7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})

RMN¹³C (125,8 MHz, 298 K, CDCl_3) :

157,3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 22,9$ Hz, C_{1A})
 155,9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 30,7$ Hz, C_{1B})
 144,9 (s, C₇)
 143,2 (s, C₈)
 138,3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 52,8$ Hz, C_{2B})
 137,8 (s, C₁₂)
 134,5 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 48,7$ Hz, C_{2A})
 133,2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 17,9$ Hz, C_{3B})
 132,2 (s, C₁₀)
 131,5 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 17,3$ Hz, C_{3A})
 131,3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4,0$ Hz, C_{6A})
 130,2 (s, C₄ ou 5A)
 129,5 (s, C₄ ou 5B)
 129,2 (s, C_{6B})
 128,5 (s large, C₉)
 127,7 (d, $J_{\text{C-P}} = 12,5$ Hz, C₄ ou 5B)
 126,7 (d, $J_{\text{C-P}} = 10,2$ Hz, C₄ ou 5A)
 125,8 (s large, C₁₁)
 31,3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 19,7$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 31,1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 25,3$ Hz, P_ACH_{i-Pr})
 30,6 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 28,8$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 25,5 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 16,6$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 24,7 (s large, P_ACH_{3i-Pr})
 24,6 (s large, P_BCH_{3i-Pr})
 22,4 (s large, P_ACH_{3i-Pr})
 21,7 (s large, P_BCH_{3i-Pr})
 21,5 (s large, P_BCH_{3i-Pr})
 21,3 (s large, P_ACH_{3i-Pr})
 21,1 (s, P_ACH_{3i-Pr})
 18,7 (s, P_BCH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (160,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :

47,0

RMN³¹P (202,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :

61,1 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 6,5$ Hz, P_A)
 56,0 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 6,5$ Hz, P_B)

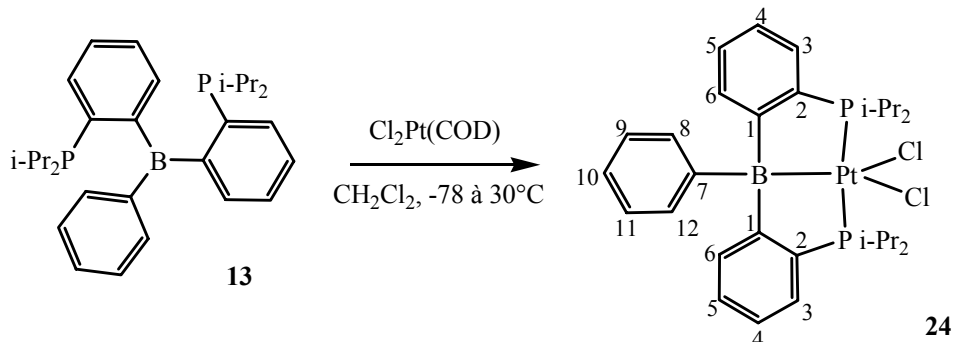
Tf = 156-158 °C

MS (DCI/NH₃) m/z = 670 [M + NH₄]⁺ (5),
653 [M + H]⁺ (6), 584 [M - 2Cl]⁺ (100), 494

[(M + NH₄) - Cl - Pd]⁺ (10)

Complexe 24

Réaction :



Mode opératoire :

150 mg (0,40 mmol) de cyclooctadienedichloroplatine dissous dans 5 ml de CH₂Cl₂ sont ajoutés à -78°C à 200 mg (0,42 mmol) du ligand **13** dissous dans 5 ml de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est remonté température ambiante, et agité 2h00 à 20°C. Le solvant est évaporé, puis le résidu est extrait avec du THF. Le filtrat est concentré et mis à cristalliser à -40°C. Le complexe **24** est obtenu sous forme de cristaux blanc avec un rendement de 57 %.

Caractérisation :

RMN¹H (500,3 MHz, 298 K, CDCl₃) :

8,38 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, H₈)
7,76 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 8,0 Hz, ³J_{H-P} = 8,0 Hz, H_{3A})
7,55 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz, ³J_{H-P} = 7,8 Hz, H_{3B})
7,38 (pseudo-t, 1H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, H₉)
7,33-7,20 (m, 6H, H₁₀, H_{4A}, H_{4B}, H_{5A}, H_{5B}, et H_{6B})
7,04 (m, 2H, H_{4A} ou 5A)
6,86 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6,7 Hz, H₁₂)
3,86 (m, 1H, P_BCH_{i-Pr})
3,12 (m, 1H, P_ACH_{i-Pr})
2,74 (m, 1H, P_ACH_{i-Pr})
1,84-1,80 (m, 6H, P_ACH_{3i-Pr})
1,77 (dd, 3H, ³J_{H-P} = Hz, ³J_{H-H} = Hz, P_BCH_{3i-Pr})
1,73 (dd, 3H, ³J_{H-P} = Hz, ³J_{H-H} = Hz, P_BCH_{3i-Pr})
1,68 (m, 1H, P_BCH_{i-Pr})
1,59 (dd, 3H, ³J_{H-P} = 15,9 Hz, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, P_ACH_{3i-Pr})
1,24 (dd, 3H, ³J_{H-P} = 14,4 Hz, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, P_BCH_{3i-Pr})

1,04 (dd, 3H, ³J_{H-P} = 16,7 Hz, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, P_ACH_{3i-Pr})
0,45 (dd, 3H, ³J_{H-P} = 15,1 Hz, ³J_{H-H} = 7,3 Hz, P_BCH_{3i-Pr})

RMN¹³C (125,8 MHz, 298 K CDCl₃) :

160,6 (d, ²J_{C-P} = 25,0 Hz, C_{1A})
160,0 (d, ²J_{C-P} = 25,3 Hz, C_{1B})
146,9 (s, C₇)
141,8 (s, C₈)
136,5 (d, ¹J_{C-P} = 62,8 Hz, C_{2B})
136,2 (s, C₁₂)
133,8 (d, ¹J_{C-P} = 56,2 Hz, C_{2A})
131,8 (d, ³J_{C-P} = 18,9 Hz, C_{6B})
131,7 (d, ³J_{C-P} = 18,4 Hz, C_{6A})
130,6 (d, ²J_{C-P} = 4,0 Hz, C_{3A})
130,3 (s, C₄ ou 5)
129,6 (s, C₁₀ et C₄ ou 5)
129,3 (d, ²J_{C-P} = 3,9 Hz, C_{3B})
128,0 (s, C₉)
126,5 (d, J_{C-P} = 8,4 Hz, C₄ ou 5)
126,2 (d, J_{C-P} = 7,5 Hz, C₄ ou 5)
125,6 (s, C₁₁)
30,4 (d, ¹J_{C-P} = 29,5 Hz, P_ACH_{i-Pr})
29,1 (d, ¹J_{C-P} = 32,7 Hz, P_ACH_{i-Pr})

28,7 (d, $^1J_{C-P} = 35,6$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 24,5 (d, $^1J_{C-P} = 23,6$ Hz, P_BCH_{i-Pr})
 24,0 (s, P_BCH_{3i-Pr})
 23,8 (d, $^2J_{C-P} = 3,2$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 22,1 (d, $^2J_{C-P} = 3,1$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 21,9 (d, $^2J_{C-P} = 5,2$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 20,9 (d, $^2J_{C-P} = 7,8$ Hz, P_BCH_{3i-Pr})
 20,8 (d, $^2J_{C-P} = 10,4$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 20,7 (d, $^2J_{C-P} = 2,0$ Hz, P_ACH_{3i-Pr})
 18,7 (s, P_BCH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (160,5 MHz, 298 K, CDCl₃) :

42,8

RMN³¹P (202,5 MHz, 298 K, CDCl₃) :

39,7 (dd, $^1J_{P-Pt} = 3323,3$ Hz, $^2J_{P-P} = 9,0$ Hz, P_A)

38,8 (dd, $^1J_{P-Pt} = 3081,3$ Hz, $^2J_{P-P} = 9,0$ Hz, P_B)

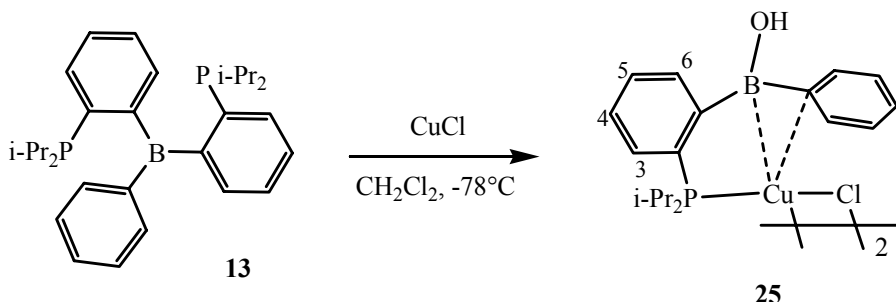
RMN¹⁹⁵Pt (107,6 MHz, 298 K, CDCl₃) :

-3957,4

Tf = 272 °C

Complexe 25

Réaction :



Mode opératoire :

200 mg (0,42 mmol) du ligand **13** dans 5 ml de CH₂Cl₂ sont ajoutés à 42 mg (0,42 mmol) de chlorure de cuivre à -78 °C. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante sur 1h00 et le solvant évaporé. Le résidu est extrait avec 3x7 ml d'Et₂O. Le filtrat est repris au CH₂Cl₂ et mis à cristalliser à -40 °C. Le complexe **25** est obtenu sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 51 %.

Caractérisation :

RMN¹H (300,1 MHz, 298 K, CDCl₃) :

7,70 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 7,7$ Hz, H_6 et H_3)

7,55 (m, 5H, H_{BPh})

7,41 (pseudo-t, 2H, $^3J_{H-H} = 7,7$ Hz, H_4 et H_5)

6,61 (s large, 1H, OH)

2,39 (septd, 2H, $^2J_{H-P} = 14,4$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, CH_{i-Pr})

1,21 (dd, 6H, $^3J_{H-P} = 17,6$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, CH_{3i-Pr})

1,09 (dd, 6H, $^3J_{H-P} = 15,1$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, CH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (96,3 MHz, 298 K, CDCl₃) :

47,2

RMN³¹P (121,5 MHz, 298 K, CDCl₃) :

22,4

Tf = 144-146 °C

Chapitre V

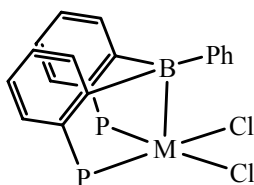
Chimie de coordination des ligands monophosphine- borane. Partie 2

I. MISE EN EVIDENCE D'UNE INTERACTION Au-B	106
I.1. Coordination d'un composé PB sur un précurseur de cuivre.....	106
I.2. Coordination de composés PB sur un précurseur d'or	107
II. ETUDE DE L'INTERACTION Au-B	109
II.1. Etude expérimentale.....	109
II.2. Comparaison structurale des trois complexes d'or.....	111
II.3. Etude théorique	112
II.3.1. Analyse des orbitales frontières.....	112
II.3.2. Analyse NBO.....	114
III. PERSPECTIVES EN CATALYSE	115
III.1. Catalyse avec des complexes d'or R_3PAuCl dans la littérature.....	115
III.2. Synthèse d'un complexe d'or avec un fragment PPh_2	116
IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	117

Dans le deuxième chapitre concernant la coordination des ligands monophosphine-borane, deux modes de coordination ont été décrits faisant intervenir soit une simple coordination $P \rightarrow M$, soit une double coordination $P \rightarrow M-Cl \rightarrow B$. A l'issue de ce travail, avec l'appui des calculs théoriques, nous nous sommes fixés comme objectif de mettre en évidence un troisième mode de coordination faisant apparaître une interaction intramoléculaire dative $M \rightarrow B$.

La première stratégie a été d'employer des ligands diphosphine-borane. La topologie de ce ligand ne permet pas au bore d'interagir avec un chlorure avec une plan carré autour du métal, et l'interaction directe métal acide de Lewis est alors observée.

Figure 1 : schéma du troisième mode de coordination avec un ligand tridenté



L'obtention des complexes décrits précédemment avec les ligands diphosphine-borane PBP et d'une interaction $Pt \rightarrow B$ isolé par A. Hill avec un ligand tridentate a permis de montrer que le ligand tétradentate « cage » utilisé n'était pas nécessaire à l'interaction.^[1, 2] Les complexes **22** à **24** et l'étude théorique ont de plus prouvé que l'interaction $M-B$ était stabilisante et impliquait un transfert électronique du métal vers l'acide de Lewis. Afin de montrer que la présence de deux bras bases de Lewis n'est nécessaire pas pour observer une interaction $M \rightarrow B$, l'objectif est donc maintenant de mettre en évidence pour la première fois cette interaction à l'aide d'un ligand bidentate tel que les composés ambiphiles monophosphine-borane PB.

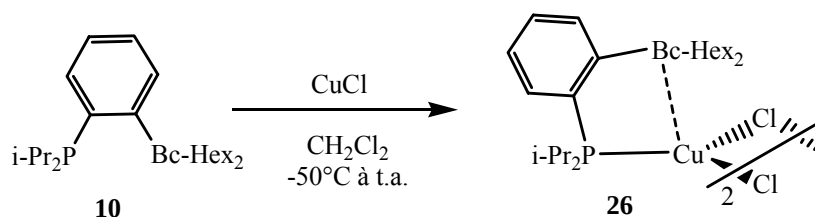
Pour atteindre cet objectif avec les composés ambiphiles monophosphine-borane, il semble important de ne pas avoir de co-ligand « à portée » de l'acide de Lewis. Nous nous sommes intéressés aux métaux du groupe 11, car ils présentent généralement des géométries linéaires ou trigonales plan^[3, 4], qui pourraient être moins favorables à une l'interaction $X-B$.

I. MISE EN EVIDENCE D'UNE INTERACTION Au-B

I.1. Coordination d'un composé PB sur un précurseur de cuivre

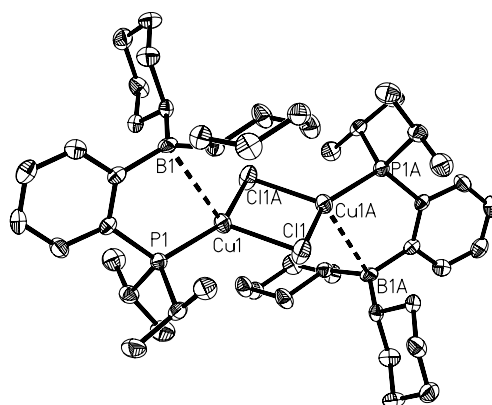
Nous avons fait réagir le ligand **10** dans le CH_2Cl_2 avec le chlorure de cuivre. Après cristallisation, le complexe **26** est obtenu sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 38 %. Le déplacement chimique de l'atome de phosphore [^{31}P : $\delta(\mathbf{26}) = 26,8$ ppm] indique la coordination de la phosphine et celui de l'atome de bore [^{11}B : $\delta(\mathbf{26}) = 82,5$ ppm] très proche du déplacement du ligand libre [^{11}B $\delta(\mathbf{10}) = 75,6$ ppm] est en faveur d'un mode de coordination dans lequel l'acide de Lewis reste tricoordonné.

Figure 2 : synthèse du complexe **26**



L'analyse structurale permet d'identifier un complexe de cuivre dimère adoptant une géométrie trigonale plan. Comme dans le complexe **21** de rhodium, le pont chlore est parfaitement plan [$\text{CuClCuCl} = 0,0^\circ$]. La phosphine du ligand est coordonnée au métal confirmant l'analyse en solution et l'acide de Lewis n'interagit pas avec le chlorure. Avec ce complexe l'interaction $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$ est donc défavorisée. L'explication pourrait être soit géométrique : l'atome de chlore est « trop loin » de l'acide de Lewis, soit électronique : le chlorure engagé dans le pont chlore n'est pas assez nucléophile pour interagir avec le borane. Quoiqu'il en soit, le borane s'approche du métal avec une distance B-Cu de 3,048(4) Å. Malgré un atome de bore parfaitement plan, la distance B-Cu inférieure à la somme des rayons de Van der Waals [$\Sigma_{\text{Rvdw}} = 3,44$ Å], semble indiquer un contact Cu-B. Notons que si la pyramidalisation de l'atome de bore est une donnée suffisante indiquant la présence d'une interaction, elle n'est pas nécessaire puisqu'il existe des exemples dans lesquels il y a interaction, mais où l'atome de bore ne se pyramidalise pas.^[5, 6]

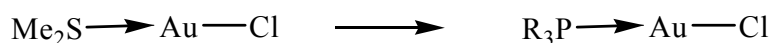
Figure 3 : structure du complexe 26



En se rappelant le renforcement de l'interaction $M \rightarrow B$ lors du passage du palladium au platine dans les complexes **23** et **24**, nous nous sommes orientés vers la coordination du même ligand sur un précurseur d'or.

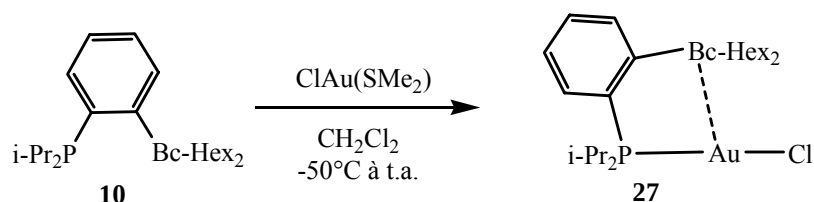
I.2. Coordination de composés PB sur un précurseur d'or

Le complexe $ClAu(SMe_2)$ est souvent employé comme précurseur de composés linéaires R_3PAuCl , les phosphines déplaçant en effet aisément le ligand thioéther à température ambiante en quelques minutes.^[4] L'obtention d'une géométrie linéaire devrait *a priori* éloigner suffisamment le chlorure pour empêcher toute interaction.

Figure 4 : formation du complexe R_3PAuCl 

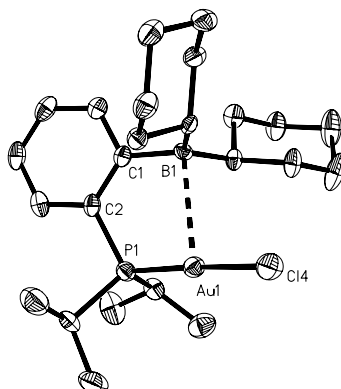
La réaction de ce précurseur métallique avec le ligand **10** dans le CH_2Cl_2 permet d'isoler le produit **27**, par cristallisation dans l' Et_2O , avec un rendement de 45 %. Les analyses en solution montrent que la phosphine se coordonne au métal [^{31}P : $\delta(27) = 56,1$ ppm] en déplaçant le diméthylthioéther, le spectre de masse faisant apparaître de plus un pic moléculaire correspondant au complexe attendu. Comme dans le complexe de cuivre, le déplacement chimique de l'atome de bore [^{11}B : $\delta(27) = 82,5$ ppm] varie très peu.

Figure 5 : synthèse du complexe 27



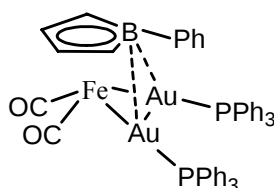
L'analyse par diffraction des rayons X confirme la formation d'un complexe d'or linéaire [$\text{PAuCl} = 176,94(5)^\circ$]. Les axes P-Au et C^1B sont légèrement divergents [$\text{AuPC}^1\text{B} = 20,40^\circ$]. Malgré cela, l'atome de bore se pyramidalise légèrement [$\Sigma\alpha\text{B} = 358,6(12)^\circ$] et la distance Au-B de $2,903(5) \text{ \AA}$ bien inférieure à la somme des rayons de Van der Waals [$3,66 \text{ \AA}$] est en faveur d'une interaction Au-B . L'analyse de l'environnement de ce complexe au sein du réseau cristallin, ne met pas en évidence de contact Au-Au , la distance la plus courte étant de plus de $5 \text{ \AA}$.

Figure 6 : structure du complexe 27



P. Braunstein a décrit en 1998 un complexe de borole hétérométallique de fer et d'or.^[5] Dans ce complexe, la position adoptée par le borole est stériquement défavorable. En effet, le phényle lié à l'atome de bore se place « du côté » des fragments PPh_3 . La cause de cette conformation pourrait être les interactions Au-B caractérisées par des distances égales à $3,06(1) \text{ \AA}$ et $3,30(1) \text{ \AA}$. Notons que ces distances sont relativement longues et que l'acide de Lewis reste plan [$\Sigma\alpha\text{B} = 359,7(24)^\circ$].

Figure 7 : complexe hétérométallique de fer et d'or



L'or occupe une place à part dans les métaux de transition.^[7] En effet, ses orbitales très diffuses permettent des contacts Au-Au à plus de 3 Å, impliquant des forces de dispersion. Ainsi, même si cette structure suggère un contact Au-B, les différentes contributions impliquées dans cette interaction reste à déterminer. L'implication d'un acide de Lewis peut permettre de penser à une contribution de type donneur-accepteur mise en évidence précédemment. Afin d'approfondir la question, des études expérimentale et théorique ont été réalisées.

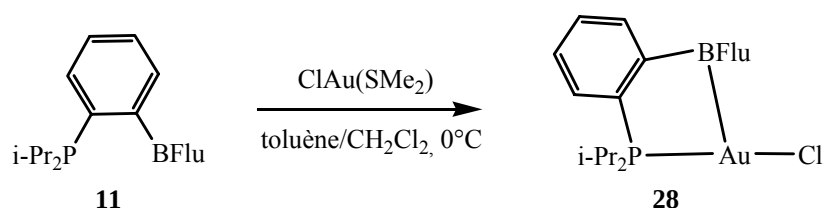
II. ETUDE DE L'INTERACTION Au-B

II.1. Etude expérimentale

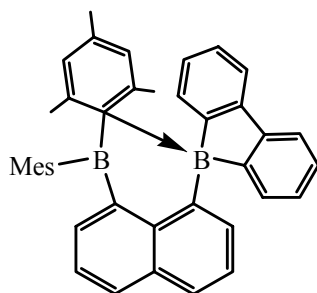
Nous avons fait réagir le ligand **11** sur le même précurseur métallique afin d'observer d'éventuels changements de géométrie avec un fragment borafluorène plus acide de Lewis.

Le ligand **11** étant peu stable en température et dans le temps, nous avons réalisé sa synthèse sans l'isoler et enchaîné la coordination avec un équivalent du complexe ClAu(SMe)₂ directement dans le CH₂Cl₂ à 0°C. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante sur 15 minutes et après deux cristallisations successives, le produit **28** est isolé sous la forme de monocristaux incolores avec un rendement de 28 %.

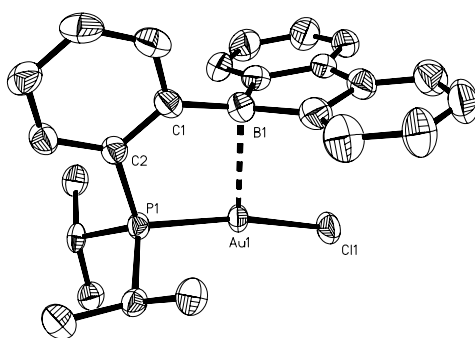
Figure 8 : synthèse du complexe **28**



L'analyse en solution par RMN ³¹P [$\delta(\mathbf{28}) = 66,1$ ppm] et ¹H indique le déplacement du diméthylthioéther par la phosphine du ligand **11**. Peu de données bibliographiques permettent de conclure quant au rôle joué par l'acide de Lewis. Le déplacement chimique de l'atome de bore [¹¹B : $\delta(\mathbf{28}) = 55,2$ ppm] est toutefois en faveur d'une variation de géométrie de l'acide de Lewis. En effet, le signal est déplacé d'environ 10 ppm à champ fort par rapport au composé PhBFlu^[8] [¹¹B : $\delta = 64,5$ ppm] et se trouve dans la même zone qu'un complexe π /borafluorène [¹¹B $\delta = 57$ ppm] représenté ci-dessous.^[9]

Figure 9 : complexe π -borafluorène

Afin de comprendre le positionnement exact de l'acide de Lewis, une étude par diffraction des rayons X a été menée. Cette étude confirme la formation d'un complexe d'or linéaire $R_3P-Au-Cl$ [$\angle PAuCl = 170.18(6)^\circ$]. Les axes $Au-P$ et C^1-B sont colinéaires [$\angle AuPC^1B = 1,12^\circ$], l'atome de bore se pyramidalise [$\angle \Sigma \alpha B = 355,8(19)^\circ$] et la distance $Au-B$ est significativement raccourcie par rapport au complexe **27** [$d(Au-B) = 2,663(8) \text{ \AA}$].

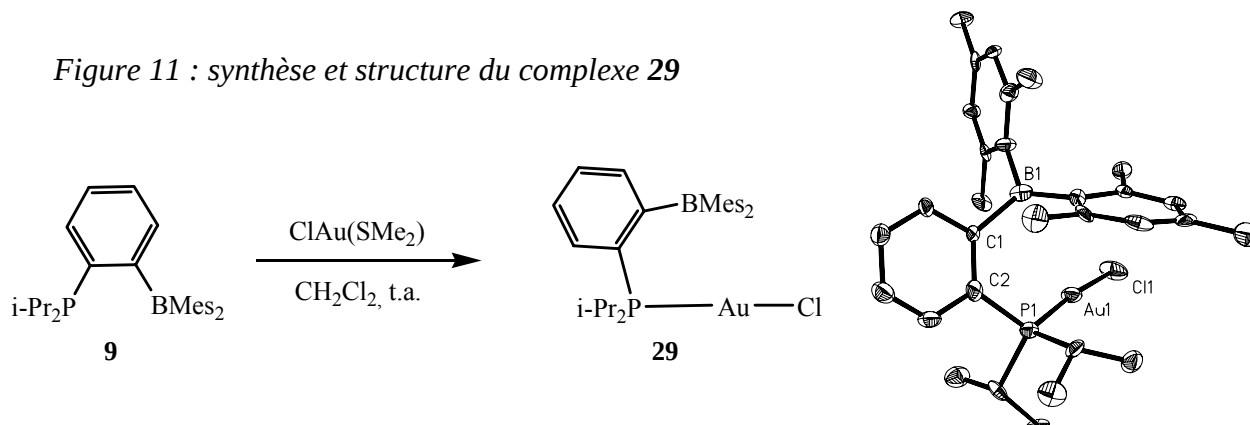
Figure 10 : structure du complexe **28**

Le rapprochement de ce borane plus acide de Lewis suggère donc un transfert électronique du métal vers l'acide de Lewis. Dans l'ensemble des complexes décrits dans la littérature, les interactions $M \rightarrow B$ ont été généralement obtenues avec des ligands tétradentate sur des complexes à 18 électrons,^[10] à l'exception d'une interaction à partir d'un ligand tridentate,^[2] et d'un complexe à 16 électrons.^[11] Le complexe **28** permet pour la première fois de caractériser une interaction $Au-B$ avec un ligand bidentate au sein d'un complexe métallique à 14 électrons.

Afin d'observer le positionnement du ligand en l'absence d'interaction, nous avons utilisé le composé **9** comportant des groupements mésityles encombrant sur l'atome de bore. La réaction de ce ligand sur le complexe $ClAu(SMe_2)$ dans le CH_2Cl_2 à température ambiante, permet, après cristallisation dans l' Et_2O , d'isoler le complexe **29** avec un rendement de 55 %. Comme nous pouvions l'envisager, les analyses en solution montre une phosphine coordonnée [$^{31}P \delta(\mathbf{29}) = 55,3 \text{ ppm}$] et un borane peu ou pas impliqué [$^{11}B \delta(\mathbf{29}) = 80,4 \text{ ppm}$ $\delta(\mathbf{9}) = 75,0 \text{ ppm}$]. L'analyse

par diffraction des rayons X confirme la coordination de la phosphine et le rôle « spectateur » de l'atome de bore [$\Sigma\alpha B = 359,2(22)^\circ$, $d(\text{Au-B}) = 3,581(13) \text{ \AA}$].

Figure 11 : synthèse et structure du complexe **29**



Dans ce complexe **29**, nous pouvons noter la position de l'acide de Lewis vers le métal malgré l'absence d'interaction métal-acide de Lewis. Nous avons alors voulu étudier plus en détail les variations structurales concernant l'espaceur permettant d'expliquer les différentes positions adoptées par l'atome de bore.

II.2. Comparaison structurale des trois complexes d'or

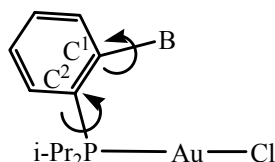
Nous avons obtenu trois complexes d'or qui ne se différencient que par la nature électronique et stérique de l'acide de Lewis porté par le ligand ambiphile. Il en résulte une variation de distances Au-B. Nous nous sommes attachés à comparer les paramètres structuraux – angles et longueurs de liaison – permettant de rendre compte de ces différences de positionnement dans les complexes **27**, **28** et **29**. Les longueurs de liaison Au-P, P-C², C²-C¹, C¹-B varient peu. Les distances P-C² et C¹-B diminuent avec l'augmentation de la force de l'interaction.

Figure 12 : longueurs de liaisons dans les complexes **27**, **28**, **29**

Complexes	29 (BMes ₂)	27 (Bc-Hex ₂)	28 (BFlu)
Au-B (Å)	3,581(13)	2.9027(52)	2.663(8)
Au-P (Å)	2,228(3)	2,2422(13)	2,2415(15)
P-C ² (Å)	1,832(12)	1,822(5)	1,811(6)
C ² -C ¹ (Å)	1,406(14)	1,405(7)	1,392(8)
C ¹ -B (Å)	1,602(17)	1,596(7)	1,574(10)

La variation des angles serait alors le facteur prédominant. Ainsi l'espaceur a deux manières de déplacer l'acide de Lewis par rapport au métal. (a) Les angles PC^2C^1 et C^2C^1B peuvent se contracter pour approcher l'atome de bore et (b) la torsion de l'espaceur représenté par l'angle dièdre $AuPC^1B$ peut l'éloigner.

Figure 13 : positionnement des composés ambiphiles dans les complexes d'or



Dans le tableau ci-dessous sont reportées les données structurales que nous venons de présenter. Pour expliquer le rapprochement significatif de l'acide de Lewis entre les complexes **29** et **27**, les deux facteurs angulaires entrent en jeu. L'espaceur se contracte au travers des angles PC^2C^1 et C^2C^1B et la déviation du bras acide par rapport au métal $AuPC^1B$ diminue. En revanche l'écart entre les complexes **27** et **28** provient principalement de la diminution de l'angle $AuPC^1B$.

Figure 14 : tableau récapitulatif des principales données structurales des complexes **27**, **28**, **29**

Complexes	29 (BMes ₂)	27 (Bc-Hex ₂)	28 (BFlu)
d(Au-B)	3,581(13) Å	2,903(5) Å	2,663(8) Å
PAuB	68,84°	75,62°	79,24°
PC^2C^1	123,5(9)°	117,9(4)°	116,5(5)°
C^2C^1B	129,1(10)°	125,1(4)°	125,2(6)°
$AuPC^1B$	37,80°	20,40°	1,12°

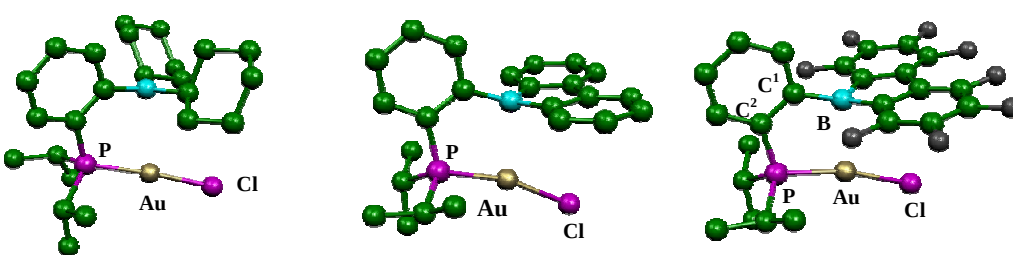
II.3. Etude théorique

II.3.1. Analyse des orbitales frontières

La première étape a été d'effectuer une optimisation de géométrie sur les composés réels **27** et **28**. Les paramètres géométriques calculés au niveau BP86/[LanL2DZ(Au), 6-31G*(C, P, B, Cl, H)] présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux. Les valeurs les plus significatives sont reportées dans le tableau ci-dessous et les formes calculées sont notées **27*** et **28***. Notons que le rapprochement de l'atome de bore avec l'acidité de Lewis observé

expérimentalement est comparable dans l'étude théorique [$27-28 = 0,24 \text{ \AA}$ vs $27^*-28^* = 0,33 \text{ \AA}$]. Dans ces deux complexes les facteurs géométriques et stériques varient. Pour pouvoir attribuer une variation de géométrie au seul facteur électronique, nous avons alors effectué une nouvelle étude à partir des données du complexe **28**, sur un complexe **28F*** équivalent présentant un fragment borafluorène perfluoré. En effet dans ce cas, le borane est plus acide de Lewis,^[12] mais l'encombrement stérique est comparable.

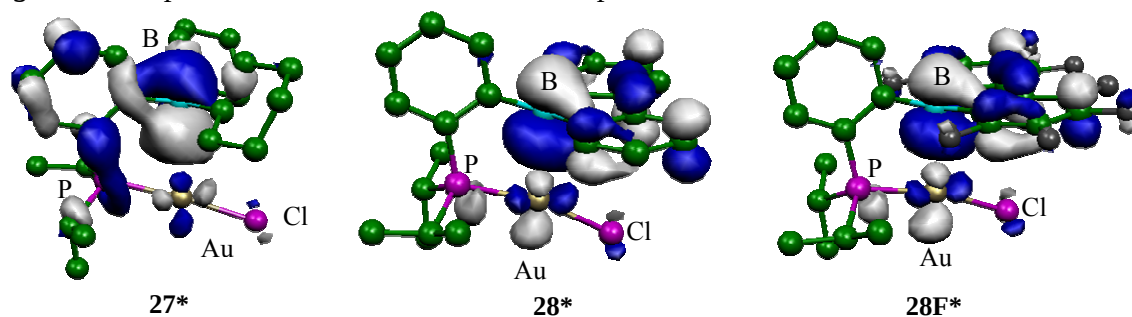
Figure 15 : comparaison données théoriques/données expérimentales



Complexes	27*	27	28*	28	28F*
AuCl(Å)	2,352	2,307(1)	2,357	2,302(2)	2,359
AuB(Å)	2,995	2,903(5)	2,631	2,663(8)	2,560
AuP(Å)	2,289	2,242(1)	2,295	2,242(2)	2,303
PC ² (Å)	1,841	1,822(5)	1,827	1,811(6)	1,828
BC ¹ (Å)	1,601	1,596(7)	1,589	1,574(10)	1,590
ClAuP(°)	175,37	176,94(5)	165,26	170,18(6)	167,21
$\Sigma B\alpha$ (°)	358,5	358,6(12)	353,8	355,8(19)	352,3
AuPC ¹ B(°)	18,01	20,40	0,9	4,32	1,8

Dans le diagramme orbitalaire, l'interaction Au-B est observable sur les orbitales BV montrant une forte contribution de l'orbitale 2p de l'atome de bore, associée à une légère contrepartie antiliante de l'orbitale 5d du métal. Qualitativement, cette contribution antiliante semble augmenter avec l'acidité du fragment boré.

Figure 16 : représentation orbitaire de la BV pour 27*, 28* et 28F*

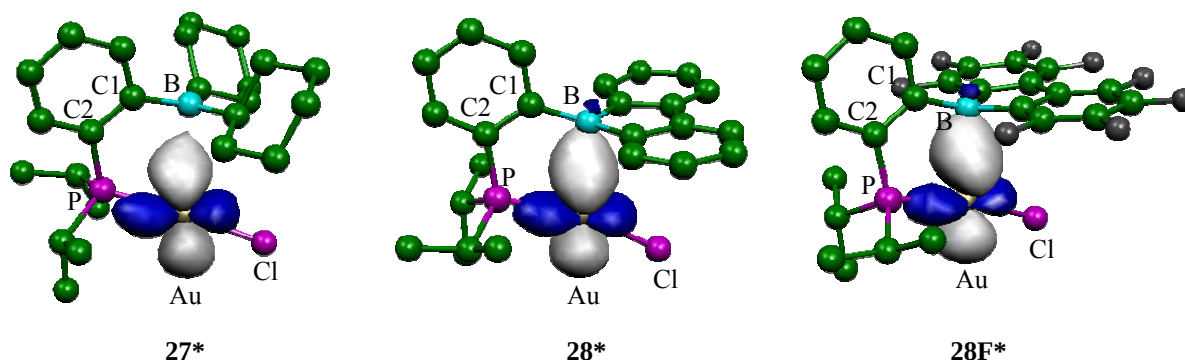


Afin d'approfondir l'examen de la nature de l'interaction, des calculs NBO (Natural Bond Orbital) ont été effectués.

II.3.2. Analyse NBO

L'analyse perturbative au second ordre nous a permis d'évaluer la contribution de type donneur-accepteur dans l'interaction Au-B. Une orbitale NLMO a été mise en évidence dans les complexes **27***, **28*** et **28F***, rendant compte de l'interaction Au→B. Elle est principalement composée de l'orbitale occupée 5d de l'atome d'or et de l'orbitale 2p vacante de l'atome bore.

Figure 17 : orbitale NLMO pour les complexes **27***, **28*** et **28F***



Dans le tableau ci-dessous, on peut remarquer que l'énergie de l'interaction stabilisante Au→B, l'implication de l'orbitale 2p dans l'orbitale NLMO, et l'hybridation de l'atome de bore augmentent avec l'acidité du borane.

Figure 18 : tableau des valeurs décrivant l'orbitale NLMO Au-B

	5d (Au) → p ^π (B)	NLMO Au→B		accepteur NBO p ^π B	
	Interaction stabilisante (kcal/mol)	% 5d (Au)	% p _z (B)	%s (B)	%p (B)
Complexe 27*	4.6	96.2	2.5	4.8	95.1
Complexe 28*	12.8	92.2	6.2	7.2	92.7
Complexe 28F*	16.8	90.0	7.5	8.4	91.5

La bonne adéquation entre les observations expérimentales et théoriques sont en faveur d'une contribution de type donneur-accepteur Au→B. L'ensemble des résultats expérimentaux montre un transfert électronique d'une orbitale occupée du métal dans la lacune électronique de

l'acide de Lewis. Afin d'essayer de quantifier ce transfert de densité électronique de l'or vers le bore, nous avons analysé les charges naturelles (NPA : Natural Population Analysis) des trois complexes **27***, **28***, et **28F*** mais aussi celles d'un complexe équivalent sans fragment boré (*i*-Pr₂PPh)AuCl. Cette dernière structure permet d'évaluer les charges en l'absence du site acide de Lewis. L'introduction du site acide de Lewis provoque une augmentation de la charge positive présente sur le métal, accompagnée par la diminution de charge sur les fragments borés BR₂. Notons qu'une faible variation de la charge intervient sur l'or entre **28*** et **28F***. Il semble que la perte de densité puisse être compensée par les substituants adjacents notamment par le fragment phosphoré.

Figure 19 : tableau des valeurs des charges NPA

	(<i>i</i> -Pr ₂ PPh)AuCl	27*	28*	28F*
Au	0,25	0,31	0,41	0,42
BR ₂		0,29	0,14	0,08
P(<i>i</i> -Pr) ₂	0,58	0,59	0,61	0,64
Cl	-0,58	-0,58	-0,57	-0,58

Grâce à ces études expérimentales et théoriques, nous avons donc pu mettre en évidence une interaction Au→B dans un complexe à 14 électrons avec un ligand bidentate. L'objectif à présent est de pouvoir évaluer l'influence de cette interaction sur la réactivité du centre métallique.

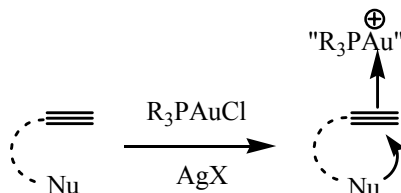
III. PERSPECTIVES EN CATALYSE

III.1. Catalyse avec des complexes d'or R₃PAuCl dans la littérature

Depuis 2003, on assiste à une très forte augmentation de l'utilisation de complexes d'or en catalyse.^[13-15] Le couple Ar₃PAuCl/activateur est très souvent employé, notamment pour réaliser des réactions cyclisantes de composés insaturés.^[16-18] Dans ces réactions, la première étape concerne l'activation d'une fonction alcyne à l'aide d'un complexe d'or. Pour permettre cette étape, l'atome de chlore est arraché avec un sel d'argent dans de nombreux cas, ce qui

génère un métal « cationique » sur lequel peut se coordonner l'alcyne. L'alcyne ainsi activée peut subir l'attaque inter ou intramoléculaire d'un nucléophile.

Figure 20 : activation d'alcyne

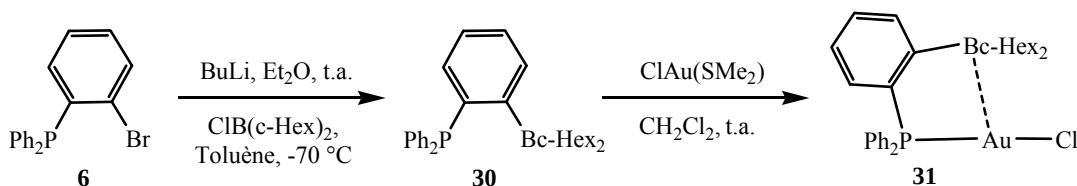


Il semble nécessaire d'avoir un métal déficient en électrons. Nous avons montré que la présence de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$ appauvrit le métal, ce type de réaction pourrait donc nous permettre d'évaluer l'influence de l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$. Nous avons décidé de réaliser la synthèse d'un complexe d'or avec un fragment phosphoré PPh_2 afin de pouvoir comparer nos résultats avec les nombreuses études réalisées utilisant Ph_3PAuCl /activateur comme catalyseur.

III.2. Synthèse d'un complexe d'or avec un fragment PPh_2

La lithiation du précurseur **6**, suivie du piégeage électrophile par le dicyclohexylchloroborane permet d'isoler le composé **30** avec un rendement de 83 %. La coordination à température ambiante dans le CH_2Cl_2 du composé formé sur le précurseur d'or déjà utilisé conduit après extraction à l'éther et cristallisation au complexe **31** avec un rendement de 90 %.

Figure 21 : synthèse du complexe **31**



L'étude cristallographique montre une géométrie très semblable au complexe **27**. La qualité du cristal ne permet pas de terminer l'affinement structural, mais la distance $\text{Au}-\text{B}$ semble très proche de celle observée dans le complexe **27**. Il semble donc que l'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$ ne soit pas influencée par la présence d'une phosphine moins basique en position cis. Notons l'analogie d'observation avec la faible influence des co-ligand Cl et DMAP dans les complexes de diphosphine-borane **21** et **22** sur l'interaction $\text{Rh} \rightarrow \text{B}$.

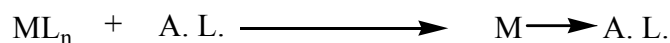
La synthèse de ce composé laisse penser que l'obtention des complexes avec les deux autres fragments borés est possible. Nous essaierons de mettre alors en évidence le rôle de l'acidité du borane sur la réactivité du centre métallique.

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les études expérimentales et théoriques nous ont donc permis de décrire une interaction Au-B originale, dans un complexe à 14 électrons avec un ligand bidentate. Avec des complexes présentant trois acides de Lewis différents, l'objectif premier serait donc de montrer l'influence de cette interaction sur la réactivité des complexes.

En ce qui concerne l'aspect coordination, depuis les ligands cages tétradentes utilisés au départ par A. Hill pour mettre en évidence l'interaction $M \rightarrow B$,^[10] nous sommes arrivés à des ligands bidentes présentant le même type d'interaction. La dernière étape dès lors serait d'arriver à l'objectif de 1963 de D. J. Shriver et d'isoler une interaction entre un métal et un acide de Lewis libre.^[19, 20]

Figure 22 : coordination d'un acide de Lewis « seul »



Pour ce type de réaction, il est ainsi possible de penser à la coordination de BPh_3 ou BF_3 sur un complexe du type $Pt(nbe)_3$.

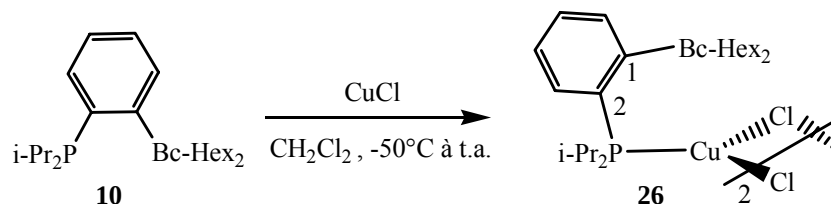
Références

- [1] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611.
- [2] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062.
- [3] G. A. Bowmaker, S. E. Boyd, J. V. Hanna, R. D. Hart, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2722.
- [4] N. Mezailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133.
- [5] P. Braunstein, G. E. Herberich, M. Neuschuetz, M. U. Schmidt, U. Englert, P. Lecante, A. Mosset, *Organometallics* **1998**, *17*, 2177.
- [6] T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1059.
- [7] P. Pyykko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- [8] P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266.
- [9] J. D. Hoefelmeyer, S. Sole, F. P. Gabbai, *Dalton Trans.* **2004**, 1254.
- [10] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Ang. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759.
- [11] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626.
- [12] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911.
- [13] G. Dyker, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237.
- [14] A. Hoffmann-Roeder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 387.
- [15] A. S. K. Hashmi, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990.
- [16] C. Bruneau, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2328.
- [17] J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4526.
- [18] C. Nieto-Oberhuber, S. Lopez, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178.
- [19] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509.
- [20] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301.

Partie expérimentale

Complexe 26

Réaction :



Mode opératoire :

250 mg du ligand **10** (0,68 mmol) sont ajoutés à -50°C sur 67 mg (0,68 mmol) de chlorure de cuivre en suspension dans 5 ml de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est remonté sur une heure à température ambiante et le solvant évaporé. Le résidu est lavé avec 2x4 ml de pentane, et repris au CH_2Cl_2 . La cristallisation d'une solution concentrée de CH_2Cl_2 à -40°C permet de récupérer le produit **26** sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 38 %.

Caractérisation :

RMN¹H (500,3 MHz, 293 K, CDCl_3) :

7,43 (m, 1H, H_{Ph})
 7,42 (m, 1H, H_{Ph})
 7,30 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, H_{Ph})
 6,98 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, H_{Ph})
 2,38 (septd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 9,5$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
 2,18 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,3$ Hz, H_{Cy})
 1,97 (pseudo-td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,1$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2,5$ Hz, H_{Cy})
 1,85 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 13,0$ Hz, H_{Cy})
 1,80 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,8$ Hz, H_{Cy})
 1,68 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,6$ Hz, H_{Cy})
 1,63 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,8$ Hz, H_{Cy})
 1,37 (m, 2H, H_{Cy})
 1,31 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 1,23 (m, 6H, H_{Cy})
 1,14 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 15,8$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 1,00 (pseudo-quatd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 15,9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 3,2$ Hz, H_{Cy})

RMN¹³C (125,8 MHz, 293 K CDCl_3) :

157,5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 29,9$ Hz, C_1)
 131,1 (d, $J_{\text{C-P}} = 1,4$ Hz, C_{Ph})
 129,3 (d, $J_{\text{C-P}} = 2,2$ Hz, C_{Ph})
 126,8 (d, $J_{\text{C-P}} = 40,5$ Hz, C_2)
 126,6 (d, $J_{\text{C-P}} = 18,1$ Hz, C_{Ph})
 126,0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 6,3$ Hz, C_{Ph})
 39,5 (s, CH_{Cy})
 30,3 (s, C_{Cy})
 28,0 (s, C_{Cy})
 27,9 (s, C_{Cy})
 27,5 (s, C_{Cy})
 26,8 (s, C_{Cy})
 25,9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 24,9$ Hz, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)
 20,0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 6,3$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)
 20,0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2,8$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$)

RMN¹¹B (160,5 MHz, 293 K, CDCl_3) :

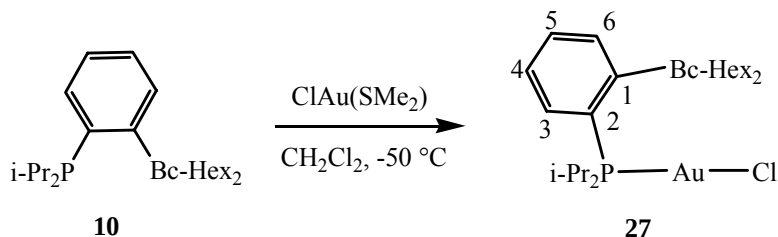
82,5

RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, CDCl_3) :

26,8

Tf = 124-126 °C

Complexe 27

Réaction :**Mode opératoire :**

119 mg (0,32 mmol) du composé **10** en solution dans 5 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés à -50°C à 95 mg (0,32 mmol) de chlorodiméthylthioéther d'or en suspension dans 5 ml de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est remonté sur une heure à température ambiante. La solution est agitée à cette température pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le précipité obtenu repris puis filtré à l'éther (3x5 ml). La recristallisation d'une solution concentrée d'éther à -40°C , permet d'obtenir le composé **27** sous la forme de monocristaux incolore avec un rendement de 45 %.

Caractérisation :**RMN¹H (500,3 MHz, 298 K, CDCl_3) :**

7,47 (pseudo-tdd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,2$ Hz, $^5J_{\text{H-P}} = 2,6$ Hz, H_5)
 7,39 (pseudo-t large, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7,6$ Hz, H_3)
 7,32 (pseudo-tdd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,2$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2,6$ Hz, H_4)
 7,05 (dd large, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2,6$ Hz, H_6)
 2,53 (septd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 9,6$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
 2,13 (m, 2H, H_{Cy})
 1,91 (m, 4H, H_{Cy})
 1,76 (m, 2H, H_{Cy})
 1,66 (m, 4H, H_{Cy})
 1,34 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 17,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,29 (m, 2H, H_{Cy})
 1,28 (m, 2H, H_{Cy})
 1,25 (m, 2H, H_{Cy})
 1,16 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 17,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 1,15 (m, 2H, H_{Cy})
 1,06 (m, 2H, H_{Cy})

RMN¹³C (125,8 MHz, 298 K CDCl_3) :

158,4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 26,4$ Hz, C_1)
 130,9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5,0$ Hz, C_3)
 130,0 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 2,5$ Hz, C_5)
 127,0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 17,6$ Hz, C_6)
 126,9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 56,6$ Hz, C_2)
 126,1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 8,8$ Hz, C_4)
 39,5 (s, C_{Cy})
 30,7 (s, C_{Cy})
 29,0 (s, C_{Cy})
 28,3 (s, C_{Cy})
 27,8 (s, C_{Cy})
 27,4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 35,2$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
 27,0 (s, C_{Cy})
 19,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
 19,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

RMN¹¹B (160,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :

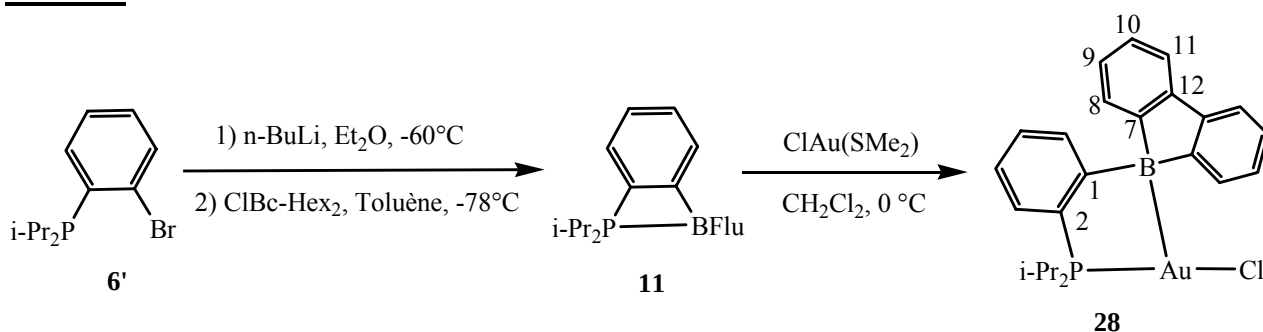
80,1

RMN³¹P (202,5 MHz, 298 K, CDCl_3) :

56,1

Tf = 135-137 °C**MS** (DCI/ NH_3) m/z = 620 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$

Complexe 28

Réaction :**Mode opératoire :**

144 μL de n-N-butyllithium (1,6 M dans l'hexane, 0,66 mmol) sont ajoutés à -40°C à 180 mg du ligand **6'** (0,66 mmol) en solution dans 4 ml d' Et_2O . Après 30 min. d'agitation à cette température, un précipité blanc apparaît. Le surnageant est éliminé par filtration, et le précipité dissous dans 2 ml de toluène. 13,2 ml d'une solution de chloroborafluorène (0,5 M dans le toluène, 0,66 mmol) est alors ajouté à -78°C goutte à goutte. Le milieu réactionnel est ramené à 0°C en 20 min. puis filtré sur une solution de 140 mg (0,48 mmol) chlorodiméthylthioéther d'or. La solution est agitée à température ambiante pendant 1h, puis le solvant évaporé. Le résidu est repris avec 3x5 ml d' Et_2O , puis filtré. La cristallisation d'une solution concentrée d' Et_2O à -40°C permet d'obtenir le produit **28** sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 28 %.

Caractérisation :**RMN¹H (500,3 MHz, 293 K, CDCl₃) :**

7,54 (m, 1H, H_{Ph})
 7,51 (m, 1H, H_{Ph})
 7,49 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$, H_{9 ou 12})
 7,48 (m, 1H, H_{Ph})
 7,34 (pseudo-td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1,1 \text{ Hz}$, H_{10 ou 11})
 7,29 (m, 1H, H_{Ph})
 7,17 (d large, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$, H_{9 ou 12})
 7,03 (pseudo -td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1,1 \text{ Hz}$ H_{10 ou 11});
 2,61 (septd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H-P}} = 8,9 \text{ Hz}$, CH_{i-Pr})
 1,32 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-P}} = 18,6 \text{ Hz}$, CH_{3i-Pr})
 1,26 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-P}} = 17,2 \text{ Hz}$, CH_{3i-Pr})

RMN¹³C (125,8 MHz, 293 K CDCl₃) :

153,9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 25,2 \text{ Hz}$, C₁)
 153,4 (s, C₈)

145,3 (s large, C₇)
 134,3 (s, C_{9 ou 12})
 134,0 (s, C_{10 ou 11})
 131,5 (d, $J_{\text{C-P}} = 2,5 \text{ Hz}$, C_{Ph})
 130,5 (d, $J_{\text{C-P}} = 4,8 \text{ Hz}$, C_{Ph})
 128,8 (d, $J_{\text{C-P}} = 19,2 \text{ Hz}$, C_{Ph})
 128,8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 59,1 \text{ Hz}$, C₂)
 127,8 (s, C_{11 ou 10} et C_{12 ou 9})
 127,7 (d, $J_{\text{C-P}} = 8,2 \text{ Hz}$, C_{Ph})
 26,8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 33,7 \text{ Hz}$, CH_{i-Pr})
 19,6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3,6 \text{ Hz}$, CH_{3i-Pr})
 18,8 (s, CH_{3i-Pr})

RMN¹¹B (160,5 MHz, 293 K, CDCl₃) :

55,2

RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, CDCl₃) :

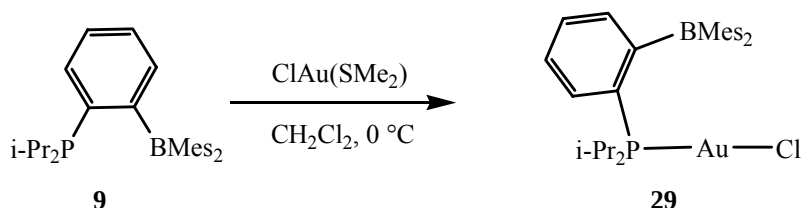
66,1

Tf = 133-134 °C

MS (DCI/NH₃) $m/z = 606$ [M + NH₄]⁺

Complexe 29

Réaction :



Mode opératoire :

122 mg (0,27 mmol) du composé **9** en solution dans 5 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés à température ambiante à 81 mg (0,27 mmol) de chlorodiméthylthioéther d'or en suspension dans 5 ml de CH_2Cl_2 . La solution est agitée à cette température pendant 1h. Le solvant est évaporé et le précipité obtenu repris puis filtré à l'éther (3x5 ml). La recristallisation d'une solution concentrée d'éther à -40°C permet d'obtenir le composé **29** sous la forme de monocristaux incolore avec un rendement de 55 %.

Caractérisation :

RMN¹H (500,3 MHz, 293 K, CDCl_3) :

7,58 (pseudo-t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8\text{ Hz}$, H_{Ph})
 7,50 (pseudo-td, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 2,1\text{ Hz}$, H_{Ph})
 7,44 (m, 2H, H_{Ph})
 6,84 (s large, 4H, H_{Mes})
 2,40 (s large, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
 2,30 (s, 18H, CH_3_{Mes})

1,25 (m, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,00 (dd, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-P}} = 18,8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

RMN¹¹B (160,5 MHz, 293 K, CDCl_3) :

80,4

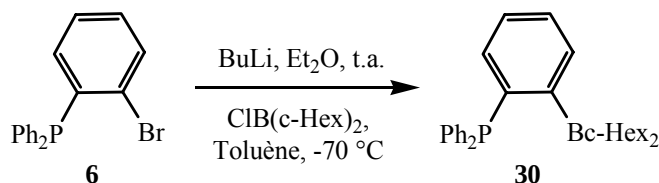
RMN³¹P (202,5 MHz, 293 K, CDCl_3) :

54,3

Tf = $136\text{--}138\text{ }^\circ\text{C}$

1-dicyclohexylbora-2-diphénylphosphinobenzène (30)

Réaction :



Mode opératoire :

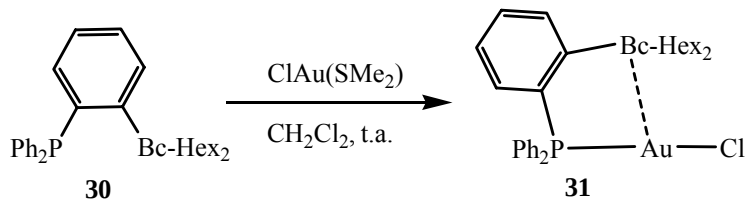
A une solution de 308 mg (0,90 mmol) de **6** dans 6 ml d' Et_2O sont ajoutés 0,56 ml (0,90 mmol) de n-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) à température ambiante. Après 10 min. d'agitation, un précipité blanc apparaît. Le surnageant est éliminé par filtration et le précipité est dissous dans 5 ml de toluène. 0,9 ml (0,90 mmol) de chlorodicyclohexylborane (1 M dans l'hexane) sont alors additionnés à -78°C . Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans Et_2O et filtré. Le produit **30** est isolé sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 77 %.

Caractérisation :**RMN¹¹B (96,3 MHz, 298 K, CDCl₃) :**

63,7

RMN³¹P (121,5 MHz, 298 K, CDCl₃) :

-7,3

MS (I.E.) *m/z* = 438 [M]⁺(1), 355 [M - Cy]⁺(50), 273 [M - 2Cy]⁺(100)**Complexe 31****Réaction :****Mode opératoire :**

439 mg (0,22 mmol) du composé **30** en solution dans 1 ml de CH₂Cl₂ sont ajoutés à température ambiante à 75 mg (0,25 mmol) de chlorodiméthylthioéther d'or en suspension dans 5 ml de CH₂Cl₂. La solution est agitée à cette température pendant 1h. Le solvant est évaporé et le précipité obtenu repris puis filtré à l'éther (3x5 ml). La recristallisation d'une solution concentrée d'éther à -40°C, permet d'obtenir le composé **29** sous la forme de monocristaux incolore avec un rendement de 83 %.

Caractérisation :**RMN¹H (500,3 MHz, 298 K, CDCl₃) :**7,55-7,45 (m, 11H, H_{Ph} et H₅)7,29 (pseudo-tdd, 1H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,0 Hz, ⁴J_{H-P} = 2,7 Hz, H₄)7,18 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz, ³J_{H-P} = 11,5 Hz, H₃)7,16 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz, ⁴J_{H-P} = 3,6 Hz, H₆)1,90 (m, 4H, H_{Cy})1,72-1,61 (m, 8H, H_{Cy})1,23-1,13 (m, 10H, H_{Cy})**RMN¹³C (125,8 MHz, 298 K CDCl₃) :**157,8 (d, ²J_{C-P} = 29,7 Hz, C₁)133,8 (d, J_{C-P} = 12,8 Hz, C_{Ph})133,5 (d, ³J_{C-P} = 6,1 Hz, C₆)131,7 (s, C_{Ph})130,6 (s, C₅)129,8 (d, ¹J_{C-P} = 62,4 Hz, C_{ipsoPh})129,1 (d, J_{C-P} = 11,7 Hz, C_{Ph})127,7 (d, ¹J_{C-P} = 65,4 Hz, C₂)127,1 (d, ²J_{C-P} = 20,0 Hz, C₃)126,6 (d, ³J_{C-P} = 9,4 Hz, C₄)39,4 (s, C_{Cy})30,4 (s, C_{Cy})29,7 (s, C_{Cy})28,3 (s, C_{Cy})27,6 (s, C_{Cy})26,9 (s, C_{Cy})**RMN¹¹B (160,5 MHz, 298 K, CDCl₃) :**

81,1

RMN³¹P (202,5 MHz, 298 K, CDCl₃) :

31,9

Tf = 206-208 °C

Conclusion

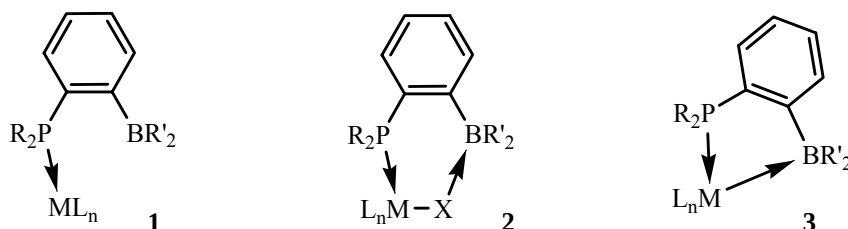
Générale

L'introduction bibliographique nous a permis de montrer que les acides de Lewis du groupe 13 sont très utilisés en tant que cocatalyseurs. Quelques exemples montrent que placés à proximité d'un métal de transition, ils peuvent jouer d'autres rôles présentant chacun un potentiel peu exploité.

Afin d'étudier la capacité σ -acceptrice des dérivés du bore vis-à-vis de complexes métalliques, nous avons réalisé la synthèse et la coordination de ligands dits ambiphiles associant une ou plusieurs bases de Lewis de type phosphine, et un acide de Lewis de type borane, reliés par un espaceur rigide.



Par des caractérisations structurales en solution et à l'état solide, ainsi que des calculs théoriques menés par Karinne Miqueu de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, nous avons étudié la structure (ouverte / fermée) adoptée par ces ligands, ainsi que les différents modes de coordination rencontrés : simple coordination $P \rightarrow M$ (**1**), double coordination $P \rightarrow M-X \rightarrow B$ (**2**), ou bien double coordination $P \rightarrow M \rightarrow B$ (**3**).



Les deux premiers modes ont pu être observés par la coordination des composés ambiphiles monophosphine-borane PB, sur des fragments métalliques plan carré. Nous avons pu montrer que la seule variation d'encombrement stérique autour de l'atome de bore permet le passage d'un mode à l'autre.

L'obtention du dernier mode, par la coordination tridentate des composés diphosphine-borane PBP, nous a permis d'étudier expérimentalement et théoriquement des interactions $M \rightarrow B$.

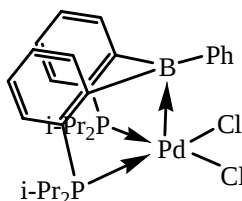
Enfin, l'étude de la chimie de coordination des ligands monophosphine-borane sur un précurseur d'or a permis de mettre en évidence une interaction Au-B originale par une coordination bidente du composé ambiphile.

Les perspectives de ce sujet sont maintenant d'une part, de continuer d'étudier la chimie de coordination des composés ambiphiles en faisant varier la nature électronique et stérique du ligand et du fragment métallique et d'autre part, de mettre en évidence l'influence de la présence de l'acide de Lewis sur la réactivité du centre métallique.

Annexes

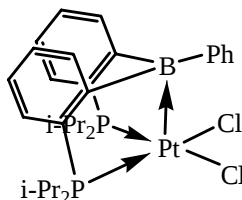
Partie théorique

Complexe 23



	B3LYP LanL2DZ 6-31G*	B3LYP CEP-31G 6-31G*	B3LYP SDD 6-31G*	B3PW91 LanL2DZ 6-31G*	BP86 LanL2DZ 6-31G*	BP86 CEP-31G 6-31G*	BP86 SDD 6-31G*	RX
PdB	3.050	3.037	3.049	2.856	2.737	2.727	2.731	2.650
PdP1	2.342	2.314	2.303	2.315	2.324	2.323	2.312	2.314
PdP2	2.315	2.338	2.326	2.287	2.295	2.297	2.287	2.288
BC1	1.555	1.556	1.556	1.558	1.569	1.569	1.569	1.558
PdCl1	2.407	2.380	2.372	2.315	2.404	2.395	2.387	2.364
PdCl2	2.392	2.394	2.386	2.371	2.391	2.382	2.372	2.344
PPdP	99.68	99.35	99.27	100.02	100.39	100.00	100.08	99.6
PdP1C	110.10	112.93	113.10	108.52	107.71	107.61	107.68	102.37
PdP2C	112.80	110.12	110.19	111.05	109.63	109.59	109.70	107.13
CBC	117.20	117.09	117.15	116.34	115.28	115.19	115.17	115.07
$\Sigma\alpha B$	357.7	357.5	357.6	356.1	354.2	354.1	354.2	355.02

Complexe 24



	B3LYP LanL2DZ 6-31G*	B3LYP CEP-31G 6-31G*	B3LYP SDD 6-31G*	B3PW91 LanL2DZ 6-31G*	BP86 LanL2DZ 6-31G*	BP86 CEP-31G 6-31G*	BP86 SDD 6-31G*	RX
PtB	2.824	2.829	2.863	2.599	2.562	2.549	2.569	2.428
PtP1	2.313	2.291	2.287	2.296	2.308	2.305	2.302	2.305
PtP2	2.291	2.308	2.303	2.273	2.285	2.284	2.281	2.284
BC1	1.563	1.564	1.562	1.571	1.580	1.621	1.581	1.589
PtCl1	2.428	2.395	2.396	2.405	2.425	2.408	2.410	2.367
PtCl2	2.410	2.411	2.413	2.388	2.408	2.391	2.392	2.334
PPtP	99.92	99.68	99.55	100.25	100.47	100.25	100.11	82.43
PtP1C	108.35	110.79	111.13	106.72	108.08	108.19	108.37	105.13
PtP2C	110.43	108.55	108.63	108.64	106.51	106.80	106.78	103.11
CBC	115.32	115.37	115.71	113.74	117.33	112.79	113.05	104.05
$\Sigma\alpha B$	354.6	354.6	355.2	350.8	349.4	348.8	349.5	339.25

Partie cristallographique

Composé 3

Formule empirique : C₃₄ H₄₂ B P

Masse moléculaire : 492.46

Température : 193(2) K

Système cristallin : Orthorhombic

Groupe spatial : Pna2(1)

Paramètre de maille : a = 16.923(3) Å

b = 8.0301(10) Å

c = 11.3110(17) Å

Volume : 2785.8(7) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.174 Mg/m³

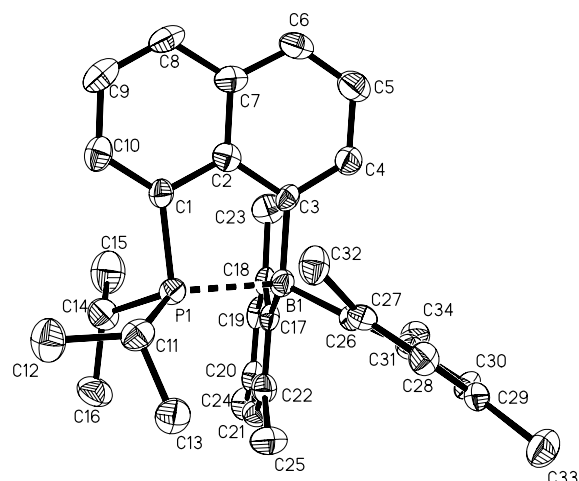
Réflexions collectées : 11815

Réflexions indépendantes : 3943 [R(int) = 0.0959]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0470, wR2 = 0.0850

R (toutes les données) : R1 = 0.0806, wR2 = 0.0948

Largest diff. peak and hole : 0.328 and -0.181 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(1) : 1.818(4)	C(2)-C(7) : 1.439(5)	C(14)-C(15) : 1.514(6)	C(22)-C(25) : 1.511(5)
P(1)-C(14) : 1.851(4)	C(3)-C(4) : 1.374(5)	C(14)-C(16) : 1.527(5)	C(26)-C(31) : 1.418(5)
P(1)-C(11) : 1.870(4)	C(4)-C(5) : 1.409(6)	C(17)-C(22) : 1.423(5)	C(26)-C(27) : 1.426(5)
P(1)-B(1) : 2.175(5)	C(5)-C(6) : 1.366(5)	C(17)-C(18) : 1.424(5)	C(27)-C(28) : 1.387(5)
B(1)-C(3) : 1.620(6)	C(6)-C(7) : 1.403(5)	C(18)-C(19) : 1.401(5)	C(27)-C(32) : 1.515(5)
B(1)-C(17) : 1.648(6)	C(7)-C(8) : 1.417(5)	C(18)-C(23) : 1.499(5)	C(28)-C(29) : 1.373(5)
B(1)-C(26) : 1.655(6)	C(8)-C(9) : 1.367(6)	C(19)-C(20) : 1.374(5)	C(29)-C(30) : 1.383(5)
C(1)-C(10) : 1.369(5)	C(9)-C(10) : 1.404(6)	C(20)-C(21) : 1.370(5)	C(29)-C(33) : 1.501(5)
C(1)-C(2) : 1.409(6)	C(11)-C(12) : 1.527(5)	C(20)-C(24) : 1.508(5)	C(30)-C(31) : 1.398(5)
C(2)-C(3) : 1.434(5)	C(11)-C(13) : 1.536(5)	C(21)-C(22) : 1.386(5)	C(31)-C(34) : 1.524(5)

Angles (°)

C(1)-P(1)-C(14) : 103.38(18)	C(6)-C(5)-C(4) : 120.0(4)	C(21)-C(20)-C(24) : 121.7(4)
C(1)-P(1)-C(11) : 104.98(18)	C(5)-C(6)-C(7) : 120.4(4)	C(19)-C(20)-C(24) : 121.6(4)
C(14)-P(1)-C(11) : 104.24(19)	C(6)-C(7)-C(8) : 123.1(4)	C(20)-C(21)-C(22) : 122.7(4)
C(1)-P(1)-B(1) : 94.26(18)	C(6)-C(7)-C(2) : 119.1(4)	C(21)-C(22)-C(17) : 121.7(4)
C(14)-P(1)-B(1) : 119.3(2)	C(8)-C(7)-C(2) : 117.8(4)	C(21)-C(22)-C(25) : 116.1(4)
C(11)-P(1)-B(1) : 126.44(18)	C(9)-C(8)-C(7) : 120.8(4)	C(17)-C(22)-C(25) : 122.2(4)
C(3)-B(1)-C(17) : 121.3(3)	C(8)-C(9)-C(10) : 121.0(4)	C(31)-C(26)-C(27) : 114.4(3)
C(3)-B(1)-C(26) : 106.4(3)	C(1)-C(10)-C(9) : 120.3(4)	C(31)-C(26)-B(1) : 121.0(3)
C(17)-B(1)-C(26) : 114.5(3)	C(12)-C(11)-C(13) : 108.7(3)	C(27)-C(26)-B(1) : 124.4(3)
C(3)-B(1)-P(1) : 95.0(3)	C(12)-C(11)-P(1) : 115.9(3)	C(28)-C(27)-C(26) : 121.0(3)
C(17)-B(1)-P(1) : 99.4(3)	C(13)-C(11)-P(1) : 113.9(3)	C(28)-C(27)-C(32) : 116.0(3)
C(26)-B(1)-P(1) : 119.5(3)	C(15)-C(14)-C(16) : 112.1(4)	C(26)-C(27)-C(32) : 122.8(3)
C(10)-C(1)-C(2) : 120.4(4)	C(15)-C(14)-P(1) : 114.5(3)	C(29)-C(28)-C(27) : 123.4(3)
C(10)-C(1)-P(1) : 128.2(3)	C(16)-C(14)-P(1) : 115.5(3)	C(28)-C(29)-C(30) : 115.9(3)
C(2)-C(1)-P(1) : 111.4(3)	C(22)-C(17)-C(18) : 115.3(4)	C(28)-C(29)-C(33) : 122.6(3)
C(1)-C(2)-C(3) : 119.9(4)	C(22)-C(17)-B(1) : 120.0(3)	C(30)-C(29)-C(33) : 121.5(4)
C(1)-C(2)-C(7) : 119.7(4)	C(18)-C(17)-B(1) : 124.7(3)	C(29)-C(30)-C(31) : 122.8(4)
C(3)-C(2)-C(7) : 120.4(4)	C(19)-C(18)-C(17) : 120.2(4)	C(30)-C(31)-C(26) : 121.1(3)
C(4)-C(3)-C(2) : 116.6(4)	C(19)-C(18)-C(23) : 116.0(4)	C(30)-C(31)-C(34) : 115.4(3)
C(4)-C(3)-B(1) : 123.7(4)	C(17)-C(18)-C(23) : 123.8(4)	C(26)-C(31)-C(34) : 123.4(3)
C(2)-C(3)-B(1) : 119.4(4)	C(20)-C(19)-C(18) : 123.4(4)	
C(3)-C(4)-C(5) : 123.4(4)	C(21)-C(20)-C(19) : 116.7(4)	

Composé 4

Formule empirique : C₂₀ H₂₀ B O₂ P

Masse moléculaire : 334.14

Température : 173(2) K

Système cristallin : Triclinic

Groupe spatial : P-1

Paramètre de maille : a = 7.880(3) Å

b = 8.319(3) Å

c = 15.190(5) Å

α = 101.278(7)°

β = 100.350(7)°

γ = 95.381(7)°

Volume : 952.0(5) Å³

Z : 2

Densité (calculée) : 1.166 Mg/m³

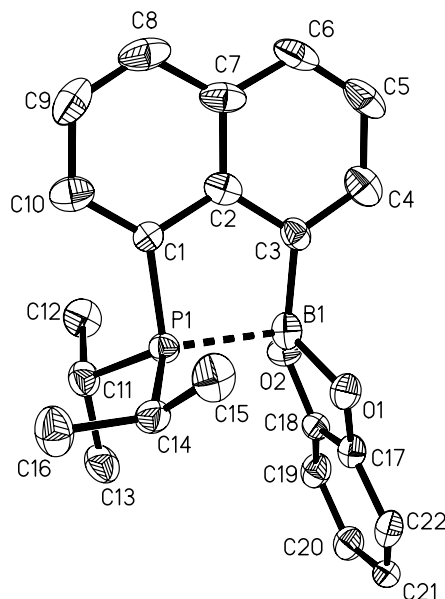
Réflexions collectées : 3857

Réflexions indépendantes : 2408 [R(int) = 0.0372]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0990, wR2 = 0.2647

R (toutes les données) : R1 = 0.1271, wR2 = 0.2744

Largest diff. peak and hole : 0.537 and -0.338 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(1) : 1.793(9)	O(2)-C(18) : 1.382(10)	C(6)-C(7) : 1.398(14)	C(17)-C(18) : 1.380(12)
P(1)-C(11) : 1.833(9)	C(1)-C(10) : 1.397(13)	C(7)-C(8) : 1.433(15)	C(17)-C(22) : 1.388(13)
P(1)-C(14) : 1.850(9)	C(1)-C(2) : 1.424(13)	C(8)-C(9) : 1.357(15)	C(18)-C(19) : 1.367(14)
P(1)-B(1) : 2.117(11)	C(2)-C(7) : 1.420(13)	C(9)-C(10) : 1.400(15)	C(19)-C(20) : 1.386(13)
B(1)-O(2) : 1.460(12)	C(2)-C(3) : 1.440(13)	C(11)-C(13) : 1.533(13)	C(20)-C(21) : 1.405(14)
B(1)-O(1) : 1.480(12)	C(3)-C(4) : 1.392(13)	C(11)-C(12) : 1.554(13)	C(21)-C(22) : 1.399(14)
B(1)-C(3) : 1.592(15)	C(4)-C(5) : 1.401(14)	C(14)-C(15) : 1.516(13)	
O(1)-C(17) : 1.366(11)	C(5)-C(6) : 1.368(15)	C(14)-C(16) : 1.527(13)	

Angles (°)

C(1)-P(1)-C(11) : 108.2(4)	C(2)-C(1)-P(1) : 111.5(6)	C(13)-C(11)-C(12) : 111.1(8)
C(1)-P(1)-C(14) : 109.3(5)	C(7)-C(2)-C(1) : 120.4(9)	C(13)-C(11)-P(1) : 109.7(7)
C(11)-P(1)-C(14) : 108.3(4)	C(7)-C(2)-C(3) : 121.1(9)	C(12)-C(11)-P(1) : 110.3(7)
C(1)-P(1)-B(1) : 94.5(4)	C(1)-C(2)-C(3) : 118.5(8)	C(15)-C(14)-C(16) : 112.7(9)
C(11)-P(1)-B(1) : 119.8(4)	C(4)-C(3)-C(2) : 116.9(9)	C(15)-C(14)-P(1) : 108.4(7)
C(14)-P(1)-B(1) : 115.3(4)	C(4)-C(3)-B(1) : 124.4(9)	C(16)-C(14)-P(1) : 114.1(7)
O(2)-B(1)-O(1) : 106.3(8)	C(2)-C(3)-B(1) : 118.2(8)	O(1)-C(17)-C(18) : 111.7(8)
O(2)-B(1)-C(3) : 116.4(8)	C(3)-C(4)-C(5) : 121.8(10)	O(1)-C(17)-C(22) : 127.1(8)
O(1)-B(1)-C(3) : 118.5(8)	C(6)-C(5)-C(4) : 120.6(10)	C(18)-C(17)-C(22) : 121.1(9)
O(2)-B(1)-P(1) : 108.8(6)	C(5)-C(6)-C(7) : 121.0(9)	C(19)-C(18)-C(17) : 122.8(9)
O(1)-B(1)-P(1) : 109.1(6)	C(6)-C(7)-C(2) : 118.5(10)	C(19)-C(18)-O(2) : 127.5(8)
C(3)-B(1)-P(1) : 96.9(6)	C(6)-C(7)-C(8) : 123.9(9)	C(17)-C(18)-O(2) : 109.7(8)
C(17)-O(1)-B(1) : 104.2(7)	C(2)-C(7)-C(8) : 117.5(9)	C(18)-C(19)-C(20) : 117.0(9)
C(18)-O(2)-B(1) : 105.1(7)	C(9)-C(8)-C(7) : 120.7(10)	C(19)-C(20)-C(21) : 121.4(9)
C(10)-C(1)-C(2) : 120.2(8)	C(8)-C(9)-C(10) : 122.7(10)	C(22)-C(21)-C(20) : 120.6(9)
C(10)-C(1)-P(1) : 128.3(7)	C(1)-C(10)-C(9) : 118.6(10)	C(17)-C(22)-C(21) : 117.1(9)

Composé 5

Formule empirique : C₂₈ H₂₈ B P

Masse moléculaire : 406.28

Température : 133(2) K

Système cristallin : Triclinic

Groupe spatial : P-1

Paramètre de maille : a = 8.34(2) Å

b = 10.71(2) Å

c = 13.46(3) Å

α = 101.47(5)°

β = 102.68(5)°

γ = 96.06(5)°

Volume : 1135(5) Å³

Z : 2

Densité (calculée) : 1.188 Mg/m³

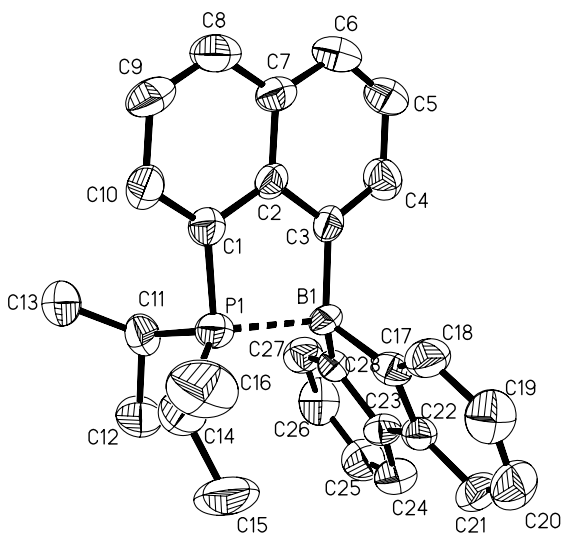
Réflexions collectées : 3757

Réflexions indépendantes : 2384 [R(int) = 0.0952]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0575, wR2 = 0.0759

R (toutes les données) : R1 = 0.1370, wR2 = 0.0947

Largest diff. peak and hole : 0.199 and -0.202 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(1) : 1.820(6)	C(2)-C(7) : 1.434(7)	C(11)-C(13) : 1.514(7)	C(21)-C(22) : 1.424(6)
P(1)-C(11) : 1.852(6)	C(2)-C(3) : 1.440(6)	C(11)-C(12) : 1.552(7)	C(22)-C(23) : 1.473(6)
P(1)-C(14) : 1.855(6)	C(3)-C(4) : 1.394(6)	C(14)-C(16) : 1.527(7)	C(23)-C(24) : 1.396(7)
P(1)-B(1) : 2.029(7)	C(4)-C(5) : 1.425(7)	C(14)-C(15) : 1.547(7)	C(23)-C(28) : 1.421(6)
B(1)-C(28) : 1.619(7)	C(5)-C(6) : 1.365(7)	C(17)-C(18) : 1.376(6)	C(24)-C(25) : 1.393(7)
B(1)-C(3) : 1.628(8)	C(6)-C(7) : 1.417(7)	C(17)-C(22) : 1.415(6)	C(25)-C(26) : 1.392(7)
B(1)-C(17) : 1.632(7)	C(7)-C(8) : 1.419(7)	C(18)-C(19) : 1.403(7)	C(26)-C(27) : 1.410(7)
C(1)-C(10) : 1.388(6)	C(8)-C(9) : 1.366(7)	C(19)-C(20) : 1.393(7)	C(27)-C(28) : 1.399(7)
C(1)-C(2) : 1.422(6)	C(9)-C(10) : 1.421(7)	C(20)-C(21) : 1.385(6)	

Angles (°)

C(1)-P(1)-C(11) : 105.9(2)	C(4)-C(3)-B(1) : 125.4(5)	C(22)-C(17)-B(1) : 109.4(4)
C(1)-P(1)-C(14) : 111.6(3)	C(2)-C(3)-B(1) : 117.7(4)	C(17)-C(18)-C(19) : 121.0(5)
C(11)-P(1)-C(14) : 106.5(3)	C(3)-C(4)-C(5) : 120.9(5)	C(20)-C(19)-C(18) : 120.5(5)
C(1)-P(1)-B(1) : 96.7(2)	C(6)-C(5)-C(4) : 121.8(5)	C(21)-C(20)-C(19) : 120.6(5)
C(11)-P(1)-B(1) : 111.2(3)	C(5)-C(6)-C(7) : 120.6(5)	C(20)-C(21)-C(22) : 118.1(5)
C(14)-P(1)-B(1) : 123.5(3)	C(6)-C(7)-C(8) : 124.8(6)	C(17)-C(22)-C(21) : 121.7(5)
C(28)-B(1)-C(3) : 123.0(4)	C(6)-C(7)-C(2) : 117.4(5)	C(17)-C(22)-C(23) : 110.9(4)
C(28)-B(1)-C(17) : 99.1(4)	C(8)-C(7)-C(2) : 117.8(5)	C(21)-C(22)-C(23) : 127.4(5)
C(3)-B(1)-C(17) : 116.7(4)	C(9)-C(8)-C(7) : 122.2(5)	C(24)-C(23)-C(28) : 122.1(5)
C(28)-B(1)-P(1) : 113.2(3)	C(8)-C(9)-C(10) : 119.9(5)	C(24)-C(23)-C(22) : 127.4(5)
C(3)-B(1)-P(1) : 95.6(3)	C(1)-C(10)-C(9) : 120.0(5)	C(28)-C(23)-C(22) : 110.4(4)
C(17)-B(1)-P(1) : 109.5(4)	C(13)-C(11)-C(12) : 112.0(4)	C(25)-C(24)-C(23) : 119.6(5)
C(10)-C(1)-C(2) : 120.4(5)	C(13)-C(11)-P(1) : 114.1(4)	C(26)-C(25)-C(24) : 119.7(5)
C(10)-C(1)-P(1) : 130.8(4)	C(12)-C(11)-P(1) : 110.5(4)	C(25)-C(26)-C(27) : 120.7(5)
C(2)-C(1)-P(1) : 108.6(4)	C(16)-C(14)-C(15) : 108.9(5)	C(28)-C(27)-C(26) : 120.9(5)
C(1)-C(2)-C(7) : 119.5(5)	C(16)-C(14)-P(1) : 112.4(4)	C(27)-C(28)-C(23) : 117.1(4)
C(1)-C(2)-C(3) : 118.1(5)	C(15)-C(14)-P(1) : 111.1(4)	C(27)-C(28)-B(1) : 133.1(5)
C(7)-C(2)-C(3) : 122.3(5)	C(18)-C(17)-C(22) : 118.0(5)	C(23)-C(28)-B(1) : 109.8(4)
C(4)-C(3)-C(2) : 116.7(5)	C(18)-C(17)-B(1) : 132.6(5)	

Composé 7

Formule empirique : C₃₆ H₃₆ B P

Masse moléculaire : 510.43

Température : 193(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 9.5677(12) Å

b = 8.0301(10) Å

c = 38.789(5) Å

β = 96.833(2)°

Volume : 2959.0(6) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.146 Mg/m³

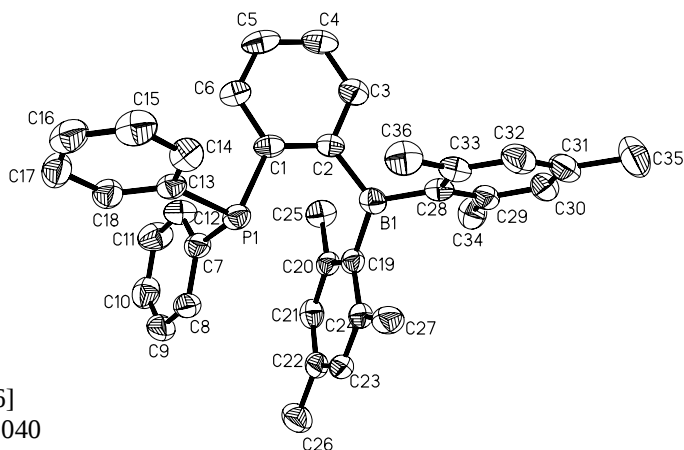
Réflexions collectées : 12012

Réflexions indépendantes : 3945 [R(int) = 0.0616]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0559, wR2 = 0.1040

R (toutes les données) : R1 = 0.0911, wR2 = 0.1157

Largest diff. peak and hole : 0.189 and -0.163 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(7) : 1.831(3)	C(5)-C(6) : 1.379(4)	C(16)-C(17) : 1.380(5)	C(28)-C(33) : 1.412(4)
P(1)-C(13) : 1.831(3)	C(7)-C(12) : 1.388(4)	C(17)-C(18) : 1.386(4)	C(28)-C(29) : 1.415(4)
P(1)-C(1) : 1.848(3)	C(7)-C(8) : 1.390(4)	C(19)-C(24) : 1.417(4)	C(29)-C(30) : 1.383(4)
B(1)-C(19) : 1.569(4)	C(8)-C(9) : 1.388(5)	C(19)-C(20) : 1.421(4)	C(29)-C(34) : 1.517(4)
B(1)-C(28) : 1.574(5)	C(9)-C(10) : 1.370(5)	C(20)-C(21) : 1.384(4)	C(30)-C(31) : 1.384(5)
B(1)-C(2) : 1.579(4)	C(10)-C(11) : 1.373(5)	C(20)-C(25) : 1.509(4)	C(31)-C(32) : 1.384(5)
C(1)-C(6) : 1.398(4)	C(11)-C(12) : 1.377(4)	C(21)-C(22) : 1.385(4)	C(31)-C(35) : 1.511(5)
C(1)-C(2) : 1.409(4)	C(13)-C(14) : 1.389(4)	C(22)-C(23) : 1.385(4)	C(32)-C(33) : 1.390(4)
C(2)-C(3) : 1.401(4)	C(13)-C(18) : 1.393(4)	C(22)-C(26) : 1.514(4)	C(33)-C(36) : 1.516(4)
C(3)-C(4) : 1.384(4)	C(14)-C(15) : 1.376(4)	C(23)-C(24) : 1.387(4)	
C(4)-C(5) : 1.381(5)	C(15)-C(16) : 1.371(5)	C(24)-C(27) : 1.506(4)	

Angles (°)

C(7)-P(1)-C(13) : 102.56(14)	C(10)-C(9)-C(8) : 120.1(3)	C(23)-C(22)-C(26) : 121.0(3)
C(7)-P(1)-C(1) : 103.02(14)	C(9)-C(10)-C(11) : 119.7(3)	C(21)-C(22)-C(26) : 121.4(3)
C(13)-P(1)-C(1) : 100.69(13)	C(10)-C(11)-C(12) : 120.6(4)	C(22)-C(23)-C(24) : 122.1(3)
C(19)-B(1)-C(28) : 121.9(3)	C(11)-C(12)-C(7) : 120.9(3)	C(23)-C(24)-C(19) : 120.3(3)
C(19)-B(1)-C(2) : 121.9(3)	C(14)-C(13)-C(18) : 117.9(3)	C(23)-C(24)-C(27) : 118.0(3)
C(28)-B(1)-C(2) : 116.1(3)	C(14)-C(13)-P(1) : 116.9(2)	C(19)-C(24)-C(27) : 121.6(3)
C(6)-C(1)-C(2) : 119.8(3)	C(18)-C(13)-P(1) : 125.0(2)	C(33)-C(28)-C(29) : 117.5(3)
C(6)-C(1)-P(1) : 121.5(2)	C(15)-C(14)-C(13) : 121.3(3)	C(33)-C(28)-B(1) : 121.4(3)
C(2)-C(1)-P(1) : 118.4(2)	C(16)-C(15)-C(14) : 120.1(3)	C(29)-C(28)-B(1) : 121.1(3)
C(3)-C(2)-C(1) : 117.5(3)	C(15)-C(16)-C(17) : 119.9(3)	C(30)-C(29)-C(28) : 120.1(3)
C(3)-C(2)-B(1) : 117.8(3)	C(16)-C(17)-C(18) : 120.1(3)	C(30)-C(29)-C(34) : 118.7(3)
C(1)-C(2)-B(1) : 124.7(3)	C(17)-C(18)-C(13) : 120.6(3)	C(28)-C(29)-C(34) : 121.2(3)
C(4)-C(3)-C(2) : 122.3(3)	C(24)-C(19)-C(20) : 117.4(3)	C(29)-C(30)-C(31) : 122.8(3)
C(5)-C(4)-C(3) : 119.3(3)	C(24)-C(19)-B(1) : 121.3(3)	C(32)-C(31)-C(30) : 117.0(3)
C(6)-C(5)-C(4) : 120.1(3)	C(20)-C(19)-B(1) : 121.3(3)	C(32)-C(31)-C(35) : 121.6(3)
C(5)-C(6)-C(1) : 121.0(3)	C(21)-C(20)-C(19) : 120.0(3)	C(30)-C(31)-C(35) : 121.4(3)
C(12)-C(7)-C(8) : 117.9(3)	C(21)-C(20)-C(25) : 117.3(3)	C(31)-C(32)-C(33) : 122.5(3)
C(12)-C(7)-P(1) : 125.2(2)	C(19)-C(20)-C(25) : 122.6(3)	C(32)-C(33)-C(28) : 120.1(3)
C(8)-C(7)-P(1) : 116.9(3)	C(20)-C(21)-C(22) : 122.4(3)	C(32)-C(33)-C(36) : 118.3(3)
C(9)-C(8)-C(7) : 120.9(3)	C(23)-C(22)-C(21) : 117.6(3)	C(28)-C(33)-C(36) : 121.6(3)

Composé 8

Formule empirique : C₂₄ H₁₈ B O₂ P

Masse moléculaire : 380.16

Température : 193(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/n

Paramètre de maille : a = 10.702(2) Å

b = 10.410(2) Å

c = 17.287(3) Å

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 91.204(3)^\circ$

Volume : 1925.4(6) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.311 Mg/m³

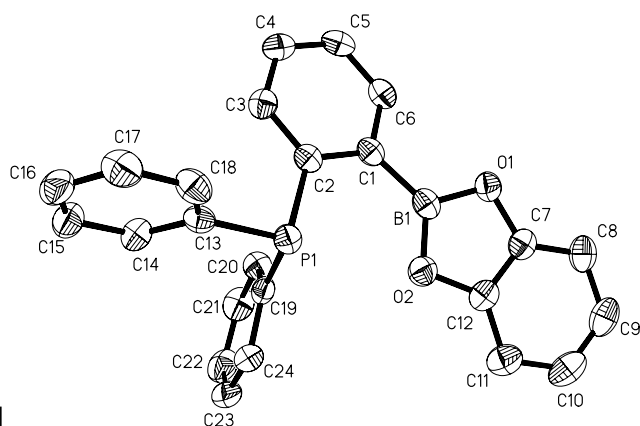
Réflexions collectées : 10766

Réflexions indépendantes : 3251 [R(int) = 0.0510]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0455, wR2 = 0.0892

R (toutes les données) : R1 = 0.0766, wR2 = 0.0998

Largest diff. peak and hole : 0.261 and -0.246 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

B(1)-O(2) : 1.382(3)	C(4)-C(5) : 1.377(3)	C(10)-C(11) : 1.397(4)	C(16)-C(17) : 1.384(4)
B(1)-O(1) : 1.399(3)	C(5)-C(6) : 1.383(3)	C(11)-C(12) : 1.377(3)	C(17)-C(18) : 1.381(3)
B(1)-C(1) : 1.547(4)	O(1)-C(7) : 1.381(3)	P(1)-C(19) : 1.836(2)	C(19)-C(20) : 1.386(3)
C(1)-C(6) : 1.405(3)	O(2)-C(12) : 1.391(3)	P(1)-C(13) : 1.841(2)	C(19)-C(24) : 1.393(3)
C(1)-C(2) : 1.417(3)	C(7)-C(12) : 1.372(3)	C(13)-C(18) : 1.386(3)	C(20)-C(21) : 1.386(3)
C(2)-C(3) : 1.393(3)	C(7)-C(8) : 1.374(3)	C(13)-C(14) : 1.397(3)	C(21)-C(22) : 1.378(4)
C(2)-P(1) : 1.843(2)	C(8)-C(9) : 1.390(4)	C(14)-C(15) : 1.382(3)	C(22)-C(23) : 1.370(4)
C(3)-C(4) : 1.380(3)	C(9)-C(10) : 1.379(4)	C(15)-C(16) : 1.379(4)	C(23)-C(24) : 1.387(3)

Angles (°)

O(2)-B(1)-O(1) : 110.9(2)	C(12)-C(7)-C(8) : 122.1(2)	C(14)-C(13)-P(1) : 124.29(18)
O(2)-B(1)-C(1) : 127.8(2)	C(12)-C(7)-O(1) : 109.4(2)	C(15)-C(14)-C(13) : 120.7(2)
O(1)-B(1)-C(1) : 121.3(2)	C(8)-C(7)-O(1) : 128.4(2)	C(16)-C(15)-C(14) : 121.0(2)
C(6)-C(1)-C(2) : 118.0(2)	C(7)-C(8)-C(9) : 116.3(3)	C(15)-C(16)-C(17) : 118.9(2)
C(6)-C(1)-B(1) : 115.6(2)	C(10)-C(9)-C(8) : 121.6(3)	C(18)-C(17)-C(16) : 120.2(2)
C(2)-C(1)-B(1) : 126.5(2)	C(9)-C(10)-C(11) : 121.7(2)	C(17)-C(18)-C(13) : 121.5(2)
C(3)-C(2)-C(1) : 118.7(2)	C(12)-C(11)-C(10) : 115.7(3)	C(20)-C(19)-C(24) : 118.5(2)
C(3)-C(2)-P(1) : 121.76(18)	C(7)-C(12)-C(11) : 122.5(2)	C(20)-C(19)-P(1) : 124.81(18)
C(1)-C(2)-P(1) : 119.48(17)	C(7)-C(12)-O(2) : 109.2(2)	C(24)-C(19)-P(1) : 116.63(18)
C(4)-C(3)-C(2) : 122.0(2)	C(11)-C(12)-O(2) : 128.2(2)	C(21)-C(20)-C(19) : 120.7(2)
C(5)-C(4)-C(3) : 119.8(2)	C(19)-P(1)-C(13) : 100.98(10)	C(22)-C(21)-C(20) : 120.0(3)
C(4)-C(5)-C(6) : 119.6(2)	C(19)-P(1)-C(2) : 101.25(10)	C(23)-C(22)-C(21) : 120.1(2)
C(5)-C(6)-C(1) : 121.9(2)	C(13)-P(1)-C(2) : 101.59(10)	C(22)-C(23)-C(24) : 120.2(3)
C(7)-O(1)-B(1) : 105.16(19)	C(18)-C(13)-C(14) : 117.7(2)	C(23)-C(24)-C(19) : 120.4(2)
B(1)-O(2)-C(12) : 105.32(18)	C(18)-C(13)-P(1) : 118.00(18)	

Composé 9

Formule empirique : C₃₀ H₄₀ B P

Masse moléculaire : 442.40

Température : 193(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 19.834(3) Å

b = 8.0331(14) Å

c = 17.846(3) Å

$\alpha = 90^\circ$

Volume : 2785.8(7) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.174 Mg/m³

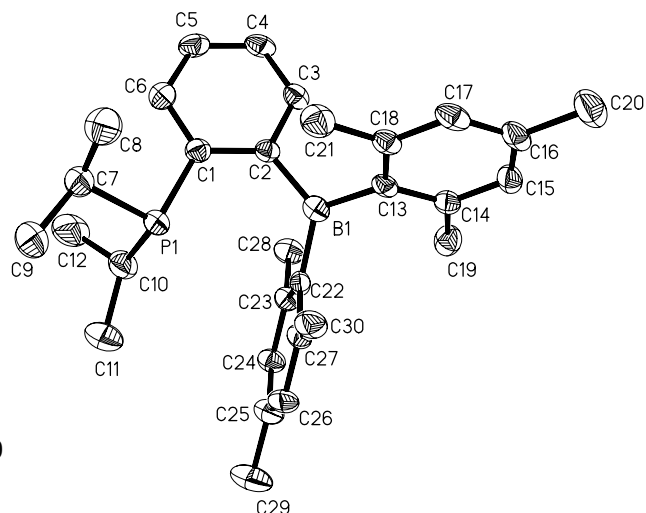
Réflexions collectées : 11815

Réflexions indépendantes : 3943 [R(int) = 0.0959]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0470, wR2 = 0.0850

R (toutes les données) : R1 = 0.0806, wR2 = 0.0948

Largest diff. peak and hole : 0.328 and -0.181 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

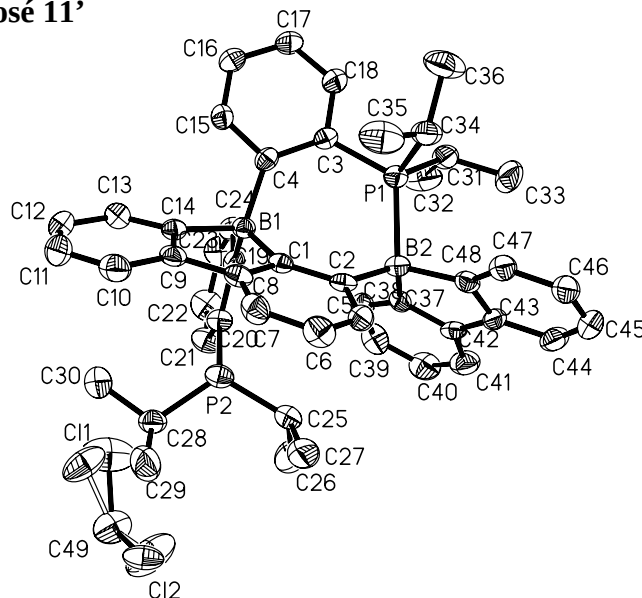
C(1)-C(2) : 1.404(5)	P(1)-C(10) : 1.862(4)	C(14)-C(15) : 1.392(6)	C(23)-C(24) : 1.405(5)
C(1)-C(6) : 1.408(5)	C(7)-C(8) : 1.528(6)	C(14)-C(19) : 1.510(6)	C(23)-C(28) : 1.505(5)
C(1)-P(1) : 1.853(4)	C(7)-C(9) : 1.537(6)	C(15)-C(16) : 1.388(6)	C(24)-C(25) : 1.379(6)
C(2)-C(3) : 1.407(5)	C(10)-C(12) : 1.521(6)	C(16)-C(17) : 1.390(6)	C(25)-C(26) : 1.385(6)
C(2)-B(1) : 1.585(6)	C(10)-C(11) : 1.537(6)	C(16)-C(20) : 1.508(6)	C(25)-C(29) : 1.527(6)
C(3)-C(4) : 1.382(5)	B(1)-C(13) : 1.574(6)	C(17)-C(18) : 1.390(5)	C(26)-C(27) : 1.396(5)
C(4)-C(5) : 1.378(6)	B(1)-C(22) : 1.582(6)	C(18)-C(21) : 1.517(6)	C(27)-C(30) : 1.492(6)
C(5)-C(6) : 1.381(6)	C(13)-C(18) : 1.417(5)	C(22)-C(23) : 1.410(5)	
P(1)-C(7) : 1.850(4)	C(13)-C(14) : 1.421(5)	C(22)-C(27) : 1.416(5)	

Angles (°)

C(2)-C(1)-C(6) : 119.3(3)	C(12)-C(10)-P(1) : 117.8(3)	C(17)-C(18)-C(21) : 117.9(4)
C(2)-C(1)-P(1) : 117.9(3)	C(11)-C(10)-P(1) : 111.0(3)	C(13)-C(18)-C(21) : 121.5(3)
C(6)-C(1)-P(1) : 122.6(3)	C(13)-B(1)-C(22) : 122.6(3)	C(23)-C(22)-C(27) : 117.9(3)
C(1)-C(2)-C(3) : 117.7(3)	C(13)-B(1)-C(2) : 115.6(3)	C(23)-C(22)-B(1) : 120.8(3)
C(1)-C(2)-B(1) : 125.5(3)	C(22)-B(1)-C(2) : 121.7(3)	C(27)-C(22)-B(1) : 121.3(3)
C(3)-C(2)-B(1) : 116.8(3)	C(18)-C(13)-C(14) : 117.5(3)	C(24)-C(23)-C(22) : 120.1(3)
C(4)-C(3)-C(2) : 122.4(4)	C(18)-C(13)-B(1) : 120.3(3)	C(24)-C(23)-C(28) : 118.1(3)
C(5)-C(4)-C(3) : 119.2(4)	C(14)-C(13)-B(1) : 122.2(3)	C(22)-C(23)-C(28) : 121.8(3)
C(4)-C(5)-C(6) : 120.3(4)	C(15)-C(14)-C(13) : 120.0(4)	C(25)-C(24)-C(23) : 121.7(4)
C(5)-C(6)-C(1) : 121.0(4)	C(15)-C(14)-C(19) : 118.5(3)	C(24)-C(25)-C(26) : 118.4(4)
C(7)-P(1)-C(1) : 102.86(17)	C(13)-C(14)-C(19) : 121.5(3)	C(24)-C(25)-C(29) : 120.8(4)
C(7)-P(1)-C(10) : 105.52(19)	C(16)-C(15)-C(14) : 122.2(4)	C(26)-C(25)-C(29) : 120.9(4)
C(1)-P(1)-C(10) : 100.50(18)	C(15)-C(16)-C(17) : 117.8(4)	C(25)-C(26)-C(27) : 121.9(4)
C(8)-C(7)-C(9) : 109.2(4)	C(15)-C(16)-C(20) : 121.4(4)	C(26)-C(27)-C(22) : 120.1(4)
C(8)-C(7)-P(1) : 109.4(3)	C(17)-C(16)-C(20) : 120.8(4)	C(26)-C(27)-C(30) : 118.3(3)
C(9)-C(7)-P(1) : 109.5(3)	C(18)-C(17)-C(16) : 121.9(4)	C(22)-C(27)-C(30) : 121.5(3)
C(12)-C(10)-C(11) : 111.5(4)	C(17)-C(18)-C(13) : 120.5(4)	

Composé 11'

Formule empirique : C₄₉ H₅₄ B₂ Cl₂ P₂
Masse moléculaire : 797.38
Température : 173(2) K
Système cristallin : Monoclinic
Groupe spatial : C2/c
Paramètre de maille : a = 24.799(6) Å
b = 12.080(3) Å
c = 29.207(7) Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 97.175(5)^\circ$
Volume : 8681(4) Å³
Z : 8
Densité (calculée) : 1.220 Mg/m³
Réflections collectées : 18927
Réflections indépendantes : 6170 [R(int) = 0.1088]
R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0475, wR2 = 0.0669
R (toutes les données) : R1 = 0.1257, wR2 = 0.0813
Largest diff. peak and hole : 0.224 and -0.233 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(3) : 1.834(3)	C(2)-C(5) : 1.413(4)	C(17)-C(18) : 1.379(4)	C(37)-C(42) : 1.405(4)
P(1)-C(34) : 1.850(3)	C(3)-C(18) : 1.403(4)	C(19)-C(24) : 1.410(4)	C(38)-C(39) : 1.394(4)
P(1)-C(31) : 1.852(3)	C(3)-C(4) : 1.422(4)	C(19)-C(20) : 1.416(4)	C(39)-C(40) : 1.370(4)
P(1)-B(2) : 2.015(4)	C(4)-C(15) : 1.406(4)	C(20)-C(21) : 1.398(4)	C(40)-C(41) : 1.377(4)
P(2)-C(20) : 1.786(3)	C(5)-C(6) : 1.388(4)	C(21)-C(22) : 1.368(4)	C(41)-C(42) : 1.394(4)
P(2)-C(25) : 1.802(3)	C(6)-C(7) : 1.378(4)	C(22)-C(23) : 1.380(4)	C(42)-C(43) : 1.466(4)
P(2)-C(28) : 1.814(3)	C(7)-C(8) : 1.388(4)	C(23)-C(24) : 1.383(4)	C(43)-C(44) : 1.395(4)
B(1)-C(4) : 1.643(5)	C(8)-C(9) : 1.485(4)	C(25)-C(26) : 1.527(4)	C(43)-C(48) : 1.408(4)
B(1)-C(1) : 1.651(5)	C(9)-C(14) : 1.399(4)	C(25)-C(27) : 1.545(5)	C(44)-C(45) : 1.373(4)
B(1)-C(14) : 1.652(5)	C(9)-C(10) : 1.404(4)	C(28)-C(29) : 1.510(4)	C(45)-C(46) : 1.368(4)
B(1)-C(19) : 1.660(5)	C(10)-C(11) : 1.382(4)	C(28)-C(30) : 1.517(4)	C(46)-C(47) : 1.393(4)
B(2)-C(37) : 1.630(5)	C(11)-C(12) : 1.374(5)	C(31)-C(32) : 1.526(4)	C(47)-C(48) : 1.396(4)
B(2)-C(2) : 1.641(5)	C(12)-C(13) : 1.391(4)	C(31)-C(33) : 1.533(4)	C(49)-Cl(2') : 1.699(8)
B(2)-C(48) : 1.642(4)	C(13)-C(14) : 1.401(4)	C(34)-C(35) : 1.521(5)	C(49)-Cl(1') : 1.719(7)
C(1)-C(2) : 1.416(4)	C(15)-C(16) : 1.382(4)	C(34)-C(36) : 1.541(4)	C(49)-Cl(2) : 1.743(10)
C(1)-C(8) : 1.425(4)	C(16)-C(17) : 1.371(4)	C(37)-C(38) : 1.389(4)	C(49)-Cl(1) : 1.761(11)

Angles (°)

C(3)-P(1)-C(34) : 103.56(14)	C(2)-B(2)-P(1) : 107.9(2)	C(1)-C(8)-C(9) : 111.4(3)
C(3)-P(1)-C(31) : 104.86(16)	C(48)-B(2)-P(1) : 106.2(2)	C(14)-C(9)-C(10) : 122.0(3)
C(34)-P(1)-C(31) : 104.63(17)	C(2)-C(1)-C(8) : 117.5(3)	C(14)-C(9)-C(8) : 110.5(3)
C(3)-P(1)-B(2) : 121.35(15)	C(2)-C(1)-B(1) : 133.5(3)	C(10)-C(9)-C(8) : 127.0(4)
C(34)-P(1)-B(2) : 108.58(16)	C(8)-C(1)-B(1) : 108.9(3)	C(11)-C(10)-C(9) : 119.1(4)
C(31)-P(1)-B(2) : 112.36(16)	C(5)-C(2)-C(1) : 117.2(3)	C(12)-C(11)-C(10) : 120.2(4)
C(20)-P(2)-C(25) : 110.72(17)	C(5)-C(2)-B(2) : 116.6(3)	C(11)-C(12)-C(13) : 120.5(3)
C(20)-P(2)-C(28) : 111.04(15)	C(1)-C(2)-B(2) : 126.0(3)	C(12)-C(13)-C(14) : 121.4(4)
C(25)-P(2)-C(28) : 114.61(15)	C(18)-C(3)-C(4) : 119.7(3)	C(9)-C(14)-C(13) : 116.7(3)
C(4)-B(1)-C(1) : 114.2(2)	C(18)-C(3)-P(1) : 113.3(2)	C(9)-C(14)-B(1) : 110.6(3)
C(4)-B(1)-C(14) : 112.3(3)	C(4)-C(3)-P(1) : 126.6(2)	C(13)-C(14)-B(1) : 132.4(3)
C(1)-B(1)-C(14) : 98.3(3)	C(15)-C(4)-C(3) : 114.4(3)	C(16)-C(15)-C(4) : 125.4(3)
C(4)-B(1)-C(19) : 109.1(3)	C(15)-C(4)-B(1) : 116.5(3)	C(17)-C(16)-C(15) : 118.8(3)
C(1)-B(1)-C(19) : 119.8(3)	C(3)-C(4)-B(1) : 128.7(3)	C(16)-C(17)-C(18) : 118.7(3)
C(14)-B(1)-C(19) : 101.8(2)	C(6)-C(5)-C(2) : 123.7(3)	C(17)-C(18)-C(3) : 122.9(3)
C(37)-B(2)-C(2) : 119.9(3)	C(7)-C(6)-C(5) : 119.4(3)	C(24)-C(19)-C(20) : 113.2(3)
C(37)-B(2)-C(48) : 98.1(3)	C(6)-C(7)-C(8) : 118.5(3)	C(24)-C(19)-B(1) : 119.5(3)
C(2)-B(2)-C(48) : 113.4(3)	C(7)-C(8)-C(1) : 123.6(3)	C(20)-C(19)-B(1) : 126.9(3)
C(37)-B(2)-P(1) : 110.4(2)	C(7)-C(8)-C(9) : 124.8(3)	C(21)-C(20)-C(19) : 122.8(3)

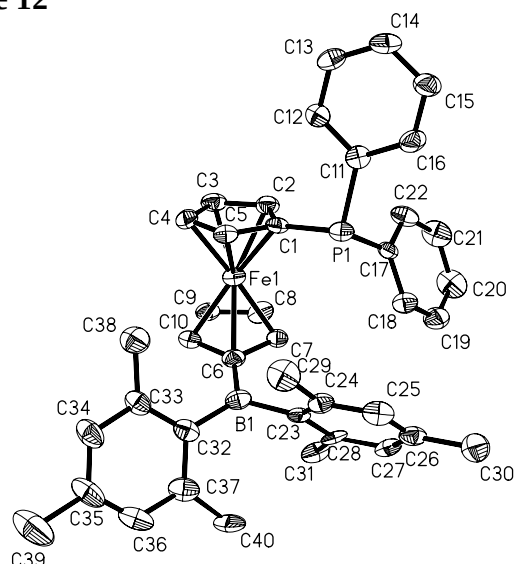
C(21)-C(20)-P(2) : 114.6(3)
C(19)-C(20)-P(2) : 122.6(2)
C(22)-C(21)-C(20) : 121.1(3)
C(21)-C(22)-C(23) : 118.4(3)
C(22)-C(23)-C(24) : 120.4(3)
C(23)-C(24)-C(19) : 124.1(3)
C(26)-C(25)-C(27) : 111.5(3)
C(26)-C(25)-P(2) : 113.1(3)
C(27)-C(25)-P(2) : 113.0(3)
C(29)-C(28)-C(30) : 110.6(3)
C(29)-C(28)-P(2) : 109.2(2)
C(30)-C(28)-P(2) : 110.4(2)
C(32)-C(31)-C(33) : 111.5(3)
C(32)-C(31)-P(1) : 112.7(2)
C(33)-C(31)-P(1) : 112.7(3)

C(35)-C(34)-C(36) : 109.9(3)
C(35)-C(34)-P(1) : 110.8(2)
C(36)-C(34)-P(1) : 116.9(3)
C(38)-C(37)-C(42) : 116.1(3)
C(38)-C(37)-B(2) : 133.6(3)
C(42)-C(37)-B(2) : 110.3(3)
C(37)-C(38)-C(39) : 121.8(3)
C(40)-C(39)-C(38) : 120.5(3)
C(39)-C(40)-C(41) : 119.6(3)
C(40)-C(41)-C(42) : 119.7(3)
C(41)-C(42)-C(37) : 122.1(3)
C(41)-C(42)-C(43) : 127.0(3)
C(37)-C(42)-C(43) : 110.9(3)
C(44)-C(43)-C(48) : 121.7(3)
C(44)-C(43)-C(42) : 127.3(3)

C(48)-C(43)-C(42) : 111.0(3)
C(45)-C(44)-C(43) : 119.7(3)
C(46)-C(45)-C(44) : 120.0(3)
C(45)-C(46)-C(47) : 120.9(3)
C(46)-C(47)-C(48) : 121.0(3)
C(47)-C(48)-C(43) : 116.7(3)
C(47)-C(48)-B(2) : 133.5(3)
C(43)-C(48)-B(2) : 109.7(3)
Cl(2')-C(49)-Cl(1') : 112.0(4)
Cl(2')-C(49)-Cl(2) : 7.3(5)
Cl(1')-C(49)-Cl(2) : 109.6(4)
Cl(2')-C(49)-Cl(1) : 112.0(5)
Cl(1')-C(49)-Cl(1) : 23.1(7)
Cl(2)-C(49)-Cl(1) : 112.7(5)

Composé 12

Formule empirique : C₄₀ H₄₀ B Fe P
Masse moléculaire : 618.35
Température : 173(2) K
Système cristallin : Monoclinic
Groupe spatial : P2(1)/c
Paramètre de maille : a = 8.2786(11) Å
b = 42.999(5) Å
c = 9.2730(12) Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 93.458(3)^\circ$
Volume : 3294.9(7) Å³
Z : 4
Densité (calculée) : 1.247 Mg/m³
Réflections collectées : 13434
Réflections indépendantes : 4208 [R(int) = 0.1385]
R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0712, wR2 = 0.1043
R (toutes les données) : R1 = 0.1511, wR2 = 0.1239
Largest diff. peak and hole : 0.349 and -0.314 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Fe(1)-C(7) : 2.022(6)	B(1)-C(32) : 1.580(9)	C(12)-C(13) : 1.383(7)	C(25)-C(26) : 1.396(8)
Fe(1)-C(3) : 2.024(6)	B(1)-C(23) : 1.583(9)	C(13)-C(14) : 1.358(8)	C(26)-C(27) : 1.390(8)
Fe(1)-C(2) : 2.033(6)	C(1)-C(5) : 1.422(7)	C(14)-C(15) : 1.383(8)	C(26)-C(30) : 1.512(8)
Fe(1)-C(4) : 2.043(6)	C(1)-C(2) : 1.428(8)	C(15)-C(16) : 1.370(8)	C(27)-C(28) : 1.391(8)
Fe(1)-C(9) : 2.047(6)	C(2)-C(3) : 1.403(8)	C(17)-C(18) : 1.387(7)	C(28)-C(31) : 1.523(8)
Fe(1)-C(8) : 2.048(6)	C(3)-C(4) : 1.417(8)	C(17)-C(22) : 1.387(8)	C(32)-C(37) : 1.420(8)
Fe(1)-C(1) : 2.049(6)	C(4)-C(5) : 1.417(8)	C(18)-C(19) : 1.375(8)	C(32)-C(33) : 1.428(8)
Fe(1)-C(5) : 2.059(6)	C(6)-C(10) : 1.438(8)	C(19)-C(20) : 1.367(9)	C(33)-C(34) : 1.389(8)
Fe(1)-C(10) : 2.061(6)	C(6)-C(7) : 1.446(8)	C(20)-C(21) : 1.378(9)	C(33)-C(38) : 1.504(8)
Fe(1)-C(6) : 2.089(5)	C(7)-C(8) : 1.382(7)	C(21)-C(22) : 1.395(9)	C(34)-C(35) : 1.381(9)
P(1)-C(1) : 1.814(6)	C(8)-C(9) : 1.410(8)	C(23)-C(24) : 1.410(8)	C(35)-C(36) : 1.367(9)
P(1)-C(11) : 1.841(6)	C(9)-C(10) : 1.415(8)	C(23)-C(28) : 1.418(8)	C(35)-C(39) : 1.526(9)
P(1)-C(17) : 1.842(6)	C(11)-C(16) : 1.385(8)	C(24)-C(25) : 1.380(8)	C(36)-C(37) : 1.382(9)
B(1)-C(6) : 1.564(9)	C(11)-C(12) : 1.396(8)	C(24)-C(29) : 1.515(8)	C(37)-C(40) : 1.505(9)

Angles (°)

C(7)-Fe(1)-C(3) : 148.4(3)	C(7)-Fe(1)-C(5) : 132.7(2)	C(1)-Fe(1)-C(6) : 124.2(2)
C(7)-Fe(1)-C(2) : 117.7(2)	C(3)-Fe(1)-C(5) : 68.5(2)	C(5)-Fe(1)-C(6) : 114.1(2)
C(3)-Fe(1)-C(2) : 40.5(2)	C(2)-Fe(1)-C(5) : 68.4(2)	C(10)-Fe(1)-C(6) : 40.5(2)
C(7)-Fe(1)-C(4) : 170.5(3)	C(4)-Fe(1)-C(5) : 40.4(2)	C(1)-P(1)-C(11) : 99.7(3)
C(3)-Fe(1)-C(4) : 40.8(2)	C(9)-Fe(1)-C(5) : 154.1(3)	C(1)-P(1)-C(17) : 103.9(3)
C(2)-Fe(1)-C(4) : 68.1(2)	C(8)-Fe(1)-C(5) : 165.6(3)	C(11)-P(1)-C(17) : 102.0(3)
C(7)-Fe(1)-C(9) : 67.5(2)	C(1)-Fe(1)-C(6) : 40.5(2)	C(6)-B(1)-C(23) : 122.4(6)
C(3)-Fe(1)-C(9) : 102.1(2)	C(7)-Fe(1)-C(10) : 67.6(2)	C(6)-B(1)-C(23) : 115.3(6)
C(2)-Fe(1)-C(9) : 120.8(3)	C(3)-Fe(1)-C(10) : 124.4(2)	C(32)-B(1)-C(23) : 122.0(6)
C(4)-Fe(1)-C(9) : 117.0(3)	C(2)-Fe(1)-C(10) : 159.3(3)	C(5)-C(1)-C(2) : 107.5(5)
C(7)-Fe(1)-C(8) : 39.7(2)	C(4)-Fe(1)-C(10) : 109.8(3)	C(5)-C(1)-P(1) : 121.9(5)
C(3)-Fe(1)-C(8) : 113.2(3)	C(9)-Fe(1)-C(10) : 40.3(2)	C(2)-C(1)-P(1) : 130.0(5)
C(2)-Fe(1)-C(8) : 103.2(3)	C(8)-Fe(1)-C(10) : 67.4(3)	C(5)-C(1)-Fe(1) : 70.1(3)
C(4)-Fe(1)-C(8) : 148.9(3)	C(1)-Fe(1)-C(10) : 159.1(2)	C(2)-C(1)-Fe(1) : 68.9(3)
C(9)-Fe(1)-C(8) : 40.3(2)	C(5)-Fe(1)-C(10) : 124.3(3)	P(1)-C(1)-Fe(1) : 133.0(3)
C(7)-Fe(1)-C(1) : 110.8(2)	C(7)-Fe(1)-C(6) : 41.2(2)	C(3)-C(2)-C(1) : 108.4(6)
C(3)-Fe(1)-C(1) : 68.6(2)	C(3)-Fe(1)-C(6) : 164.3(3)	C(3)-C(2)-Fe(1) : 69.4(3)
C(2)-Fe(1)-C(1) : 41.0(2)	C(2)-Fe(1)-C(6) : 155.2(3)	C(1)-C(2)-Fe(1) : 70.1(3)
C(4)-Fe(1)-C(1) : 68.1(2)	C(4)-Fe(1)-C(6) : 131.0(3)	C(2)-C(3)-C(4) : 108.0(6)
C(9)-Fe(1)-C(1) : 160.1(3)	C(9)-Fe(1)-C(6) : 68.6(2)	C(2)-C(3)-Fe(1) : 70.1(3)
C(8)-Fe(1)-C(1) : 125.6(3)	C(8)-Fe(1)-C(6) : 68.4(2)	C(4)-C(3)-Fe(1) : 70.3(3)

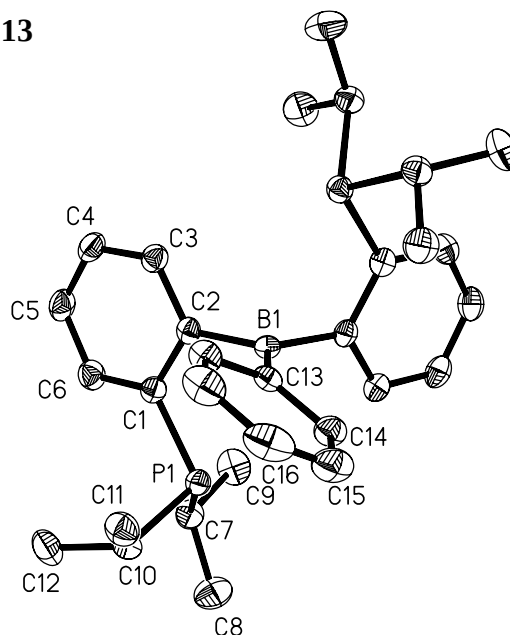
C(3)-C(4)-C(5) : 108.4(6)
C(3)-C(4)-Fe(1) : 68.9(4)
C(5)-C(4)-Fe(1) : 70.4(3)
C(4)-C(5)-C(1) : 107.6(6)
C(4)-C(5)-Fe(1) : 69.2(4)
C(1)-C(5)-Fe(1) : 69.4(3)
C(10)-C(6)-C(7) : 104.0(5)
C(10)-C(6)-B(1) : 131.7(6)
C(7)-C(6)-B(1) : 123.8(6)
C(10)-C(6)-Fe(1) : 68.7(3)
C(7)-C(6)-Fe(1) : 67.0(3)
B(1)-C(6)-Fe(1) : 133.8(4)
C(8)-C(7)-C(6) : 110.6(5)
C(8)-C(7)-Fe(1) : 71.2(3)
C(6)-C(7)-Fe(1) : 71.9(3)
C(7)-C(8)-C(9) : 108.2(6)
C(7)-C(8)-Fe(1) : 69.1(4)
C(9)-C(8)-Fe(1) : 69.8(4)
C(8)-C(9)-C(10) : 107.7(6)
C(8)-C(9)-Fe(1) : 69.9(4)
C(10)-C(9)-Fe(1) : 70.4(4)
C(9)-C(10)-C(6) : 109.6(6)
C(9)-C(10)-Fe(1) : 69.3(3)

C(6)-C(10)-Fe(1) : 70.8(3)
C(16)-C(11)-C(12) : 117.5(6)
C(16)-C(11)-P(1) : 119.1(5)
C(12)-C(11)-P(1) : 122.9(5)
C(13)-C(12)-C(11) : 120.6(6)
C(14)-C(13)-C(12) : 120.5(6)
C(13)-C(14)-C(15) : 119.9(6)
C(16)-C(15)-C(14) : 119.8(6)
C(15)-C(16)-C(11) : 121.6(6)
C(18)-C(17)-C(22) : 119.1(6)
C(18)-C(17)-P(1) : 116.5(4)
C(22)-C(17)-P(1) : 124.4(5)
C(19)-C(18)-C(17) : 120.0(6)
C(20)-C(19)-C(18) : 121.1(6)
C(19)-C(20)-C(21) : 119.9(7)
C(20)-C(21)-C(22) : 119.5(6)
C(17)-C(22)-C(21) : 120.3(6)
C(24)-C(23)-C(28) : 117.3(5)
C(24)-C(23)-B(1) : 120.5(6)
C(28)-C(23)-B(1) : 122.1(6)
C(25)-C(24)-C(23) : 121.5(6)
C(25)-C(24)-C(29) : 117.9(6)
C(23)-C(24)-C(29) : 120.6(6)

C(24)-C(25)-C(26) : 121.2(6)
C(27)-C(26)-C(25) : 117.8(6)
C(27)-C(26)-C(30) : 120.2(6)
C(25)-C(26)-C(30) : 121.9(7)
C(26)-C(27)-C(28) : 122.1(6)
C(27)-C(28)-C(23) : 120.0(6)
C(27)-C(28)-C(31) : 117.3(6)
C(23)-C(28)-C(31) : 122.7(6)
C(37)-C(32)-C(33) : 115.8(6)
C(37)-C(32)-B(1) : 120.0(6)
C(33)-C(32)-B(1) : 124.1(5)
C(34)-C(33)-C(32) : 120.9(6)
C(34)-C(33)-C(38) : 116.3(6)
C(32)-C(33)-C(38) : 122.7(5)
C(35)-C(34)-C(33) : 121.8(7)
C(36)-C(35)-C(34) : 117.7(6)
C(36)-C(35)-C(39) : 121.0(7)
C(34)-C(35)-C(39) : 121.3(8)
C(35)-C(36)-C(37) : 123.0(7)
C(36)-C(37)-C(32) : 120.7(7)
C(36)-C(37)-C(40) : 116.4(6)
C(32)-C(37)-C(40) : 122.8(6)

Composé 13

Formule empirique : C₃₀ H₄₁ B P₂
Masse moléculaire : 474.38
Température : 173(2) K
Système cristallin : Monoclinic
Groupe spatial : C2/c
Paramètre de maille : a = 23.8818(13) Å
b = 8.7067(5) Å
c = 14.1438(8) Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 108.2860(10)^\circ$
Volume : 2792.4(3) Å³
Z : 4
Densité (calculée) : 1.128 Mg/m³
Réflections collectées : 3800
Réflections indépendantes : 2583 [R(int) = 0.0250]
R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0347, wR2 = 0.0921
R (toutes les données) : R1 = 0.0418, wR2 = 0.0972
Largest diff. peak and hole : 0.368 and -0.203 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(1) : 1.8368(14)	C(1)-C(6) : 1.403(2)	C(7)-C(8) : 1.528(2)	1.4021(17)
P(1)-C(7) : 1.8627(16)	C(1)-C(2) : 1.408(2)	C(7)-C(9) : 1.528(2)	C(14)-C(15) : 1.389(2)
P(1)-C(10) : 1.8693(15)	C(2)-C(3) : 1.4052(19)	C(10)-C(12) : 1.528(2)	C(15)-C(16) : 1.385(2)
B(1)-C(13) : 1.559(3)	C(3)-C(4) : 1.390(2)	C(10)-C(11) : 1.532(2)	C(16)-C(15)#1 : 1.385(2)
B(1)-C(2) : 1.5941(17)	C(4)-C(5) : 1.380(2)	C(13)-C(14) : 1.4021(17)	
B(1)-C(2)#1 : 1.5941(17)	C(5)-C(6) : 1.388(2)	C(13)-C(14)#1 :	

Angles (°)

C(1)-P(1)-C(7) : 103.04(7)	C(3)-C(2)-B(1) : 122.84(12)	C(12)-C(10)-P(1) : 116.84(11)
C(1)-P(1)-C(10) : 104.89(6)	C(1)-C(2)-B(1) : 119.10(10)	C(11)-C(10)-P(1) : 110.57(11)
C(7)-P(1)-C(10) : 101.82(7)	C(4)-C(3)-C(2) : 121.20(15)	C(14)-C(13)-C(14)#1 :
C(13)-B(1)-C(2) : 119.86(8)	C(5)-C(4)-C(3) : 120.30(14)	117.64(18)
C(13)-B(1)-C(2)#1 : 119.86(8)	C(4)-C(5)-C(6) : 119.75(14)	C(14)-C(13)-B(1) : 121.18(9)
C(2)-B(1)-C(2)#1 : 120.28(17)	C(5)-C(6)-C(1) : 120.65(15)	C(14)#1-C(13)-B(1) : 121.18(9)
C(6)-C(1)-C(2) : 119.94(13)	C(8)-C(7)-C(9) : 110.96(13)	C(15)-C(14)-C(13) : 121.20(15)
C(6)-C(1)-P(1) : 124.32(12)	C(8)-C(7)-P(1) : 110.30(11)	C(16)-C(15)-C(14) : 119.83(16)
C(2)-C(1)-P(1) : 115.72(10)	C(9)-C(7)-P(1) : 109.83(11)	C(15)#1-C(16)-C(15) : 120.2(2)
C(3)-C(2)-C(1) : 118.05(13)	C(12)-C(10)-C(11) : 109.90(13)	

Composé 14

Formule empirique : C₃₆ H₅₄ B P₃

Masse moléculaire : 590.51

Température : 173(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 15.1577(13) Å

b = 10.9051(9) Å

c = 21.0180(17) Å

β = 92.211(2)°

Volume : 2694.7(3) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.130 Mg/m³

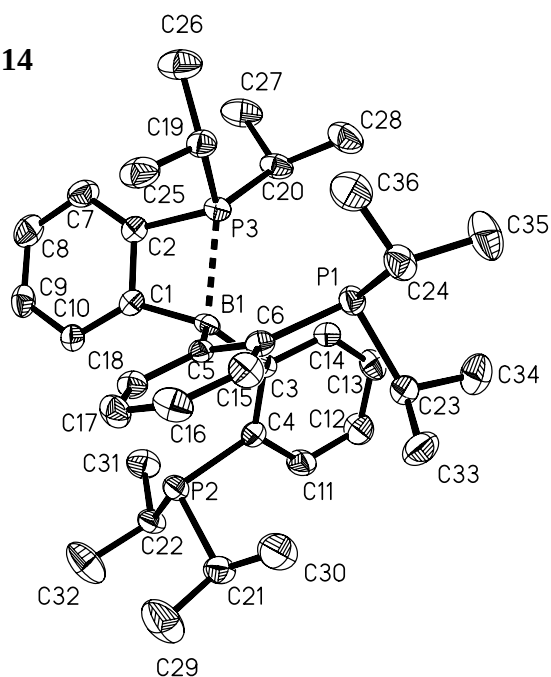
Réflexions collectées : 17189

Réflexions indépendantes : 5859 [R(int) = 0.0913]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0482, wR2 = 0.0865

R (toutes les données) : R1 = 0.1050, wR2 = 0.1007

Largest diff. peak and hole : 0.298 and -0.242 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(6) : 1.841(3)	B(1)-C(3) : 1.629(4)	C(7)-C(8) : 1.378(4)	C(20)-C(28) : 1.528(4)
P(1)-C(24) : 1.868(3)	B(1)-C(1) : 1.649(4)	C(8)-C(9) : 1.381(4)	C(20)-C(27) : 1.532(4)
P(1)-C(23) : 1.869(3)	C(1)-C(2) : 1.403(4)	C(9)-C(10) : 1.381(4)	C(21)-C(29) : 1.510(4)
P(2)-C(4) : 1.853(3)	C(1)-C(10) : 1.404(4)	C(11)-C(12) : 1.375(4)	C(21)-C(30) : 1.519(4)
P(2)-C(22) : 1.875(3)	C(2)-C(7) : 1.391(4)	C(12)-C(13) : 1.384(4)	C(22)-C(32) : 1.525(4)
P(2)-C(21) : 1.876(3)	C(3)-C(14) : 1.401(3)	C(13)-C(14) : 1.382(4)	C(22)-C(31) : 1.532(4)
P(3)-C(2) : 1.793(3)	C(3)-C(4) : 1.417(4)	C(15)-C(16) : 1.372(4)	C(23)-C(33) : 1.531(4)
P(3)-C(19) : 1.847(3)	C(4)-C(11) : 1.392(4)	C(16)-C(17) : 1.380(4)	C(23)-C(34) : 1.534(4)
P(3)-C(20) : 1.851(3)	C(5)-C(18) : 1.397(4)	C(17)-C(18) : 1.381(4)	C(24)-C(36) : 1.521(4)
P(3)-B(1) : 2.150(3)	C(5)-C(6) : 1.424(4)	C(19)-C(25) : 1.523(4)	C(24)-C(35) : 1.524(4)
B(1)-C(5) : 1.618(4)	C(6)-C(15) : 1.403(4)	C(19)-C(26) : 1.534(4)	

Angles (°)

C(6)-P(1)-C(24) : 104.01(13)	C(7)-C(2)-P(3) : 137.8(2)	C(16)-C(15)-C(6) : 122.6(3)
C(6)-P(1)-C(23) : 98.77(13)	C(1)-C(2)-P(3) : 98.9(2)	C(15)-C(16)-C(17) : 119.1(3)
C(24)-P(1)-C(23) : 104.39(14)	C(14)-C(3)-C(4) : 115.2(2)	C(16)-C(17)-C(18) : 119.5(3)
C(4)-P(2)-C(22) : 101.62(12)	C(14)-C(3)-B(1) : 121.6(2)	C(17)-C(18)-C(5) : 123.3(3)
C(4)-P(2)-C(21) : 100.76(13)	C(4)-C(3)-B(1) : 123.2(2)	C(25)-C(19)-C(26) : 108.5(3)
C(22)-P(2)-C(21) : 100.78(13)	C(11)-C(4)-C(3) : 120.2(3)	C(25)-C(19)-P(3) : 111.53(19)
C(2)-P(3)-C(19) : 109.33(13)	C(11)-C(4)-P(2) : 118.8(2)	C(26)-C(19)-P(3) : 114.4(2)
C(2)-P(3)-C(20) : 110.27(13)	C(3)-C(4)-P(2) : 120.9(2)	C(28)-C(20)-C(27) : 112.1(2)
C(19)-P(3)-C(20) : 108.71(13)	C(18)-C(5)-C(6) : 116.7(2)	C(28)-C(20)-P(3) : 112.0(2)
C(2)-P(3)-B(1) : 76.05(13)	C(18)-C(5)-B(1) : 117.3(2)	C(27)-C(20)-P(3) : 115.2(2)
C(19)-P(3)-B(1) : 121.16(13)	C(6)-C(5)-B(1) : 126.0(2)	C(29)-C(21)-C(30) : 108.6(3)
C(20)-P(3)-B(1) : 124.46(13)	C(15)-C(6)-C(5) : 118.7(2)	C(29)-C(21)-P(2) : 110.4(2)
C(5)-B(1)-C(3) : 116.6(2)	C(15)-C(6)-P(1) : 121.3(2)	C(30)-C(21)-P(2) : 111.9(2)
C(5)-B(1)-C(1) : 115.9(2)	C(5)-C(6)-P(1) : 120.0(2)	C(32)-C(22)-C(31) : 109.2(2)
C(3)-B(1)-C(1) : 116.2(2)	C(8)-C(7)-C(2) : 118.1(3)	C(32)-C(22)-P(2) : 110.7(2)
C(5)-B(1)-P(3) : 110.42(18)	C(7)-C(8)-C(9) : 120.2(3)	C(31)-C(22)-P(2) : 111.25(19)
C(3)-B(1)-P(3) : 112.75(19)	C(8)-C(9)-C(10) : 121.5(3)	C(33)-C(23)-C(34) : 110.8(2)
C(1)-B(1)-P(3) : 78.74(16)	C(9)-C(10)-C(1) : 120.3(3)	C(33)-C(23)-P(1) : 116.0(2)
C(2)-C(1)-C(10) : 116.5(2)	C(12)-C(11)-C(4) : 122.5(3)	C(34)-C(23)-P(1) : 112.8(2)
C(2)-C(1)-B(1) : 106.2(2)	C(11)-C(12)-C(13) : 118.6(3)	C(36)-C(24)-C(35) : 110.2(3)
C(10)-C(1)-B(1) : 137.3(2)	C(14)-C(13)-C(12) : 119.1(3)	C(36)-C(24)-P(1) : 109.6(2)
C(7)-C(2)-C(1) : 123.4(3)	C(13)-C(14)-C(3) : 124.2(3)	C(35)-C(24)-P(1) : 110.3(2)

Composé 15

Formule empirique : C₃₃ H₄₅ B Cl P Pd

Masse moléculaire : 625.32

Température : 193(2) K

Système cristallin : Triclinic

Groupe spatial : P-1

Paramètre de maille : a = 9.997(3) Å

b = 10.740(3) Å

c = 14.848(4) Å

$\alpha = 78.838(5)^\circ$

$\beta = 85.574(5)^\circ$

$\gamma = 82.918(4)^\circ$

Volume : 1549.9(7) Å³

Z : 2

Densité (calculée) : 1.340 Mg/m³

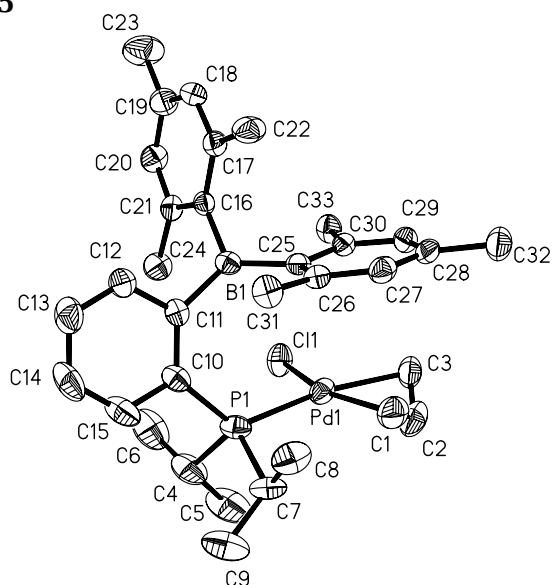
Réflexions collectées : 9110

Réflexions indépendantes : 6224 [R(int) = 0.0265]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0390, wR2 = 0.0879

R (toutes les données) : R1 = 0.0576, wR2 = 0.0951

Largest diff. peak and hole : 0.673 and -0.487 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

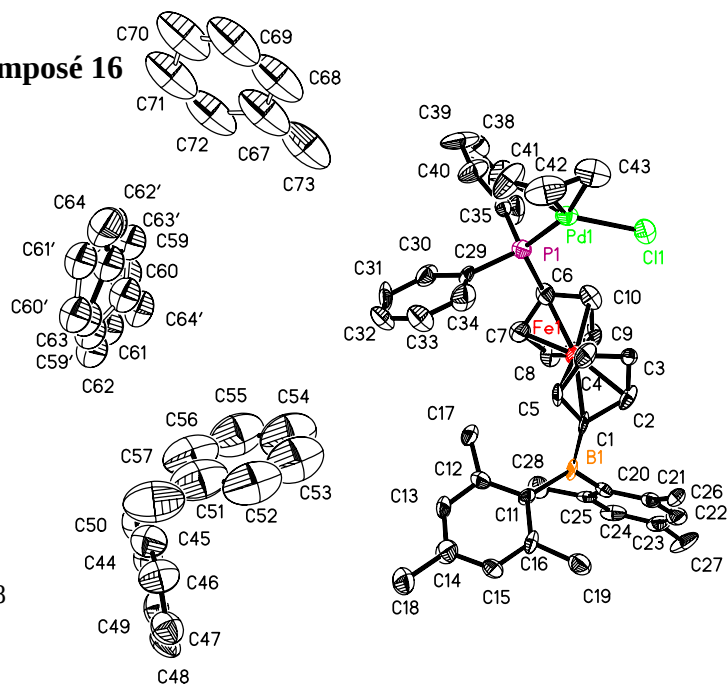
Pd(1)-C(1) : 2.144(4)	C(4)-C(6) : 1.512(6)	C(14)-C(15) : 1.375(5)	C(21)-C(24) : 1.517(4)
Pd(1)-C(2) : 2.148(4)	C(4)-C(5) : 1.539(5)	B(1)-C(25) : 1.576(4)	C(25)-C(30) : 1.418(4)
Pd(1)-C(3) : 2.202(4)	C(7)-C(9) : 1.511(11)	B(1)-C(16) : 1.591(4)	C(25)-C(26) : 1.421(4)
Pd(1)-P(1) : 2.3343(11)	C(7)-C(8) : 1.556(11)	B(1)-Cl(1) : 4.381(5)	C(26)-C(27) : 1.390(4)
Pd(1)-Cl(1) : 2.3702(9)	C(7')-C(9') : 1.505(14)	C(16)-C(21) : 1.414(4)	C(26)-C(31) : 1.511(4)
Pd(1)-B(1) : 3.850(5)	C(7')-C(8') : 1.536(12)	C(16)-C(17) : 1.416(4)	C(27)-C(28) : 1.384(5)
C(1)-C(2) : 1.359(6)	C(10)-C(15) : 1.399(5)	C(17)-C(18) : 1.388(4)	C(28)-C(29) : 1.382(4)
C(2)-C(3) : 1.413(6)	C(10)-C(11) : 1.418(4)	C(17)-C(22) : 1.518(4)	C(28)-C(32) : 1.509(4)
P(1)-C(10) : 1.854(3)	C(11)-C(12) : 1.410(4)	C(18)-C(19) : 1.388(4)	C(29)-C(30) : 1.394(4)
P(1)-C(4) : 1.862(3)	C(11)-B(1) : 1.579(5)	C(19)-C(20) : 1.386(5)	C(30)-C(33) : 1.511(4)
P(1)-C(7) : 1.895(10)	C(12)-C(13) : 1.375(5)	C(19)-C(23) : 1.499(5)	
P(1)-C(7') : 1.901(13)	C(13)-C(14) : 1.371(6)	C(20)-C(21) : 1.393(4)	

Angles (°)

C(1)-Pd(1)-C(2) : 36.91(16)	C(6)-C(4)-C(5) : 111.1(3)	C(18)-C(17)-C(16) : 119.8(3)
C(1)-Pd(1)-C(3) : 67.48(17)	C(6)-C(4)-P(1) : 112.7(3)	C(18)-C(17)-C(22) : 117.4(3)
C(2)-Pd(1)-C(3) : 37.89(16)	C(5)-C(4)-P(1) : 110.6(3)	C(16)-C(17)-C(22) : 122.8(3)
C(1)-Pd(1)-P(1) : 101.05(14)	C(9)-C(7)-C(8) : 109.6(9)	C(17)-C(18)-C(19) : 122.5(3)
C(2)-Pd(1)-P(1) : 129.72(13)	C(9)-C(7)-P(1) : 116.3(7)	C(20)-C(19)-C(18) : 117.6(3)
C(3)-Pd(1)-P(1) : 167.57(11)	C(8)-C(7)-P(1) : 111.5(8)	C(20)-C(19)-C(23) : 121.4(3)
C(1)-Pd(1)-Cl(1) : 159.49(13)	C(9')-C(7')-C(8') : 112.3(10)	C(18)-C(19)-C(23) : 120.9(3)
C(2)-Pd(1)-Cl(1) : 124.55(12)	C(9')-C(7')-P(1) : 108.7(11)	C(19)-C(20)-C(21) : 121.9(3)
C(3)-Pd(1)-Cl(1) : 92.00(11)	C(8')-C(7')-P(1) : 107.9(8)	C(20)-C(21)-C(16) : 120.2(3)
P(1)-Pd(1)-Cl(1) : 99.41(4)	C(15)-C(10)-C(11) : 118.4(3)	C(20)-C(21)-C(24) : 118.4(3)
C(2)-C(1)-Pd(1) : 71.7(2)	C(15)-C(10)-P(1) : 115.0(2)	C(16)-C(21)-C(24) : 121.4(3)
C(1)-C(2)-C(3) : 121.2(4)	C(11)-C(10)-P(1) : 126.5(2)	C(30)-C(25)-C(26) : 117.7(3)
C(1)-C(2)-Pd(1) : 71.4(2)	C(12)-C(11)-C(10) : 116.3(3)	C(30)-C(25)-B(1) : 120.2(2)
C(3)-C(2)-Pd(1) : 73.1(2)	C(12)-C(11)-B(1) : 110.8(3)	C(26)-C(25)-B(1) : 121.4(3)
C(2)-C(3)-Pd(1) : 69.0(2)	C(10)-C(11)-B(1) : 132.8(3)	C(27)-C(26)-C(25) : 119.8(3)
C(10)-P(1)-C(4) : 101.39(16)	C(13)-C(12)-C(11) : 124.1(3)	C(27)-C(26)-C(31) : 117.5(3)
C(10)-P(1)-C(7) : 109.4(3)	C(14)-C(13)-C(12) : 118.7(3)	C(25)-C(26)-C(31) : 122.3(3)
C(4)-P(1)-C(7) : 106.0(3)	C(13)-C(14)-C(15) : 119.4(4)	C(28)-C(27)-C(26) : 122.5(3)
C(10)-P(1)-C(7') : 94.8(3)	C(14)-C(15)-C(10) : 123.0(3)	C(29)-C(28)-C(27) : 117.8(3)
C(4)-P(1)-C(7') : 97.9(4)	C(25)-B(1)-C(11) : 124.7(3)	C(29)-C(28)-C(32) : 120.6(3)
C(7)-P(1)-C(7') : 19.0(4)	C(25)-B(1)-C(16) : 118.1(3)	C(27)-C(28)-C(32) : 121.7(3)
C(10)-P(1)-Pd(1) : 125.49(11)	C(11)-B(1)-C(16) : 116.1(3)	C(28)-C(29)-C(30) : 122.3(3)
C(4)-P(1)-Pd(1) : 111.51(13)	C(21)-C(16)-C(17) : 117.9(3)	C(29)-C(30)-C(25) : 119.9(3)
C(7)-P(1)-Pd(1) : 101.9(3)	C(21)-C(16)-B(1) : 121.4(2)	C(29)-C(30)-C(33) : 117.4(3)
C(7')-P(1)-Pd(1) : 120.9(3)	C(17)-C(16)-B(1) : 120.7(2)	C(25)-C(30)-C(33) : 122.7(3)

Composé 16

Formule empirique : C_{67.50} H₇₃ B Cl Fe P Pd
Masse moléculaire : 1123.74
Température : 173(2) K
Système cristallin : Monoclinic
Groupe spatial : P2(1)/c
Paramètre de maille : a = 14.194(2) Å
b = 18.644(3) Å
c = 21.805(4) Å
β = 99.221(4)°
Volume : 5695.5(17) Å³
Z : 4
Densité (calculée) : 1.311 Mg/m³
Réflexions collectées : 22094
Réflexions indépendantes : 6851 [R(int) = 0.2811]
R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0645, wR2 = 0.0808
R (toutes les données) : R1 = 0.2266, wR2 = 0.1188
Largest diff. peak and hole : 0.537 and -0.378 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Pd(1)-C(41) : 2.114(11)	C(4)-C(5) : 1.406(13)	C(29)-C(34) : 1.413(15)	C(54)-C(55) : 1.378(14)
Pd(1)-C(42) : 2.135(13)	C(6)-C(10) : 1.429(13)	C(30)-C(31) : 1.376(14)	C(55)-C(56) : 1.378(14)
Pd(1)-C(43) : 2.217(11)	C(6)-C(7) : 1.454(13)	C(31)-C(32) : 1.377(16)	C(58)-C(63) : 1.401(15)
Pd(1)-P(1) : 2.311(3)	C(7)-C(8) : 1.410(12)	C(32)-C(33) : 1.348(16)	C(58)-C(59) : 1.403(15)
Pd(1)-Cl(1) : 2.359(3)	C(8)-C(9) : 1.387(13)	C(33)-C(34) : 1.373(15)	C(58)-C(64) : 1.405(18)
Fe(1)-C(2) : 2.015(10)	C(9)-C(10) : 1.402(13)	C(35)-C(36) : 1.356(14)	C(59)-C(60) : 1.386(16)
Fe(1)-C(10) : 2.016(11)	C(11)-C(12) : 1.417(13)	C(35)-C(40) : 1.407(13)	C(60)-C(61) : 1.348(15)
Fe(1)-C(9) : 2.032(11)	C(11)-C(16) : 1.424(13)	C(36)-C(37) : 1.417(16)	C(61)-C(62) : 1.334(15)
Fe(1)-C(4) : 2.036(13)	C(12)-C(13) : 1.370(13)	C(37)-C(38) : 1.348(17)	C(62)-C(63) : 1.395(15)
Fe(1)-C(6) : 2.038(9)	C(12)-C(17) : 1.492(13)	C(38)-C(39) : 1.364(17)	C(58')-C(63') : 1.399(16)
Fe(1)-C(3) : 2.044(12)	C(13)-C(14) : 1.381(14)	C(39)-C(40) : 1.394(16)	C(58')-C(64') : 1.403(18)
Fe(1)-C(5) : 2.055(11)	C(14)-C(15) : 1.390(14)	C(41)-C(42) : 1.386(17)	C(58')-C(59') : 1.406(16)
Fe(1)-C(8) : 2.058(11)	C(14)-C(18) : 1.517(14)	C(42)-C(43) : 1.371(17)	C(59')-C(60') : 1.394(16)
Fe(1)-C(7) : 2.064(11)	C(15)-C(16) : 1.366(13)	C(44)-C(45) : 1.393(12)	C(60')-C(61') : 1.345(16)
Fe(1)-C(1) : 2.096(10)	C(16)-C(19) : 1.508(13)	C(44)-C(49) : 1.405(12)	C(61')-C(62') : 1.353(16)
P(1)-C(35) : 1.808(11)	C(20)-C(21) : 1.408(14)	C(44)-C(50) : 1.441(14)	C(62')-C(63') : 1.397(16)
P(1)-C(6) : 1.809(10)	C(20)-C(25) : 1.410(14)	C(45)-C(46) : 1.389(13)	C(67)-C(72) : 1.403(15)
P(1)-C(29) : 1.821(12)	C(21)-C(22) : 1.392(13)	C(46)-C(47) : 1.357(12)	C(67)-C(73) : 1.404(19)
B(1)-C(1) : 1.545(15)	C(21)-C(26) : 1.511(14)	C(47)-C(48) : 1.346(12)	C(67)-C(68) : 1.410(15)
B(1)-C(20) : 1.563(15)	C(22)-C(23) : 1.368(15)	C(48)-C(49) : 1.399(12)	C(68)-C(69) : 1.389(16)
B(1)-C(11) : 1.590(15)	C(23)-C(24) : 1.405(15)	C(51)-C(57) : 1.353(16)	C(69)-C(70) : 1.346(16)
C(1)-C(5) : 1.434(12)	C(23)-C(27) : 1.509(14)	C(51)-C(52) : 1.403(14)	C(70)-C(71) : 1.345(16)
C(1)-C(2) : 1.467(13)	C(24)-C(25) : 1.385(13)	C(51)-C(56) : 1.415(14)	C(71)-C(72) : 1.395(16)
C(2)-C(3) : 1.422(14)	C(25)-C(28) : 1.508(13)	C(52)-C(53) : 1.418(14)	
C(3)-C(4) : 1.388(13)	C(29)-C(30) : 1.412(14)	C(53)-C(54) : 1.304(14)	

Angles (°)

C(41)-Pd(1)-C(42) : 38.1(5)	C(2)-Fe(1)-C(10) : 118.6(5)	C(2)-Fe(1)-C(3) : 41.0(4)
C(41)-Pd(1)-C(43) : 67.3(5)	C(2)-Fe(1)-C(9) : 104.3(5)	C(10)-Fe(1)-C(3) : 101.0(5)
C(42)-Pd(1)-C(43) : 36.6(5)	C(10)-Fe(1)-C(9) : 40.5(4)	C(9)-Fe(1)-C(3) : 116.3(5)
C(41)-Pd(1)-P(1) : 97.0(4)	C(2)-Fe(1)-C(4) : 67.4(4)	C(4)-Fe(1)-C(3) : 39.8(4)
C(42)-Pd(1)-P(1) : 129.6(6)	C(10)-Fe(1)-C(4) : 118.0(5)	C(6)-Fe(1)-C(3) : 120.0(4)
C(43)-Pd(1)-P(1) : 164.3(4)	C(9)-Fe(1)-C(4) : 151.9(6)	C(2)-Fe(1)-C(5) : 68.0(4)
C(41)-Pd(1)-Cl(1) : 158.8(4)	C(2)-Fe(1)-C(6) : 156.0(5)	C(10)-Fe(1)-C(5) : 155.8(5)
C(42)-Pd(1)-Cl(1) : 126.2(6)	C(10)-Fe(1)-C(6) : 41.3(4)	C(9)-Fe(1)-C(5) : 163.6(5)
C(43)-Pd(1)-Cl(1) : 92.8(4)	C(9)-Fe(1)-C(6) : 68.6(4)	C(4)-Fe(1)-C(5) : 40.2(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(1) : 102.61(11)	C(4)-Fe(1)-C(6) : 107.5(4)	C(6)-Fe(1)-C(5) : 124.2(4)

C(3)-Fe(1)-C(5) : 68.1(4)
C(2)-Fe(1)-C(8) : 121.6(5)
C(10)-Fe(1)-C(8) : 67.7(4)
C(9)-Fe(1)-C(8) : 39.6(4)
C(4)-Fe(1)-C(8) : 166.9(5)
C(6)-Fe(1)-C(8) : 68.3(4)
C(3)-Fe(1)-C(8) : 153.3(5)
C(5)-Fe(1)-C(8) : 131.1(5)
C(2)-Fe(1)-C(7) : 158.8(5)
C(10)-Fe(1)-C(7) : 69.0(4)
C(9)-Fe(1)-C(7) : 67.8(5)
C(4)-Fe(1)-C(7) : 128.8(5)
C(6)-Fe(1)-C(7) : 41.5(4)
C(3)-Fe(1)-C(7) : 160.2(5)
C(5)-Fe(1)-C(7) : 113.9(5)
C(8)-Fe(1)-C(7) : 40.0(4)
C(2)-Fe(1)-C(1) : 41.8(4)
C(10)-Fe(1)-C(1) : 158.0(5)
C(9)-Fe(1)-C(1) : 124.4(4)
C(4)-Fe(1)-C(1) : 68.3(4)
C(6)-Fe(1)-C(1) : 160.5(5)
C(3)-Fe(1)-C(1) : 69.9(4)
C(5)-Fe(1)-C(1) : 40.4(4)
C(8)-Fe(1)-C(1) : 111.2(4)
C(7)-Fe(1)-C(1) : 125.4(4)
C(35)-P(1)-C(6) : 102.4(5)
C(35)-P(1)-C(29) : 103.3(6)
C(6)-P(1)-C(29) : 102.5(5)
C(35)-P(1)-Pd(1) : 112.9(4)
C(6)-P(1)-Pd(1) : 120.7(4)
C(29)-P(1)-Pd(1) : 113.0(5)
C(1)-B(1)-C(20) : 121.7(10)
C(1)-B(1)-C(11) : 116.9(10)
C(20)-B(1)-C(11) : 121.3(9)
C(5)-C(1)-C(2) : 103.4(9)
C(5)-C(1)-B(1) : 131.3(11)
C(2)-C(1)-B(1) : 125.2(10)
C(5)-C(1)-Fe(1) : 68.3(6)
C(2)-C(1)-Fe(1) : 66.2(6)
B(1)-C(1)-Fe(1) : 130.5(7)
C(3)-C(2)-C(1) : 110.3(9)
C(3)-C(2)-Fe(1) : 70.6(6)
C(1)-C(2)-Fe(1) : 72.1(6)
C(4)-C(3)-C(2) : 106.3(10)
C(4)-C(3)-Fe(1) : 69.8(7)
C(2)-C(3)-Fe(1) : 68.4(7)
C(3)-C(4)-C(5) : 110.4(11)
C(3)-C(4)-Fe(1) : 70.4(7)
C(5)-C(4)-Fe(1) : 70.6(7)
C(4)-C(5)-C(1) : 109.6(10)
C(4)-C(5)-Fe(1) : 69.2(7)
C(1)-C(5)-Fe(1) : 71.3(6)
C(10)-C(6)-C(7) : 106.6(9)
C(10)-C(6)-P(1) : 127.4(9)

C(7)-C(6)-P(1) : 126.0(9)
C(10)-C(6)-Fe(1) : 68.5(6)
C(7)-C(6)-Fe(1) : 70.2(6)
P(1)-C(6)-Fe(1) : 127.9(6)
C(8)-C(7)-C(6) : 106.8(10)
C(8)-C(7)-Fe(1) : 69.8(6)
C(6)-C(7)-Fe(1) : 68.3(6)
C(9)-C(8)-C(7) : 109.5(10)
C(9)-C(8)-Fe(1) : 69.2(7)
C(7)-C(8)-Fe(1) : 70.2(6)
C(8)-C(9)-C(10) : 108.9(10)
C(8)-C(9)-Fe(1) : 71.2(6)
C(10)-C(9)-Fe(1) : 69.1(6)
C(9)-C(10)-C(6) : 108.2(10)
C(9)-C(10)-Fe(1) : 70.4(6)
C(6)-C(10)-Fe(1) : 70.2(6)
C(12)-C(11)-C(16) : 115.5(10)
C(12)-C(11)-B(1) : 124.7(9)
C(16)-C(11)-B(1) : 119.8(9)
C(13)-C(12)-C(11) : 119.7(11)
C(13)-C(12)-C(17) : 116.9(11)
C(11)-C(12)-C(17) : 123.3(10)
C(12)-C(13)-C(14) : 125.2(11)
C(13)-C(14)-C(15) : 114.9(11)
C(13)-C(14)-C(18) : 123.0(12)
C(15)-C(14)-C(18) : 122.1(11)
C(16)-C(15)-C(14) : 122.7(11)
C(15)-C(16)-C(11) : 121.9(10)
C(15)-C(16)-C(19) : 117.3(11)
C(11)-C(16)-C(19) : 120.8(10)
C(21)-C(20)-C(25) : 116.5(11)
C(21)-C(20)-B(1) : 123.3(11)
C(25)-C(20)-B(1) : 120.1(10)
C(22)-C(21)-C(20) : 120.8(12)
C(22)-C(21)-C(26) : 115.4(11)
C(20)-C(21)-C(26) : 123.6(11)
C(23)-C(22)-C(21) : 122.6(12)
C(22)-C(23)-C(24) : 117.2(12)
C(22)-C(23)-C(27) : 123.5(13)
C(24)-C(23)-C(27) : 119.4(13)
C(25)-C(24)-C(23) : 121.3(13)
C(24)-C(25)-C(20) : 121.4(11)
C(24)-C(25)-C(28) : 117.7(12)
C(20)-C(25)-C(28) : 120.9(11)
C(30)-C(29)-C(34) : 117.3(12)
C(30)-C(29)-P(1) : 122.8(11)
C(34)-C(29)-P(1) : 119.9(11)
C(31)-C(30)-C(29) : 121.2(12)
C(30)-C(31)-C(32) : 119.7(13)
C(33)-C(32)-C(31) : 120.0(14)
C(32)-C(33)-C(34) : 122.4(14)
C(33)-C(34)-C(29) : 119.4(13)
C(36)-C(35)-C(40) : 117.3(11)
C(36)-C(35)-P(1) : 122.9(10)

C(40)-C(35)-P(1) : 119.8(10)
C(35)-C(36)-C(37) : 122.5(13)
C(38)-C(37)-C(36) : 119.2(15)
C(37)-C(38)-C(39) : 119.6(15)
C(38)-C(39)-C(40) : 121.7(14)
C(39)-C(40)-C(35) : 119.5(12)
C(42)-C(41)-Pd(1) : 71.8(8)
C(43)-C(42)-C(41) : 121.2(15)
C(43)-C(42)-Pd(1) : 75.0(8)
C(41)-C(42)-Pd(1) : 70.1(8)
C(42)-C(43)-Pd(1) : 68.4(8)
C(45)-C(44)-C(49) : 116.7(13)
C(45)-C(44)-C(50) : 121.2(12)
C(49)-C(44)-C(50) : 122.1(12)
C(46)-C(45)-C(44) : 120.2(13)
C(47)-C(46)-C(45) : 122.7(12)
C(48)-C(47)-C(46) : 118.2(13)
C(47)-C(48)-C(49) : 121.7(12)
C(48)-C(49)-C(44) : 120.6(12)
C(57)-C(51)-C(52) : 119.5(16)
C(57)-C(51)-C(56) : 118.6(16)
C(52)-C(51)-C(56) : 121.9(17)
C(51)-C(52)-C(53) : 115.4(15)
C(54)-C(53)-C(52) : 126.1(17)
C(53)-C(54)-C(55) : 115.2(17)
C(56)-C(55)-C(54) : 126.8(16)
C(55)-C(56)-C(51) : 114.6(16)
C(63)-C(58)-C(59) : 120.3(18)
C(63)-C(58)-C(64) : 120.3(18)
C(59)-C(58)-C(64) : 119.3(17)
C(60)-C(59)-C(58) : 116.8(18)
C(61)-C(60)-C(59) : 123.3(18)
C(62)-C(61)-C(60) : 119(2)
C(61)-C(62)-C(63) : 122.2(19)
C(62)-C(63)-C(58) : 117.4(18)
C(63')-C(58')-C(64') : 120(2)
C(63')-C(58')-C(59') : 119(2)
C(64')-C(58')-C(59') : 118.8(19)
C(60')-C(59')-C(58') : 115.8(19)
C(61')-C(60')-C(59') : 125(2)
C(60')-C(61')-C(62') : 117(2)
C(61')-C(62')-C(63') : 123(2)
C(62')-C(63')-C(58') : 118.2(19)
C(72)-C(67)-C(73) : 120.5(19)
C(72)-C(67)-C(68) : 120.4(19)
C(73)-C(67)-C(68) : 119.1(19)
C(69)-C(68)-C(67) : 116.6(19)
C(70)-C(69)-C(68) : 123(2)
C(71)-C(70)-C(69) : 118(2)
C(70)-C(71)-C(72) : 122(2)
C(71)-C(72)-C(67) : 117.3(18)

Composé 17

Formule empirique : C₂₇ H₄₅ B Cl P Pd

Masse moléculaire : 553.26

Température : 133(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/n

Paramètre de maille : a = 8.8669(6) Å

b = 19.9702(15) Å

c = 15.3635(11) Å

β = 97.8960(10)°

Volume : 2694.7(3) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.364 Mg/m³

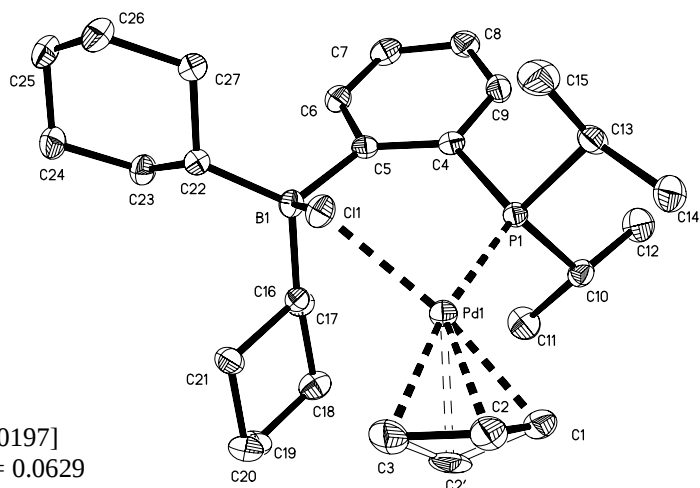
Réflexions collectées : 15501

Réflexions indépendantes : 5500 [R(int) = 0.0197]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0251, wR2 = 0.0629

R (toutes les données) : R1 = 0.0314, wR2 = 0.0663

Largest diff. peak and hole : 0.567 and -0.378 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Pd(1)-C(1) : 2.136(2)	C(3)-C(2') : 1.294(9)	P(1)-C(10) : 1.856(2)	C(18)-C(19) : 1.523(3)
Pd(1)-C(2) : 2.138(3)	C(4)-C(9) : 1.404(3)	C(10)-C(12) : 1.517(3)	C(19)-C(20) : 1.522(3)
Pd(1)-C(2') : 2.172(7)	C(4)-C(5) : 1.419(3)	C(10)-C(11) : 1.529(3)	C(20)-C(21) : 1.534(3)
Pd(1)-C(3) : 2.205(2)	C(4)-P(1) : 1.845(2)	C(13)-C(15) : 1.524(3)	C(22)-C(27) : 1.544(3)
Pd(1)-P(1) : 2.2961(5)	C(5)-C(6) : 1.421(3)	C(13)-C(14) : 1.526(3)	C(22)-C(23) : 1.545(3)
Pd(1)-Cl(1) : 2.3516(5)	C(5)-B(1) : 1.628(3)	B(1)-C(16) : 1.621(3)	C(23)-C(24) : 1.532(3)
Cl(1)-B(1) : 2.165(2)	C(6)-C(7) : 1.380(3)	B(1)-C(22) : 1.633(3)	C(24)-C(25) : 1.521(3)
C(1)-C(2) : 1.401(4)	C(7)-C(8) : 1.387(3)	C(16)-C(21) : 1.536(3)	C(25)-C(26) : 1.527(4)
C(1)-C(2') : 1.438(9)	C(8)-C(9) : 1.387(3)	C(16)-C(17) : 1.544(3)	C(26)-C(27) : 1.531(3)
C(2)-C(3) : 1.395(4)	P(1)-C(13) : 1.850(2)	C(17)-C(18) : 1.530(3)	

Angles (°)

C(1)-Pd(1)-C(2) : 38.26(11)	C(2)-C(3)-Pd(1) : 68.68(15)	C(15)-C(13)-P(1) : 109.42(16)
C(1)-Pd(1)-C(2') : 39.0(2)	C(3)-C(2')-C(1) : 127.0(7)	C(14)-C(13)-P(1) : 110.88(15)
C(2)-Pd(1)-C(2') : 31.1(2)	C(3)-C(2')-Pd(1) : 74.2(4)	C(16)-B(1)-C(5) : 113.14(17)
C(1)-Pd(1)-C(3) : 68.56(9)	C(1)-C(2')-Pd(1) : 69.2(3)	C(16)-B(1)-C(22) : 117.58(17)
C(2)-Pd(1)-C(3) : 37.44(11)	C(9)-C(4)-C(5) : 120.24(19)	C(5)-B(1)-C(22) : 118.37(17)
C(2')-Pd(1)-C(3) : 34.4(2)	C(9)-C(4)-P(1) : 114.17(15)	C(16)-B(1)-Cl(1) : 102.87(13)
C(1)-Pd(1)-P(1) : 100.99(6)	C(5)-C(4)-P(1) : 125.47(15)	C(5)-B(1)-Cl(1) : 104.45(14)
C(2)-Pd(1)-P(1) : 133.69(9)	C(4)-C(5)-C(6) : 115.02(19)	C(22)-B(1)-Cl(1) : 96.23(13)
C(2')-Pd(1)-P(1) : 135.5(2)	C(4)-C(5)-B(1) : 130.87(18)	C(21)-C(16)-C(17) : 109.51(17)
C(3)-Pd(1)-P(1) : 169.48(7)	C(6)-C(5)-B(1) : 114.03(18)	C(21)-C(16)-B(1) : 115.90(17)
C(1)-Pd(1)-Cl(1) : 168.89(6)	C(7)-C(6)-C(5) : 124.0(2)	C(17)-C(16)-B(1) : 112.65(16)
C(2)-Pd(1)-Cl(1) : 131.54(9)	C(6)-C(7)-C(8) : 119.9(2)	C(18)-C(17)-C(16) : 111.41(17)
C(2')-Pd(1)-Cl(1) : 130.8(2)	C(9)-C(8)-C(7) : 118.2(2)	C(19)-C(18)-C(17) : 111.15(19)
C(3)-Pd(1)-Cl(1) : 100.34(7)	C(8)-C(9)-C(4) : 122.4(2)	C(20)-C(19)-C(18) : 111.74(19)
P(1)-Pd(1)-Cl(1) : 90.115(19)	C(4)-P(1)-C(13) : 104.31(10)	C(19)-C(20)-C(21) : 111.23(19)
B(1)-Cl(1)-Pd(1) : 101.10(6)	C(4)-P(1)-C(10) : 106.04(10)	C(20)-C(21)-C(16) : 111.77(18)
C(2)-C(1)-C(2') : 48.1(4)	C(13)-P(1)-C(10) : 106.76(10)	C(27)-C(22)-C(23) : 108.83(17)
C(2)-C(1)-Pd(1) : 70.95(16)	C(4)-P(1)-Pd(1) : 118.96(7)	C(27)-C(22)-B(1) : 115.36(17)
C(2')-C(1)-Pd(1) : 71.8(3)	C(13)-P(1)-Pd(1) : 110.06(7)	C(23)-C(22)-B(1) : 117.73(17)
C(3)-C(2)-C(1) : 122.0(3)	C(10)-P(1)-Pd(1) : 109.96(7)	C(24)-C(23)-C(22) : 110.89(19)
C(3)-C(2)-Pd(1) : 73.88(16)	C(12)-C(10)-C(11) : 110.2(2)	C(25)-C(24)-C(23) : 111.8(2)
C(1)-C(2)-Pd(1) : 70.79(15)	C(12)-C(10)-P(1) : 118.53(16)	C(24)-C(25)-C(26) : 110.86(19)
C(2')-C(3)-C(2) : 50.8(4)	C(11)-C(10)-P(1) : 108.78(15)	C(25)-C(26)-C(27) : 111.7(2)
C(2')-C(3)-Pd(1) : 71.4(3)	C(15)-C(13)-C(14) : 110.9(2)	C(26)-C(27)-C(22) : 112.46(19)

Composé 18

Formule empirique : C₃₁ H₄₈ B Cl P Rh

Masse moléculaire : 600.83

Température : 133(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 13.0041(7) Å

b = 13.8194(8) Å

c = 16.3131(9) Å

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 97.7400(10)^\circ$

Volume : 2904.9(3) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.374 Mg/m³

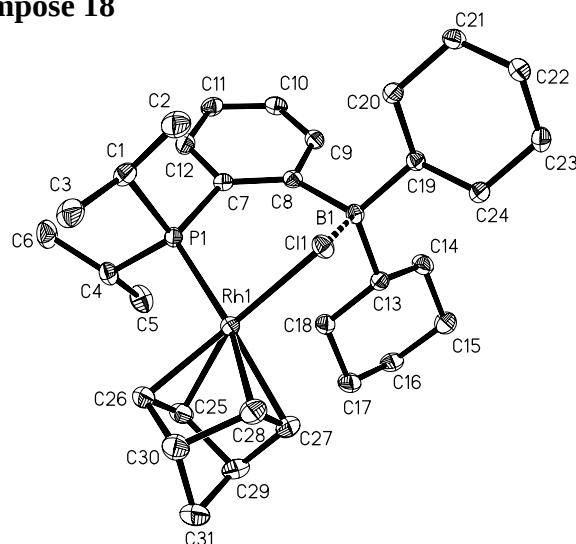
Réflexions collectées : 16856

Réflexions indépendantes : 5947 [R(int) = 0.0212]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0227, wR2 = 0.0571

R (toutes les données) : R1 = 0.0282, wR2 = 0.0598

Largest diff. peak and hole : 0.429 and -0.469 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Rh(1)-C(25) : 2.1106(18)	B(1)-C(8) : 1.630(3)	C(11)-C(12) : 1.384(2)	C(22)-C(23) : 1.529(3)
Rh(1)-C(26) : 2.1166(18)	B(1)-C(19) : 1.630(2)	C(13)-C(18) : 1.532(2)	C(23)-C(24) : 1.527(2)
Rh(1)-C(27) : 2.2100(18)	C(1)-C(2) : 1.532(3)	C(13)-C(14) : 1.545(2)	C(25)-C(26) : 1.397(3)
Rh(1)-C(28) : 2.2197(18)	C(1)-C(3) : 1.535(3)	C(14)-C(15) : 1.532(2)	C(25)-C(29) : 1.539(3)
Rh(1)-P(1) : 2.2984(5)	C(4)-C(6) : 1.531(3)	C(15)-C(16) : 1.524(3)	C(26)-C(30) : 1.542(3)
Rh(1)-Cl(1) : 2.3443(4)	C(4)-C(5) : 1.534(3)	C(16)-C(17) : 1.528(3)	C(27)-C(28) : 1.370(3)
Cl(1)-B(1) : 2.1169(19)	C(7)-C(12) : 1.411(2)	C(17)-C(18) : 1.529(2)	C(27)-C(29) : 1.538(3)
P(1)-C(7) : 1.8378(17)	C(7)-C(8) : 1.420(2)	C(19)-C(20) : 1.541(2)	C(28)-C(30) : 1.534(3)
P(1)-C(1) : 1.8554(18)	C(8)-C(9) : 1.417(2)	C(19)-C(24) : 1.544(2)	C(29)-C(31) : 1.543(3)
P(1)-C(4) : 1.8679(18)	C(9)-C(10) : 1.384(2)	C(20)-C(21) : 1.533(2)	C(30)-C(31) : 1.546(3)
B(1)-C(13) : 1.626(2)	C(10)-C(11) : 1.383(3)	C(21)-C(22) : 1.525(2)	

Angles (°)

C(25)-Rh(1)-C(26) : 38.60(7)	C(19)-B(1)-Cl(1) : 99.47(11)	C(20)-C(19)-B(1) : 115.09(14)
C(25)-Rh(1)-C(27) : 66.89(7)	C(2)-C(1)-C(3) : 110.86(16)	C(24)-C(19)-B(1) : 114.92(14)
C(26)-Rh(1)-C(27) : 78.92(7)	C(2)-C(1)-P(1) : 111.83(13)	C(21)-C(20)-C(19) : 112.57(14)
C(25)-Rh(1)-C(28) : 78.80(7)	C(3)-C(1)-P(1) : 111.01(13)	C(22)-C(21)-C(20) : 111.31(14)
C(26)-Rh(1)-C(28) : 66.24(7)	C(6)-C(4)-C(5) : 110.72(16)	C(21)-C(22)-C(23) : 110.41(15)
C(27)-Rh(1)-C(28) : 36.04(7)	C(6)-C(4)-P(1) : 120.16(13)	C(24)-C(23)-C(22) : 111.39(15)
C(25)-Rh(1)-P(1) : 102.79(5)	C(5)-C(4)-P(1) : 110.16(12)	C(23)-C(24)-C(19) : 112.69(15)
C(26)-Rh(1)-P(1) : 100.39(5)	C(12)-C(7)-C(8) : 120.11(15)	C(26)-C(25)-C(29) : 106.33(16)
C(27)-Rh(1)-P(1) : 164.47(6)	C(12)-C(7)-P(1) : 113.77(13)	C(26)-C(25)-Rh(1) : 70.93(11)
C(28)-Rh(1)-P(1) : 156.94(5)	C(8)-C(7)-P(1) : 126.11(13)	C(29)-C(25)-Rh(1) : 97.67(12)
C(25)-Rh(1)-Cl(1) : 158.01(5)	C(9)-C(8)-C(7) : 114.79(15)	C(25)-C(26)-C(30) : 105.95(16)
C(26)-Rh(1)-Cl(1) : 158.05(5)	C(9)-C(8)-B(1) : 111.48(14)	C(25)-C(26)-Rh(1) : 70.47(10)
C(27)-Rh(1)-Cl(1) : 97.87(5)	C(7)-C(8)-B(1) : 133.72(15)	C(30)-C(26)-Rh(1) : 98.39(12)
C(28)-Rh(1)-Cl(1) : 98.33(5)	C(10)-C(9)-C(8) : 124.55(16)	C(28)-C(27)-C(29) : 106.65(17)
P(1)-Rh(1)-Cl(1) : 88.395(16)	C(11)-C(10)-C(9) : 119.47(16)	C(28)-C(27)-Rh(1) : 72.36(11)
B(1)-Cl(1)-Rh(1) : 107.22(5)	C(10)-C(11)-C(12) : 118.45(16)	C(29)-C(27)-Rh(1) : 93.73(11)
C(7)-P(1)-C(1) : 102.84(8)	C(11)-C(12)-C(7) : 122.51(17)	C(27)-C(28)-C(30) : 106.78(18)
C(7)-P(1)-C(4) : 106.91(8)	C(18)-C(13)-C(14) : 107.95(14)	C(27)-C(28)-Rh(1) : 71.59(11)
C(1)-P(1)-C(4) : 104.89(8)	C(18)-C(13)-B(1) : 114.75(14)	C(30)-C(28)-Rh(1) : 94.47(11)
C(7)-P(1)-Rh(1) : 118.33(6)	C(14)-C(13)-B(1) : 111.82(14)	C(27)-C(29)-C(25) : 101.49(15)
C(1)-P(1)-Rh(1) : 113.61(6)	C(15)-C(14)-C(13) : 112.41(15)	C(27)-C(29)-C(31) : 100.41(17)
C(4)-P(1)-Rh(1) : 109.22(6)	C(16)-C(15)-C(14) : 111.33(15)	C(25)-C(29)-C(31) : 100.37(16)
C(13)-B(1)-C(8) : 114.25(14)	C(15)-C(16)-C(17) : 110.55(15)	C(28)-C(30)-C(26) : 100.82(14)
C(13)-B(1)-C(19) : 114.79(14)	C(16)-C(17)-C(18) : 110.51(15)	C(28)-C(30)-C(31) : 100.60(16)
C(8)-B(1)-C(19) : 113.58(14)	C(17)-C(18)-C(13) : 113.57(15)	C(26)-C(30)-C(31) : 100.63(16)
C(13)-B(1)-Cl(1) : 104.58(11)	C(20)-C(19)-C(24) : 109.23(14)	C(29)-C(31)-C(30) : 93.74(15)
C(8)-B(1)-Cl(1) : 108.42(11)		

Composé 19

Formule empirique : C_{25.50} H₄₃ B Cl₅PPd

Masse moléculaire : 675.03

Température : 173(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 11.2828(11) Å

b = 15.1977(15) Å

c = 17.8813(18) Å

β = 94.243(2)°

Volume : 3057.7(5) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.466 Mg/m³

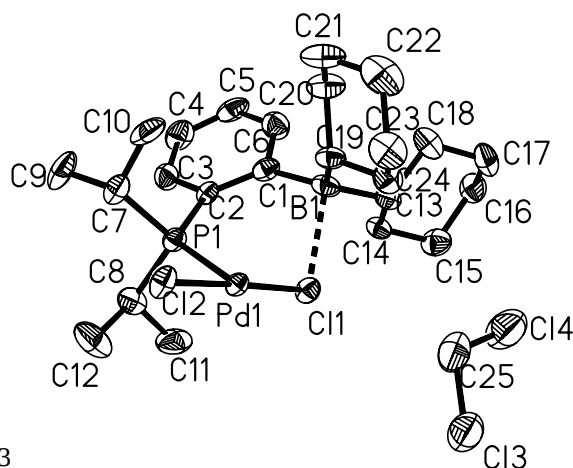
Réflexions collectées : 13441

Réflexions indépendantes : 4337 [R(int) = 0.0972]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0458, wR2 = 0.0663

R (toutes les données) : R1 = 0.0997, wR2 = 0.0791

Largest diff. peak and hole : 0.461 and -0.413 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Pd(1)-P(1) : 2.2337(15)	Cl(2)-Pd(1)#1 : 2.4325(14)	C(8)-C(11) : 1.545(8)	C(21)-C(22) : 1.521(9)
Pd(1)-Cl(1) : 2.2634(14)	C(1)-C(2) : 1.405(8)	C(13)-C(18) : 1.542(7)	C(22)-C(23) : 1.534(8)
Pd(1)-Cl(2) : 2.3234(15)	C(1)-C(6) : 1.415(8)	C(13)-C(14) : 1.559(7)	C(23)-C(24) : 1.523(8)
Pd(1)-Cl(2)#1 : 2.4325(14)	C(2)-C(3) : 1.399(7)	C(14)-C(15) : 1.511(7)	C(25)-Cl(4) : 1.727(8)
P(1)-C(2) : 1.818(6)	C(3)-C(4) : 1.379(8)	C(15)-C(16) : 1.517(8)	C(25)-Cl(3) : 1.734(7)
P(1)-C(8) : 1.824(5)	C(4)-C(5) : 1.358(8)	C(16)-C(17) : 1.497(8)	C(26)-Cl(5) : 1.69(3)
P(1)-C(7) : 1.836(6)	C(5)-C(6) : 1.378(8)	C(17)-C(18) : 1.518(8)	C(26)-Cl(5') : 1.70(3)
B(1)-C(19) : 1.601(9)	C(7)-C(10) : 1.520(8)	C(19)-C(24) : 1.524(7)	
B(1)-C(1) : 1.607(9)	C(7)-C(9) : 1.530(7)	C(19)-C(20) : 1.537(7)	
B(1)-C(13) : 1.636(9)	C(8)-C(12) : 1.518(8)	C(20)-C(21) : 1.532(8)	

Angles (°)

P(1)-Pd(1)-Cl(1) : 86.88(6)	C(2)-C(1)-B(1) : 130.2(5)	C(14)-C(13)-B(1) : 115.8(5)
P(1)-Pd(1)-Cl(2) : 96.23(6)	C(6)-C(1)-B(1) : 113.6(6)	C(15)-C(14)-C(13) : 111.9(5)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) : 176.78(5)	C(3)-C(2)-C(1) : 119.8(5)	C(14)-C(15)-C(16) : 110.4(5)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)#1 : 177.31(6)	C(3)-C(2)-P(1) : 113.7(4)	C(17)-C(16)-C(15) : 111.1(5)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)#1 : 92.93(5)	C(1)-C(2)-P(1) : 126.1(4)	C(16)-C(17)-C(18) : 111.1(5)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(2)#1 : 83.93(5)	C(4)-C(3)-C(2) : 122.1(6)	C(17)-C(18)-C(13) : 111.8(5)
C(2)-P(1)-C(8) : 107.5(3)	C(5)-C(4)-C(3) : 118.3(6)	C(24)-C(19)-C(20) : 110.2(5)
C(2)-P(1)-C(7) : 105.5(3)	C(4)-C(5)-C(6) : 121.3(6)	C(24)-C(19)-B(1) : 116.9(5)
C(8)-P(1)-C(7) : 106.7(3)	C(5)-C(6)-C(1) : 122.0(6)	C(20)-C(19)-B(1) : 110.7(5)
C(2)-P(1)-Pd(1) : 119.83(19)	C(10)-C(7)-C(9) : 110.4(5)	C(21)-C(20)-C(19) : 111.0(5)
C(8)-P(1)-Pd(1) : 107.52(19)	C(10)-C(7)-P(1) : 110.6(4)	C(22)-C(21)-C(20) : 110.9(6)
C(7)-P(1)-Pd(1) : 109.14(19)	C(9)-C(7)-P(1) : 116.3(4)	C(21)-C(22)-C(23) : 111.4(5)
C(19)-B(1)-C(1) : 116.4(5)	C(12)-C(8)-C(11) : 111.3(6)	C(24)-C(23)-C(22) : 110.2(5)
C(19)-B(1)-C(13) : 118.8(5)	C(12)-C(8)-P(1) : 111.8(4)	C(23)-C(24)-C(19) : 112.8(5)
C(1)-B(1)-C(13) : 118.4(5)	C(11)-C(8)-P(1) : 112.1(4)	Cl(4)-C(25)-Cl(3) : 114.5(4)
Pd(1)-Cl(2)-Pd(1)#1 : 96.07(5)	C(18)-C(13)-C(14) : 108.7(5)	Cl(5)-C(26)-Cl(5') : 117.3(15)
C(2)-C(1)-C(6) : 116.1(5)	C(18)-C(13)-B(1) : 114.5(5)	

Composé 20

Formule empirique : C_{42.50} H₅₆ B Cl₃P₂Pd

Masse moléculaire : 852.37

Température : 173(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : C2/c

Paramètre de maille : a = 41.141(2) Å

b = 12.3098(7) Å

c = 17.0541(10) Å

β = 104.8740(10)°

Volume : 8347.4(8) Å³

Z : 8

Densité (calculée) : 1.356 Mg/m³

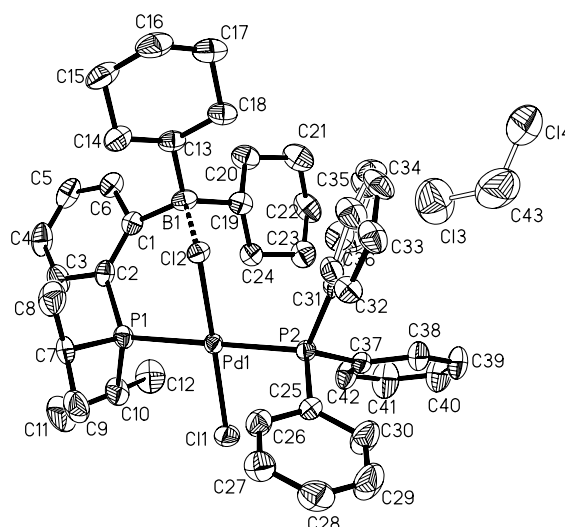
Réflexions collectées : 24254

Réflexions indépendantes : 8536 [R(int) = 0.0841]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0402, wR2 = 0.0710

R (toutes les données) : R1 = 0.0934, wR2 = 0.0827

Largest diff. peak and hole : 1.324 and -1.063 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

P(1)-C(2) : 1.838(4)	C(1)-C(6) : 1.411(5)	C(19)-C(20) : 1.540(5)	C(35)-C(36) : 1.404(14)
P(1)-C(7) : 1.844(4)	C(2)-C(3) : 1.413(4)	C(20)-C(21) : 1.522(5)	C(31')-C(36') : 1.379(10)
P(1)-C(10) : 1.853(4)	C(3)-C(4) : 1.378(5)	C(21)-C(22) : 1.511(5)	C(31')-C(32') : 1.387(11)
P(1)-Pd(1) : 2.3477(9)	C(4)-C(5) : 1.366(5)	C(22)-C(23) : 1.520(5)	C(32')-C(33') : 1.387(8)
P(2)-C(31') : 1.797(10)	C(5)-C(6) : 1.380(5)	C(23)-C(24) : 1.527(5)	C(33')-C(34') : 1.360(10)
P(2)-C(25) : 1.818(4)	C(7)-C(8) : 1.515(5)	C(25)-C(26) : 1.375(5)	C(34')-C(35') : 1.374(10)
P(2)-C(37) : 1.823(4)	C(7)-C(9) : 1.525(5)	C(25)-C(30) : 1.384(5)	C(35')-C(36') : 1.389(8)
P(2)-C(31) : 1.84(2)	C(10)-C(12) : 1.523(5)	C(26)-C(27) : 1.375(5)	C(37)-C(38) : 1.388(5)
P(2)-Pd(1) : 2.3514(9)	C(10)-C(11) : 1.541(5)	C(27)-C(28) : 1.364(5)	C(37)-C(42) : 1.396(5)
Pd(1)-Cl(2) : 2.2799(9)	C(13)-C(14) : 1.539(5)	C(28)-C(29) : 1.362(6)	C(38)-C(39) : 1.391(5)
Pd(1)-Cl(1) : 2.3037(10)	C(13)-C(18) : 1.539(5)	C(29)-C(30) : 1.392(5)	C(39)-C(40) : 1.376(5)
B(1)-C(13) : 1.617(5)	C(14)-C(15) : 1.528(5)	C(31)-C(36) : 1.366(16)	C(40)-C(41) : 1.367(5)
B(1)-C(1) : 1.617(5)	C(15)-C(16) : 1.519(5)	C(31)-C(32) : 1.393(16)	C(41)-C(42) : 1.385(5)
B(1)-C(19) : 1.618(5)	C(16)-C(17) : 1.530(6)	C(32)-C(33) : 1.373(13)	C(43)-Cl(4) : 1.718(11)
B(1)-Cl(2) : 2.109(4)	C(17)-C(18) : 1.517(5)	C(33)-C(34) : 1.362(15)	C(43)-Cl(3) : 1.747(11)
C(1)-C(2) : 1.409(5)	C(19)-C(24) : 1.522(5)	C(34)-C(35) : 1.362(15)	

Angles (°)

C(2)-P(1)-C(7) : 104.89(17)	Cl(2)-Pd(1)-P(2) : 93.72(3)	C(5)-C(6)-C(1) : 124.1(4)
C(2)-P(1)-C(10) : 107.60(18)	Cl(1)-Pd(1)-P(2) : 85.03(3)	C(8)-C(7)-C(9) : 111.3(3)
C(7)-P(1)-C(10) : 105.43(18)	P(1)-Pd(1)-P(2) : 177.43(4)	C(8)-C(7)-P(1) : 113.8(3)
C(2)-P(1)-Pd(1) : 118.70(12)	C(13)-B(1)-C(1) : 112.9(3)	C(9)-C(7)-P(1) : 110.5(3)
C(7)-P(1)-Pd(1) : 111.30(12)	C(13)-B(1)-C(19) : 115.8(3)	C(12)-C(10)-C(11) : 112.7(3)
C(10)-P(1)-Pd(1) : 108.10(13)	C(1)-B(1)-C(19) : 114.8(3)	C(12)-C(10)-P(1) : 109.5(3)
C(31')-P(2)-C(25) : 106.5(4)	C(13)-B(1)-Cl(2) : 98.5(2)	C(11)-C(10)-P(1) : 120.2(3)
C(31')-P(2)-C(37) : 99.7(9)	C(1)-B(1)-Cl(2) : 108.3(3)	C(14)-C(13)-C(18) : 108.2(3)
C(25)-P(2)-C(37) : 108.84(16)	C(19)-B(1)-Cl(2) : 104.5(2)	C(14)-C(13)-B(1) : 116.0(3)
C(31')-P(2)-C(31) : 8.7(9)	B(1)-Cl(2)-Pd(1) : 111.94(12)	C(18)-C(13)-B(1) : 116.1(3)
C(25)-P(2)-C(31) : 98.0(8)	C(2)-C(1)-C(6) : 115.3(3)	C(15)-C(14)-C(13) : 112.2(3)
C(37)-P(2)-C(31) : 104.9(17)	C(2)-C(1)-B(1) : 132.4(3)	C(16)-C(15)-C(14) : 111.7(3)
C(31')-P(2)-Pd(1) : 114.2(10)	C(6)-C(1)-B(1) : 112.2(3)	C(15)-C(16)-C(17) : 111.4(3)
C(25)-P(2)-Pd(1) : 110.66(12)	C(1)-C(2)-C(3) : 120.3(3)	C(18)-C(17)-C(16) : 111.2(3)
C(37)-P(2)-Pd(1) : 116.10(11)	C(1)-C(2)-P(1) : 127.1(3)	C(17)-C(18)-C(13) : 112.2(3)
C(31)-P(2)-Pd(1) : 116.7(19)	C(3)-C(2)-P(1) : 112.6(3)	C(24)-C(19)-C(20) : 108.3(3)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1) : 175.17(4)	C(4)-C(3)-C(2) : 121.0(4)	C(24)-C(19)-B(1) : 116.9(3)
Cl(2)-Pd(1)-P(1) : 85.24(3)	C(5)-C(4)-C(3) : 120.1(4)	C(20)-C(19)-B(1) : 112.6(3)
Cl(1)-Pd(1)-P(1) : 95.81(3)	C(4)-C(5)-C(6) : 119.1(4)	C(21)-C(20)-C(19) : 111.7(3)

C(22)-C(21)-C(20) : 111.4(3)
C(21)-C(22)-C(23) : 111.6(3)
C(22)-C(23)-C(24) : 111.4(3)
C(19)-C(24)-C(23) : 113.4(3)
C(26)-C(25)-C(30) : 118.6(3)
C(26)-C(25)-P(2) : 118.7(3)
C(30)-C(25)-P(2) : 122.5(3)
C(27)-C(26)-C(25) : 121.1(4)
C(28)-C(27)-C(26) : 120.4(4)
C(29)-C(28)-C(27) : 119.5(4)
C(28)-C(29)-C(30) : 120.7(4)
C(25)-C(30)-C(29) : 119.7(4)
C(36)-C(31)-C(32) : 118.5(14)

C(36)-C(31)-P(2) : 118.3(14)
C(32)-C(31)-P(2) : 123.2(15)
C(33)-C(32)-C(31) : 119.3(13)
C(34)-C(33)-C(32) : 120.9(12)
C(33)-C(34)-C(35) : 121.8(13)
C(34)-C(35)-C(36) : 116.9(14)
C(31)-C(36)-C(35) : 122.5(15)
C(36')-C(31')-C(32') : 117.7(8)
C(36')-C(31')-P(2) : 119.8(8)
C(32')-C(31')-P(2) : 122.4(9)
C(31')-C(32')-C(33') : 121.3(8)
C(34')-C(33')-C(32') : 119.9(7)
C(33')-C(34')-C(35') : 120.2(7)

C(34')-C(35')-C(36') : 119.9(7)
C(31')-C(36')-C(35') : 121.0(7)
C(38)-C(37)-C(42) : 118.4(3)
C(38)-C(37)-P(2) : 120.9(3)
C(42)-C(37)-P(2) : 120.6(3)
C(37)-C(38)-C(39) : 121.4(4)
C(40)-C(39)-C(38) : 118.9(4)
C(41)-C(40)-C(39) : 120.6(4)
C(40)-C(41)-C(42) : 120.8(4)
C(41)-C(42)-C(37) : 119.8(4)
Cl(4)-C(43)-Cl(3) : 111.8(8)

Composé 21

Formule empirique : C₃₅H₂₅Cl₂P₂Rh

Masse moléculaire : 681.33

Température : 133(2) K

Système cristallin : Tetragonal

Groupe spatial : P4(2)2(1)2

Paramètre de maille : a = 20.711(11) Å

c = 15.503(9) Å

Volume : 6650(7) Å³

Z : 8

Densité (calculée) : 1.361 Mg/m³

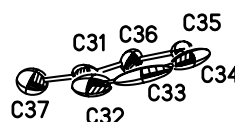
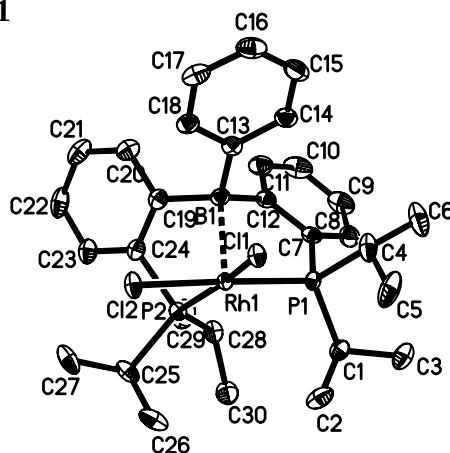
Réflexions collectées : 39046

Réflexions indépendantes : 6801 [R(int) = 0.0564]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0313, wR2 = 0.0691

R (toutes les données) : R1 = 0.0396, wR2 = 0.0725

Largest diff. peak and hole : 1.161 and -0.308 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Rh(1)-P(1) : 2.2514(13)	B(1)-C(19) : 1.611(5)	C(14)-C(15) : 1.386(5)	C(31)-C(36) : 1.363(15)
Rh(1)-P(2) : 2.2715(13)	B(1)-C(12) : 1.626(5)	C(15)-C(16) : 1.385(6)	C(31)-C(32) : 1.365(15)
Rh(1)-B(1) : 2.308(4)	C(1)-C(2) : 1.539(5)	C(16)-C(17) : 1.384(6)	C(31)-C(37) : 1.495(12)
Rh(1)-Cl(2) : 2.4371(13)	C(1)-C(3) : 1.539(5)	C(17)-C(18) : 1.389(5)	C(32)-C(33) : 1.359(15)
Rh(1)-Cl(1) : 2.4480(13)	C(4)-C(6) : 1.530(5)	C(19)-C(24) : 1.391(4)	C(33)-C(34) : 1.400(14)
Cl(1)-Rh(1)#1 : 2.4480(13)	C(4)-C(5) : 1.545(5)	C(19)-C(20) : 1.407(5)	C(34)-C(35) : 1.411(14)
Cl(2)-Rh(1)#1 : 2.4371(13)	C(7)-C(12) : 1.398(4)	C(20)-C(21) : 1.388(5)	C(35)-C(36) : 1.361(13)
P(1)-C(7) : 1.825(3)	C(7)-C(8) : 1.409(5)	C(21)-C(22) : 1.387(5)	C(38)-C(43) : 1.370(16)
P(1)-C(1) : 1.857(3)	C(8)-C(9) : 1.386(5)	C(22)-C(23) : 1.389(5)	C(38)-C(39) : 1.376(16)
P(1)-C(4) : 1.867(3)	C(9)-C(10) : 1.379(5)	C(23)-C(24) : 1.406(5)	C(38)-C(44) : 1.488(17)
P(2)-C(24) : 1.836(3)	C(10)-C(11) : 1.392(5)	C(25)-C(26) : 1.518(5)	C(39)-C(40) : 1.367(18)
P(2)-C(28) : 1.879(3)	C(11)-C(12) : 1.397(5)	C(25)-C(27) : 1.534(5)	C(40)-C(41) : 1.397(17)
P(2)-C(25) : 1.886(3)	C(13)-C(18) : 1.403(4)	C(28)-C(29) : 1.537(5)	C(41)-C(42) : 1.396(17)
B(1)-C(13) : 1.605(5)	C(13)-C(14) : 1.411(5)	C(28)-C(30) : 1.537(4)	C(42)-C(43) : 1.359(17)

Angles (°)

P(1)-Rh(1)-P(2) : 98.47(4)	C(28)-P(2)-Rh(1) : 123.58(11)	C(18)-C(13)-C(14) : 116.0(3)
P(1)-Rh(1)-B(1) : 81.13(10)	C(25)-P(2)-Rh(1) : 116.37(11)	C(18)-C(13)-B(1) : 121.5(3)
P(2)-Rh(1)-B(1) : 80.32(10)	C(13)-B(1)-C(19) : 116.0(3)	C(14)-C(13)-B(1) : 122.4(3)
P(1)-Rh(1)-Cl(2) : 172.24(3)	C(13)-B(1)-C(12) : 113.3(3)	C(15)-C(14)-C(13) : 122.0(3)
P(2)-Rh(1)-Cl(2) : 88.30(3)	C(19)-B(1)-C(12) : 109.5(3)	C(16)-C(15)-C(14) : 120.4(3)
B(1)-Rh(1)-Cl(2) : 103.87(10)	C(13)-B(1)-Rh(1) : 105.1(2)	C(17)-C(16)-C(15) : 119.2(3)
P(1)-Rh(1)-Cl(1) : 94.68(3)	C(19)-B(1)-Rh(1) : 103.0(2)	C(16)-C(17)-C(18) : 120.2(3)
P(2)-Rh(1)-Cl(1) : 166.12(3)	C(12)-B(1)-Rh(1) : 109.0(2)	C(17)-C(18)-C(13) : 122.2(3)
B(1)-Rh(1)-Cl(1) : 106.21(10)	C(2)-C(1)-C(3) : 109.6(3)	C(24)-C(19)-C(20) : 117.1(3)
Cl(2)-Rh(1)-Cl(1) : 78.29(3)	C(2)-C(1)-P(1) : 109.3(2)	C(24)-C(19)-B(1) : 120.6(3)
Rh(1)#1-Cl(1)-Rh(1) : 101.40(4)	C(3)-C(1)-P(1) : 118.6(2)	C(20)-C(19)-B(1) : 121.8(3)
Rh(1)#1-Cl(2)-Rh(1) : 102.02(4)	C(6)-C(4)-C(5) : 111.0(3)	C(21)-C(20)-C(19) : 121.7(3)
C(7)-P(1)-C(1) : 106.56(14)	C(6)-C(4)-P(1) : 114.7(3)	C(22)-C(21)-C(20) : 120.0(3)
C(7)-P(1)-C(4) : 105.45(16)	C(5)-C(4)-P(1) : 113.6(3)	C(21)-C(22)-C(23) : 119.9(3)
C(1)-P(1)-C(4) : 108.34(15)	C(12)-C(7)-C(8) : 121.1(3)	C(22)-C(23)-C(24) : 119.4(3)
C(7)-P(1)-Rh(1) : 108.39(11)	C(12)-C(7)-P(1) : 112.6(2)	C(19)-C(24)-C(23) : 121.8(3)
C(1)-P(1)-Rh(1) : 115.76(11)	C(8)-C(7)-P(1) : 126.2(3)	C(19)-C(24)-P(2) : 112.9(2)
C(4)-P(1)-Rh(1) : 111.72(11)	C(9)-C(8)-C(7) : 119.9(3)	C(23)-C(24)-P(2) : 125.3(3)
C(24)-P(2)-C(28) : 105.44(15)	C(10)-C(9)-C(8) : 119.6(3)	C(26)-C(25)-C(27) : 108.8(3)
C(24)-P(2)-C(25) : 106.72(16)	C(9)-C(10)-C(11) : 120.3(3)	C(26)-C(25)-P(2) : 111.1(2)
C(28)-P(2)-C(25) : 100.96(15)	C(10)-C(11)-C(12) : 121.7(3)	C(27)-C(25)-P(2) : 118.4(2)
C(24)-P(2)-Rh(1) : 102.45(11)	C(11)-C(12)-C(7) : 117.3(3)	C(29)-C(28)-C(30) : 108.8(3)
	C(11)-C(12)-B(1) : 121.2(3)	C(29)-C(28)-P(2) : 114.1(2)
	C(7)-C(12)-B(1) : 121.5(3)	C(30)-C(28)-P(2) : 114.7(2)

C(36)-C(31)-C(32) : 119.9(11)
C(36)-C(31)-C(37) : 118.8(15)
C(32)-C(31)-C(37) : 121.2(15)
C(33)-C(32)-C(31) : 120.0(16)
C(32)-C(33)-C(34) : 120.9(16)
C(33)-C(34)-C(35) : 118.0(9)

C(36)-C(35)-C(34) : 118.9(12)
C(35)-C(36)-C(31) : 121.8(13)
C(43)-C(38)-C(39) : 119.2(15)
C(43)-C(38)-C(44) : 120.2(16)
C(39)-C(38)-C(44) : 120.1(17)
C(40)-C(39)-C(38) : 121.1(18)

C(39)-C(40)-C(41) : 117.7(19)
C(42)-C(41)-C(40) : 119(2)
C(43)-C(42)-C(41) : 119.0(17)
C(42)-C(43)-C(38) : 121.0(18)

Composé 22

Formule empirique : C₄₁ H₅₉ B Cl N₂ O P₂ Rh

Masse moléculaire : 807.01

Température : 133(2) K

Système cristallin : Triclinic

Groupe spatial : P-1

Paramètre de maille : a = 10.0198(8) Å

b = 10.2336(8) Å

c = 21.9239(18) Å

α = 100.279(2)°

β = 91.578(2)°

γ = 115.2630(10)°

Volume : 1986.8(3) Å³

Z : 2

Densité (calculée) : 1.349 Mg/m³

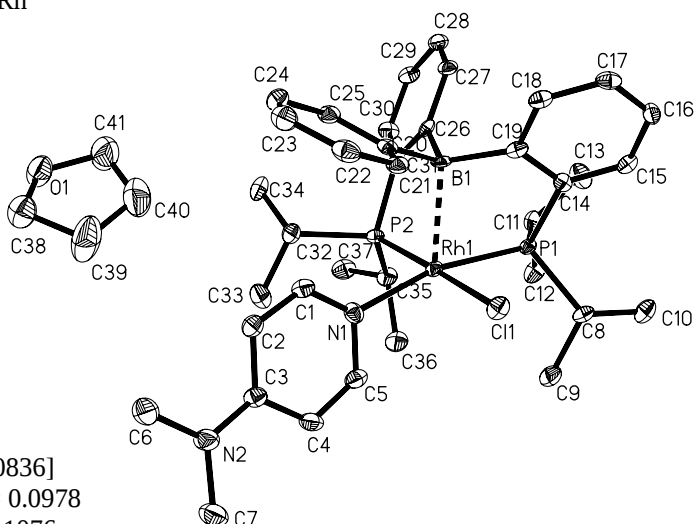
Réflexions collectées : 9952

Réflexions indépendantes : 6643 [R(int) = 0.0836]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0498, wR2 = 0.0978

R (toutes les données) : R1 = 0.0704, wR2 = 0.1076

Largest diff. peak and hole : 1.442 and -0.701 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Rh(1)-N(1) : 2.149(4)	B(1)-C(20) : 1.597(6)	C(14)-C(19) : 1.412(6)	C(28)-C(29) : 1.395(7)
Rh(1)-P(2) : 2.2564(12)	B(1)-C(19) : 1.610(7)	C(15)-C(16) : 1.379(6)	C(29)-C(30) : 1.383(6)
Rh(1)-P(1) : 2.2862(12)	B(1)-C(26) : 1.626(6)	C(16)-C(17) : 1.392(6)	C(30)-C(31) : 1.393(6)
Rh(1)-B(1) : 2.295(5)	P(1)-C(14) : 1.828(5)	C(17)-C(18) : 1.389(6)	C(32)-C(34) : 1.533(6)
Rh(1)-Cl(1) : 2.4234(11)	P(1)-C(11) : 1.876(4)	C(18)-C(19) : 1.392(6)	C(32)-C(33) : 1.538(7)
N(1)-C(1) : 1.339(6)	P(1)-C(8) : 1.883(4)	C(20)-C(25) : 1.402(6)	C(35)-C(36) : 1.527(7)
N(1)-C(5) : 1.357(6)	P(2)-C(31) : 1.822(5)	C(20)-C(21) : 1.416(6)	C(35)-C(37) : 1.537(6)
C(1)-C(2) : 1.376(6)	P(2)-C(32) : 1.867(5)	C(21)-C(22) : 1.395(6)	O(1)-C(38) : 1.414(6)
C(2)-C(3) : 1.409(7)	P(2)-C(35) : 1.872(4)	C(22)-C(23) : 1.394(7)	O(1)-C(41) : 1.417(7)
C(3)-N(2) : 1.358(6)	C(8)-C(10) : 1.533(6)	C(23)-C(24) : 1.376(7)	C(38)-C(39) : 1.502(8)
C(3)-C(4) : 1.424(6)	C(8)-C(9) : 1.536(7)	C(24)-C(25) : 1.406(6)	C(39)-C(40) : 1.437(10)
C(4)-C(5) : 1.371(6)	C(11)-C(13) : 1.528(6)	C(26)-C(27) : 1.406(6)	C(40)-C(41) : 1.473(9)
N(2)-C(6) : 1.450(6)	C(11)-C(12) : 1.540(6)	C(26)-C(31) : 1.406(6)	
N(2)-C(7) : 1.459(6)	C(14)-C(15) : 1.388(6)	C(27)-C(28) : 1.394(6)	

Angles (°)

N(1)-Rh(1)-P(2) : 92.98(10)	C(3)-N(2)-C(7) : 121.3(4)	C(10)-C(8)-P(1) : 118.7(3)
N(1)-Rh(1)-P(1) : 165.69(11)	C(6)-N(2)-C(7) : 118.7(4)	C(9)-C(8)-P(1) : 111.9(3)
P(2)-Rh(1)-P(1) : 97.62(4)	C(20)-B(1)-C(19) : 117.7(4)	C(13)-C(11)-C(12) : 110.2(4)
N(1)-Rh(1)-B(1) : 110.80(16)	C(20)-B(1)-C(26) : 114.1(4)	C(13)-C(11)-P(1) : 115.5(3)
P(2)-Rh(1)-B(1) : 83.54(13)	C(19)-B(1)-C(26) : 108.5(4)	C(12)-C(11)-P(1) : 113.4(3)
P(1)-Rh(1)-B(1) : 80.06(13)	C(20)-B(1)-Rh(1) : 104.4(3)	C(15)-C(14)-C(19) : 120.7(4)
N(1)-Rh(1)-Cl(1) : 83.63(10)	C(19)-B(1)-Rh(1) : 104.1(3)	C(15)-C(14)-P(1) : 126.5(3)
P(2)-Rh(1)-Cl(1) : 176.26(4)	C(26)-B(1)-Rh(1) : 106.9(3)	C(19)-C(14)-P(1) : 112.7(3)
P(1)-Rh(1)-Cl(1) : 85.99(4)	C(14)-P(1)-C(11) : 105.7(2)	C(16)-C(15)-C(14) : 120.8(4)
B(1)-Rh(1)-Cl(1) : 96.17(12)	C(14)-P(1)-C(8) : 104.8(2)	C(15)-C(16)-C(17) : 119.5(4)
C(1)-N(1)-C(5) : 115.1(4)	C(11)-P(1)-C(8) : 108.1(2)	C(18)-C(17)-C(16) : 119.5(4)
C(1)-N(1)-Rh(1) : 132.3(3)	C(14)-P(1)-Rh(1) : 103.78(14)	C(17)-C(18)-C(19) : 122.1(4)
C(5)-N(1)-Rh(1) : 112.4(3)	C(11)-P(1)-Rh(1) : 123.56(14)	C(18)-C(19)-C(14) : 117.1(4)
N(1)-C(1)-C(2) : 125.1(4)	C(8)-P(1)-Rh(1) : 109.26(15)	C(18)-C(19)-B(1) : 123.0(4)
C(1)-C(2)-C(3) : 120.0(4)	C(31)-P(2)-C(32) : 104.8(2)	C(14)-C(19)-B(1) : 119.2(4)
N(2)-C(3)-C(2) : 122.8(4)	C(31)-P(2)-C(35) : 107.7(2)	C(25)-C(20)-C(21) : 116.3(4)
N(2)-C(3)-C(4) : 121.8(4)	C(32)-P(2)-C(35) : 107.0(2)	C(25)-C(20)-B(1) : 122.1(4)
C(2)-C(3)-C(4) : 115.4(4)	C(31)-P(2)-Rh(1) : 105.56(15)	C(21)-C(20)-B(1) : 121.6(4)
C(5)-C(4)-C(3) : 119.6(4)	C(32)-P(2)-Rh(1) : 115.87(15)	C(22)-C(21)-C(20) : 121.9(4)
N(1)-C(5)-C(4) : 124.9(4)	C(35)-P(2)-Rh(1) : 115.15(15)	C(23)-C(22)-C(21) : 119.6(4)
C(3)-N(2)-C(6) : 119.8(4)	C(10)-C(8)-C(9) : 110.4(4)	C(24)-C(23)-C(22) : 120.5(4)

C(23)-C(24)-C(25) : 119.4(5)
C(20)-C(25)-C(24) : 122.3(4)
C(27)-C(26)-C(31) : 117.5(4)
C(27)-C(26)-B(1) : 120.0(4)
C(31)-C(26)-B(1) : 122.5(4)
C(28)-C(27)-C(26) : 121.6(4)
C(27)-C(28)-C(29) : 119.4(4)
C(30)-C(29)-C(28) : 120.1(4)

C(29)-C(30)-C(31) : 120.2(4)
C(30)-C(31)-C(26) : 121.1(4)
C(30)-C(31)-P(2) : 124.9(4)
C(26)-C(31)-P(2) : 113.9(3)
C(34)-C(32)-C(33) : 110.8(4)
C(34)-C(32)-P(2) : 115.2(3)
C(33)-C(32)-P(2) : 113.8(3)
C(36)-C(35)-C(37) : 110.4(4)

C(36)-C(35)-P(2) : 108.7(3)
C(37)-C(35)-P(2) : 119.1(3)
C(38)-O(1)-C(41) : 107.9(4)
O(1)-C(38)-C(39) : 106.8(5)
C(40)-C(39)-C(38) : 106.1(6)
C(39)-C(40)-C(41) : 107.0(6)
O(1)-C(41)-C(40) : 108.3(5)

Composé 23

Formule empirique : C₃₁ H₄₃ B Cl₄ P₂ Pd

Masse moléculaire : 736.60

Température : 173(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : C2/c

Paramètre de maille : a = 33.908(2) Å

b = 10.0051(7) Å

c = 20.1894(13) Å

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 96.6600(10)^\circ$

Volume : 6803.1(8) Å³

Z : 8

Densité (calculée) : 1.438 Mg/m³

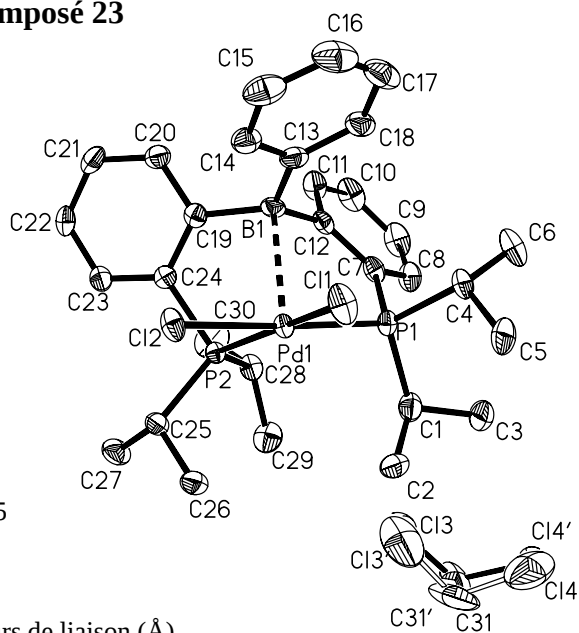
Réflexions collectées : 19443

Réflexions indépendantes : 6961 [R(int) = 0.0507]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0367, wR2 = 0.0685

R (toutes les données) : R1 = 0.0632, wR2 = 0.0757

Largest diff. peak and hole : 0.737 and -0.401 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Pd(1)-P(1) : 2.2875(8)	B(1)-C(13) : 1.558(5)	C(10)-C(11) : 1.380(5)	C(21)-C(22) : 1.380(5)
Pd(1)-P(2) : 2.3149(8)	B(1)-C(12) : 1.583(5)	C(11)-C(12) : 1.402(4)	C(22)-C(23) : 1.381(4)
Pd(1)-Cl(1) : 2.3435(8)	B(1)-C(19) : 1.595(5)	C(13)-C(18) : 1.405(5)	C(23)-C(24) : 1.384(4)
Pd(1)-Cl(2) : 2.3637(8)	C(1)-C(2) : 1.538(5)	C(13)-C(14) : 1.406(4)	C(25)-C(26) : 1.528(4)
Pd(1)-B(1) : 2.650(3)	C(1)-C(3) : 1.541(4)	C(14)-C(15) : 1.382(5)	C(25)-C(27) : 1.536(4)
P(1)-C(7) : 1.819(3)	C(4)-C(6) : 1.536(4)	C(15)-C(16) : 1.389(6)	C(28)-C(30) : 1.521(4)
P(1)-C(1) : 1.850(3)	C(4)-C(5) : 1.541(4)	C(16)-C(17) : 1.370(6)	C(28)-C(29) : 1.538(5)
P(1)-C(4) : 1.859(3)	C(7)-C(8) : 1.398(4)	C(17)-C(18) : 1.392(5)	C(31)-Cl(3) : 1.707(8)
P(2)-C(24) : 1.827(3)	C(7)-C(12) : 1.410(4)	C(19)-C(20) : 1.392(4)	C(31)-Cl(4) : 1.724(8)
P(2)-C(25) : 1.860(3)	C(8)-C(9) : 1.380(5)	C(19)-C(24) : 1.404(4)	C(31')-Cl(4') : 1.698(14)
P(2)-C(28) : 1.869(3)	C(9)-C(10) : 1.384(5)	C(20)-C(21) : 1.401(4)	C(31')-Cl(3') : 1.710(14)

Angles (°)

P(1)-Pd(1)-P(2) : 99.55(3)	C(12)-B(1)-C(19) : 115.1(3)	C(14)-C(15)-C(16) : 119.3(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(1) : 90.34(3)	C(13)-B(1)-Pd(1) : 95.33(19)	C(17)-C(16)-C(15) : 121.0(4)
P(2)-Pd(1)-Cl(1) : 169.51(3)	C(12)-B(1)-Pd(1) : 100.5(2)	C(16)-C(17)-C(18) : 119.3(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(2) : 176.58(3)	C(19)-B(1)-Pd(1) : 96.67(19)	C(17)-C(18)-C(13) : 121.9(4)
P(2)-Pd(1)-Cl(2) : 83.60(3)	C(2)-C(1)-C(3) : 109.5(3)	C(20)-C(19)-C(24) : 117.8(3)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) : 86.60(3)	C(2)-C(1)-P(1) : 110.8(2)	C(20)-C(19)-B(1) : 117.9(3)
P(1)-Pd(1)-B(1) : 80.06(8)	C(3)-C(1)-P(1) : 117.4(2)	C(24)-C(19)-B(1) : 124.1(3)
P(2)-Pd(1)-B(1) : 77.76(8)	C(6)-C(4)-C(5) : 110.7(3)	C(19)-C(20)-C(21) : 121.4(3)
Cl(1)-Pd(1)-B(1) : 107.64(8)	C(6)-C(4)-P(1) : 114.4(2)	C(22)-C(21)-C(20) : 119.4(3)
Cl(2)-Pd(1)-B(1) : 99.41(8)	C(5)-C(4)-P(1) : 113.8(2)	C(21)-C(22)-C(23) : 120.0(3)
C(7)-P(1)-C(1) : 107.55(15)	C(8)-C(7)-C(12) : 120.9(3)	C(22)-C(23)-C(24) : 120.7(3)
C(7)-P(1)-C(4) : 105.24(14)	C(8)-C(7)-P(1) : 122.7(3)	C(23)-C(24)-C(19) : 120.6(3)
C(1)-P(1)-C(4) : 109.92(15)	C(12)-C(7)-P(1) : 116.4(2)	C(23)-C(24)-P(2) : 123.0(2)
C(7)-P(1)-Pd(1) : 107.16(10)	C(9)-C(8)-C(7) : 120.7(3)	C(19)-C(24)-P(2) : 116.3(2)
C(1)-P(1)-Pd(1) : 111.61(11)	C(8)-C(9)-C(10) : 119.4(3)	C(26)-C(25)-C(27) : 109.8(3)
C(4)-P(1)-Pd(1) : 114.87(10)	C(11)-C(10)-C(9) : 120.1(3)	C(26)-C(25)-P(2) : 111.2(2)
C(24)-P(2)-C(25) : 107.94(14)	C(10)-C(11)-C(12) : 122.5(3)	C(27)-C(25)-P(2) : 118.4(2)
C(24)-P(2)-C(28) : 104.81(14)	C(11)-C(12)-C(7) : 116.5(3)	C(30)-C(28)-C(29) : 110.7(3)
C(25)-P(2)-C(28) : 109.28(14)	C(11)-C(12)-B(1) : 116.7(3)	C(30)-C(28)-P(2) : 113.5(2)
C(24)-P(2)-Pd(1) : 102.39(10)	C(7)-C(12)-B(1) : 126.8(3)	C(29)-C(28)-P(2) : 114.1(2)
C(25)-P(2)-Pd(1) : 109.20(10)	C(18)-C(13)-C(14) : 116.6(3)	Cl(3)-C(31)-Cl(4) : 118.0(7)
C(28)-P(2)-Pd(1) : 122.17(10)	C(18)-C(13)-B(1) : 121.5(3)	Cl(4')-C(31')-Cl(3') : 109.5(14)
C(13)-B(1)-C(12) : 120.6(3)	C(14)-C(13)-B(1) : 121.8(3)	
C(13)-B(1)-C(19) : 119.2(3)	C(15)-C(14)-C(13) : 121.9(3)	

Composé 24

Formule empirique : C₃₈ H₅₇ B Cl₂ O₂ P₂ Pt

Masse moléculaire : 884.58

Température : 133(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/n

Paramètre de maille : a = 11.9425(14) Å

b = 16.769(2) Å

c = 19.876(2) Å

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 106.354(2)^\circ$

Volume : 3819.2(8) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.538 Mg/m³

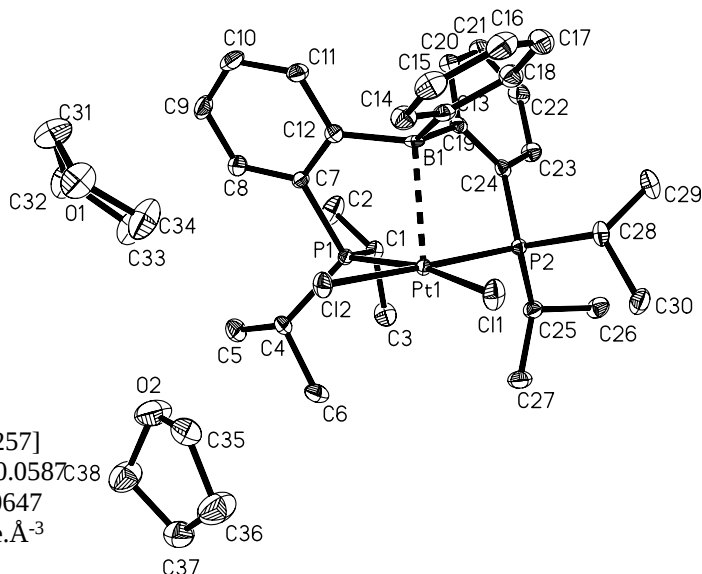
Réflexions collectées : 21825

Réflexions indépendantes : 7799 [R(int) = 0.0257]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0250, wR2 = 0.0587

R (toutes les données) : R1 = 0.0371, wR2 = 0.0647

Largest diff. peak and hole : 1.037 and -2.335 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Pt(1)-P(2) : 2.2836(8)	B(1)-C(19) : 1.605(4)	C(14)-C(15) : 1.385(5)	C(28)-C(29) : 1.545(4)
Pt(1)-P(1) : 2.3044(8)	C(1)-C(2) : 1.533(4)	C(15)-C(16) : 1.382(5)	O(1)-C(34) : 1.417(5)
Pt(1)-Cl(1) : 2.3441(8)	C(1)-C(3) : 1.539(4)	C(16)-C(17) : 1.378(5)	O(1)-C(31) : 1.418(5)
Pt(1)-Cl(2) : 2.3676(8)	C(4)-C(5) : 1.530(4)	C(17)-C(18) : 1.399(5)	C(31)-C(32) : 1.518(5)
Pt(1)-B(1) : 2.429(3)	C(4)-C(6) : 1.537(5)	C(19)-C(24) : 1.396(4)	C(32)-C(33) : 1.525(5)
P(1)-C(7) : 1.823(3)	C(7)-C(8) : 1.392(4)	C(19)-C(20) : 1.406(4)	C(33)-C(34) : 1.504(6)
P(1)-C(1) : 1.859(3)	C(7)-C(12) : 1.408(4)	C(20)-C(21) : 1.385(5)	O(2)-C(38) : 1.417(5)
P(1)-C(4) : 1.866(3)	C(8)-C(9) : 1.383(5)	C(21)-C(22) : 1.382(5)	O(2)-C(35) : 1.419(5)
P(2)-C(24) : 1.811(3)	C(9)-C(10) : 1.382(5)	C(22)-C(23) : 1.382(5)	C(35)-C(36) : 1.516(6)
P(2)-C(25) : 1.852(3)	C(10)-C(11) : 1.380(5)	C(23)-C(24) : 1.400(4)	C(36)-C(37) : 1.539(6)
P(2)-C(28) : 1.863(3)	C(11)-C(12) : 1.404(4)	C(25)-C(27) : 1.534(4)	C(37)-C(38) : 1.519(6)
B(1)-C(13) : 1.589(5)	C(13)-C(18) : 1.396(5)	C(25)-C(26) : 1.537(4)	
B(1)-C(12) : 1.598(5)	C(13)-C(14) : 1.402(4)	C(28)-C(30) : 1.530(5)	

Angles (°)

P(2)-Pt(1)-P(1) : 99.37(3)	C(25)-P(2)-Pt(1) : 114.29(10)	C(10)-C(11)-C(12) : 121.5(3)
P(2)-Pt(1)-Cl(1) : 91.20(3)	C(28)-P(2)-Pt(1) : 113.35(10)	C(11)-C(12)-C(7) : 117.1(3)
P(1)-Pt(1)-Cl(1) : 168.11(3)	C(13)-B(1)-C(12) : 118.1(3)	C(11)-C(12)-B(1) : 120.0(3)
P(2)-Pt(1)-Cl(2) : 175.01(3)	C(13)-B(1)-C(19) : 117.1(3)	C(7)-C(12)-B(1) : 122.4(3)
P(1)-Pt(1)-Cl(2) : 84.96(3)	C(12)-B(1)-C(19) : 111.4(3)	C(18)-C(13)-C(14) : 117.1(3)
Cl(1)-Pt(1)-Cl(2) : 84.74(3)	C(13)-B(1)-Pt(1) : 102.4(2)	C(18)-C(13)-B(1) : 120.4(3)
P(2)-Pt(1)-B(1) : 82.44(9)	C(12)-B(1)-Pt(1) : 100.72(19)	C(14)-C(13)-B(1) : 122.4(3)
P(1)-Pt(1)-B(1) : 80.66(9)	C(19)-B(1)-Pt(1) : 104.0(2)	C(15)-C(14)-C(13) : 121.1(3)
Cl(1)-Pt(1)-B(1) : 106.30(9)	C(2)-C(1)-C(3) : 110.2(3)	C(16)-C(15)-C(14) : 120.9(3)
Cl(2)-Pt(1)-B(1) : 95.89(9)	C(2)-C(1)-P(1) : 113.3(2)	C(17)-C(16)-C(15) : 119.4(3)
C(7)-P(1)-C(1) : 107.90(14)	C(3)-C(1)-P(1) : 113.6(2)	C(16)-C(17)-C(18) : 119.9(3)
C(7)-P(1)-C(4) : 106.19(14)	C(5)-C(4)-C(6) : 110.2(3)	C(13)-C(18)-C(17) : 121.6(3)
C(1)-P(1)-C(4) : 109.39(15)	C(5)-C(4)-P(1) : 118.0(2)	C(24)-C(19)-C(20) : 117.0(3)
C(7)-P(1)-Pt(1) : 103.15(10)	C(6)-C(4)-P(1) : 111.2(2)	C(24)-C(19)-B(1) : 125.2(3)
C(1)-P(1)-Pt(1) : 120.13(10)	C(8)-C(7)-C(12) : 120.8(3)	C(20)-C(19)-B(1) : 117.8(3)
C(4)-P(1)-Pt(1) : 109.11(11)	C(8)-C(7)-P(1) : 124.4(2)	C(21)-C(20)-C(19) : 121.8(3)
C(24)-P(2)-C(25) : 109.43(14)	C(12)-C(7)-P(1) : 114.7(2)	C(22)-C(21)-C(20) : 119.7(3)
C(24)-P(2)-C(28) : 105.22(14)	C(9)-C(8)-C(7) : 120.6(3)	C(21)-C(22)-C(23) : 120.3(3)
C(25)-P(2)-C(28) : 108.94(15)	C(10)-C(9)-C(8) : 119.3(3)	C(22)-C(23)-C(24) : 119.6(3)
C(24)-P(2)-Pt(1) : 105.11(10)	C(11)-C(10)-C(9) : 120.5(3)	C(19)-C(24)-C(23) : 121.5(3)

C(19)-C(24)-P(2) : 114.9(2)
C(23)-C(24)-P(2) : 123.6(2)
C(27)-C(25)-C(26) : 109.8(3)
C(27)-C(25)-P(2) : 110.7(2)
C(26)-C(25)-P(2) : 117.5(2)
C(30)-C(28)-C(29) : 110.6(3)

C(30)-C(28)-P(2) : 114.6(2)
C(29)-C(28)-P(2) : 113.1(2)
C(34)-O(1)-C(31) : 106.4(3)
O(1)-C(31)-C(32) : 104.5(3)
C(31)-C(32)-C(33) : 103.3(3)
C(34)-C(33)-C(32) : 104.3(3)

O(1)-C(34)-C(33) : 107.4(3)
C(38)-O(2)-C(35) : 105.8(3)
O(2)-C(35)-C(36) : 107.0(3)
C(35)-C(36)-C(37) : 104.5(3)
C(38)-C(37)-C(36) : 102.7(3)
O(2)-C(38)-C(37) : 106.3(3)

Composé 25

Formule empirique : C₁₈ H₂₄ B Cl Cu O P

Masse moléculaire : 397.14

Température : 173(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 7.9317(12) Å

b = 17.592(3) Å

c = 13.1877(19) Å

β = 95.704(3)°

Volume : 1831.0(5) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.441 Mg/m³

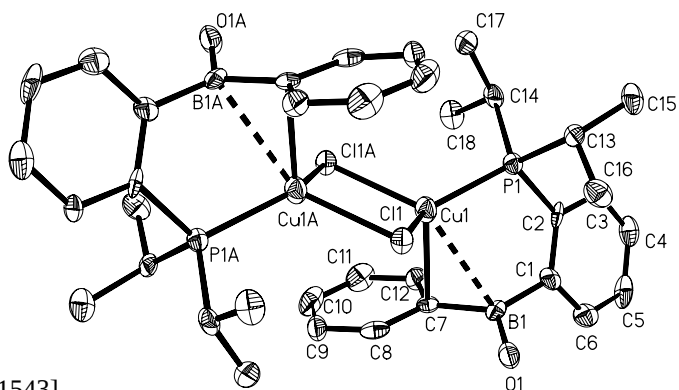
Réflexions collectées : 7445

Réflexions indépendantes : 2361 [R(int) = 0.1543]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0498, wR2 = 0.0585

R (toutes les données) : R1 = 0.1370, wR2 = 0.0752

Largest diff. peak and hole : 0.358 and -0.353 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Cl(1)-Cu(1)#1 : 2.3455(16)	P(1)-C(14) : 1.847(6)	C(2)-C(3) : 1.415(8)	C(9)-C(10) : 1.370(9)
Cl(1)-Cu(1) : 2.3509(17)	P(1)-C(13) : 1.848(6)	C(3)-C(4) : 1.354(8)	C(10)-C(11) : 1.382(10)
B(1)-Cu(1) : 2.718(8)	P(1)-Cu(1) : 2.2023(17)	C(4)-C(5) : 1.379(9)	C(11)-C(12) : 1.385(9)
B(1)-O(1) : 1.358(8)	Cu(1)-Cl(1)#1 : 2.3455(17)	C(5)-C(6) : 1.380(9)	C(13)-C(16) : 1.505(8)
B(1)-C(7) : 1.544(9)	Cu(1)-C(7) : 2.442(7)	C(7)-C(12) : 1.397(8)	C(13)-C(15) : 1.541(7)
B(1)-C(1) : 1.584(9)	C(1)-C(6) : 1.397(9)	C(7)-C(8) : 1.422(8)	C(14)-C(18) : 1.502(8)
P(1)-C(2) : 1.817(7)	C(1)-C(2) : 1.403(8)	C(8)-C(9) : 1.376(9)	C(14)-C(17) : 1.523(8)

Angles (°)

Cu(1)#1-Cl(1)-Cu(1) : 84.90(6)	Cl(1)-Cu(1)-C(7) : 108.07(18)	C(8)-C(7)-Cu(1) : 90.2(4)
O(1)-B(1)-C(7) : 117.4(6)	C(6)-C(1)-C(2) : 117.1(6)	B(1)-C(7)-Cu(1) : 82.7(4)
O(1)-B(1)-C(1) : 121.0(6)	C(6)-C(1)-B(1) : 119.1(6)	C(9)-C(8)-C(7) : 120.7(7)
C(7)-B(1)-C(1) : 120.3(6)	C(2)-C(1)-B(1) : 123.1(6)	C(10)-C(9)-C(8) : 120.9(7)
C(2)-P(1)-C(14) : 106.3(3)	C(1)-C(2)-C(3) : 119.4(6)	C(9)-C(10)-C(11) : 120.2(7)
C(2)-P(1)-C(13) : 103.0(3)	C(1)-C(2)-P(1) : 117.1(5)	C(10)-C(11)-C(12) : 119.6(8)
C(14)-P(1)-C(13) : 106.5(3)	C(3)-C(2)-P(1) : 123.4(5)	C(11)-C(12)-C(7) : 121.8(7)
C(2)-P(1)-Cu(1) : 113.1(2)	C(4)-C(3)-C(2) : 121.1(7)	C(16)-C(13)-C(15) : 111.7(5)
C(14)-P(1)-Cu(1) : 112.22(19)	C(3)-C(4)-C(5) : 120.6(7)	C(16)-C(13)-P(1) : 110.0(4)
C(13)-P(1)-Cu(1) : 114.8(2)	C(4)-C(5)-C(6) : 118.9(7)	C(15)-C(13)-P(1) : 114.9(4)
P(1)-Cu(1)-Cl(1)#1 : 120.18(6)	C(5)-C(6)-C(1) : 122.9(7)	C(18)-C(14)-C(17) : 111.9(5)
P(1)-Cu(1)-Cl(1) : 126.19(7)	C(12)-C(7)-C(8) : 116.9(7)	C(18)-C(14)-P(1) : 111.1(4)
Cl(1)#1-Cu(1)-Cl(1) : 95.10(6)	C(12)-C(7)-B(1) : 120.9(6)	C(17)-C(14)-P(1) : 109.4(4)
P(1)-Cu(1)-C(7) : 99.94(16)	C(8)-C(7)-B(1) : 122.0(7)	
Cl(1)#1-Cu(1)-C(7) : 106.01(18)	C(12)-C(7)-Cu(1) : 101.7(5)	

Composé 26

Formule empirique : C₂₄.50 H₄₁ B Cl₂ Cu P

Masse moléculaire : 511.79

Température : 173(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 12.5619(14) Å

b = 15.7992(17) Å

c = 13.5586(14) Å

β = 103.708(3)°

Volume : 2614.3(5) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.300 Mg/m³

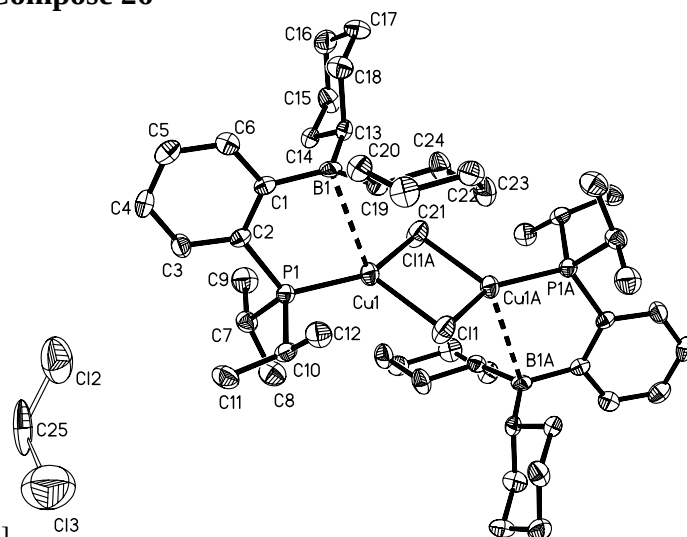
Réflexions collectées : 13112

Réflexions indépendantes : 4413 [R(int) = 0.1015]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0480, wR2 = 0.0744

R (toutes les données) : R1 = 0.1060, wR2 = 0.0858

Largest diff. peak and hole : 0.479 and -0.416 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Cu(1)-P(1) : 2.1735(11)	C(1)-C(6) : 1.396(5)	C(10)-C(11) : 1.536(5)	C(20)-C(21) : 1.514(5)
Cu(1)-Cl(1)#1 : 2.2372(11)	C(1)-C(2) : 1.406(5)	C(13)-C(14) : 1.533(5)	C(21)-C(22) : 1.528(5)
Cu(1)-Cl(1) : 2.3790(12)	C(2)-C(3) : 1.405(5)	C(13)-C(18) : 1.555(5)	C(22)-C(23) : 1.519(5)
P(1)-C(2) : 1.827(4)	C(3)-C(4) : 1.380(5)	C(14)-C(15) : 1.532(5)	C(23)-C(24) : 1.524(5)
P(1)-C(7) : 1.842(4)	C(4)-C(5) : 1.365(5)	C(15)-C(16) : 1.511(5)	Cl(1)-Cu(1)#1 : 2.2372(11)
P(1)-C(10) : 1.857(4)	C(5)-C(6) : 1.382(5)	C(16)-C(17) : 1.525(5)	C(25)-Cl(3) : 1.643(11)
B(1)-C(13) : 1.571(5)	C(7)-C(8) : 1.524(5)	C(17)-C(18) : 1.523(5)	C(25)-Cl(2) : 1.688(12)
B(1)-C(19) : 1.574(6)	C(7)-C(9) : 1.526(5)	C(19)-C(24) : 1.534(5)	
B(1)-C(1) : 1.593(6)	C(10)-C(12) : 1.520(5)	C(19)-C(20) : 1.547(5)	

Angles (°)

P(1)-Cu(1)-Cl(1)#1 : 145.06(5)	C(3)-C(2)-P(1) : 120.5(3)	C(16)-C(15)-C(14) : 111.2(3)
P(1)-Cu(1)-Cl(1) : 116.39(4)	C(1)-C(2)-P(1) : 119.8(3)	C(15)-C(16)-C(17) : 111.7(3)
Cl(1)#1-Cu(1)-Cl(1) : 96.87(4)	C(4)-C(3)-C(2) : 121.3(4)	C(18)-C(17)-C(16) : 111.9(3)
C(2)-P(1)-C(7) : 104.93(18)	C(5)-C(4)-C(3) : 119.4(4)	C(17)-C(18)-C(13) : 111.7(3)
C(2)-P(1)-C(10) : 105.69(17)	C(4)-C(5)-C(6) : 119.8(4)	C(24)-C(19)-C(20) : 109.5(3)
C(7)-P(1)-C(10) : 104.82(18)	C(5)-C(6)-C(1) : 122.9(4)	C(24)-C(19)-B(1) : 117.6(3)
C(2)-P(1)-Cu(1) : 118.99(13)	C(8)-C(7)-C(9) : 110.9(3)	C(20)-C(19)-B(1) : 113.7(3)
C(7)-P(1)-Cu(1) : 111.13(14)	C(8)-C(7)-P(1) : 110.6(3)	C(21)-C(20)-C(19) : 113.1(3)
C(10)-P(1)-Cu(1) : 110.22(14)	C(9)-C(7)-P(1) : 110.0(3)	C(20)-C(21)-C(22) : 112.3(3)
C(13)-B(1)-C(19) : 122.7(4)	C(12)-C(10)-C(11) : 110.1(3)	C(23)-C(22)-C(21) : 111.2(3)
C(13)-B(1)-C(1) : 117.6(4)	C(12)-C(10)-P(1) : 110.9(3)	C(22)-C(23)-C(24) : 111.6(4)
C(19)-B(1)-C(1) : 119.0(3)	C(11)-C(10)-P(1) : 115.4(3)	C(23)-C(24)-C(19) : 112.1(3)
C(6)-C(1)-C(2) : 116.7(4)	C(14)-C(13)-C(18) : 108.8(3)	Cu(1)#1-Cl(1)-Cu(1) : 83.13(4)
C(6)-C(1)-B(1) : 118.0(3)	C(14)-C(13)-B(1) : 117.8(3)	Cl(3)-C(25)-Cl(2) : 121.3(8)
C(2)-C(1)-B(1) : 125.3(3)	C(18)-C(13)-B(1) : 108.1(3)	
C(3)-C(2)-C(1) : 119.7(4)	C(15)-C(14)-C(13) : 111.3(3)	

Composé 27

Formule empirique : C₂₄ H₄₀ Au B Cl P

Masse moléculaire : 602.76

Température : 173(2) K

Système cristallin : Triclinic

Groupe spatial : P-1

Paramètre de maille : a = 8.4956(6) Å

b = 9.4873(7) Å

c = 17.5693(13) Å

α = 81.6320(10)°

β = 95.704(3)°

γ = 67.6150(10)°

Volume : 1270.67(16) Å³

Z : 2

Densité (calculée) : 1.575 Mg/m³

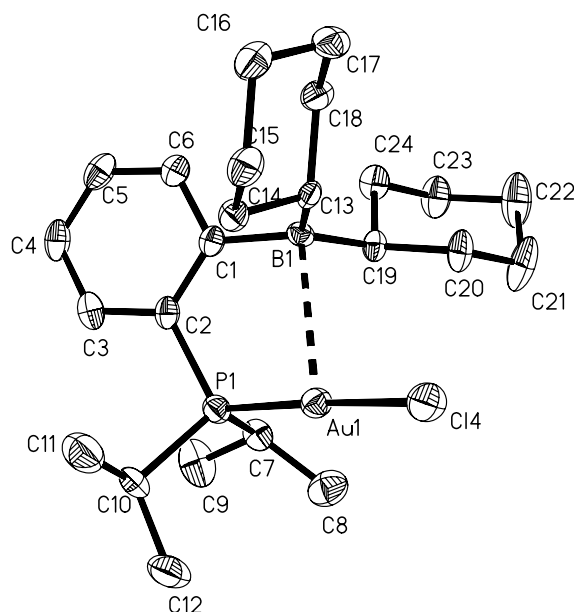
Réflexions collectées : 7451

Réflexions indépendantes : 5137 [R(int) = 0.0237]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0291, wR2 = 0.0634

R (toutes les données) : R1 = 0.0391, wR2 = 0.0782

Largest diff. peak and hole : 1.367 and -0.665 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Au(1)-P(1) : 2.2422(13)	C(1)-B(1) : 1.596(7)	C(17)-C(16) : 1.516(8)	C(18)-C(13) : 1.544(7)
Au(1)-Cl(4) : 2.3074(13)	C(19)-C(20) : 1.530(6)	C(17)-C(18) : 1.524(7)	C(5)-C(4) : 1.373(8)
Au(1)-B(1) : 2.9027(52)	C(19)-C(24) : 1.545(7)	C(14)-C(15) : 1.522(7)	C(20)-C(21) : 1.526(7)
P(1)-C(2) : 1.822(5)	C(19)-B(1) : 1.576(7)	C(14)-C(13) : 1.541(7)	C(10)-C(11) : 1.528(8)
P(1)-C(10) : 1.836(5)	B(1)-C(13) : 1.585(7)	C(7)-C(8) : 1.519(8)	C(10)-C(12) : 1.535(8)
P(1)-C(7) : 1.859(5)	C(3)-C(4) : 1.383(8)	C(7)-C(9) : 1.532(8)	C(23)-C(22) : 1.521(8)
C(1)-C(6) : 1.400(7)	C(3)-C(2) : 1.396(7)	C(15)-C(16) : 1.522(7)	C(22)-C(21) : 1.522(9)
C(1)-C(2) : 1.405(7)	C(6)-C(5) : 1.390(7)	C(24)-C(23) : 1.517(7)	

Angles (°)

P(1)-Au(1)-Cl(4) : 176.94(5)	C(19)-B(1)-C(1) : 118.3(4)	C(17)-C(18)-C(13) : 112.0(4)
C(2)-P(1)-C(10) : 106.2(2)	C(13)-B(1)-C(1) : 117.7(4)	C(4)-C(5)-C(6) : 120.7(5)
C(2)-P(1)-C(7) : 103.9(2)	C(4)-C(3)-C(2) : 120.7(5)	C(21)-C(20)-C(19) : 112.4(4)
C(10)-P(1)-C(7) : 110.5(3)	C(5)-C(6)-C(1) : 121.9(5)	C(14)-C(13)-C(18) : 108.7(4)
C(2)-P(1)-Au(1) : 112.94(16)	C(16)-C(17)-C(18) : 111.6(4)	C(14)-C(13)-B(1) : 116.7(4)
C(10)-P(1)-Au(1) : 110.04(19)	C(15)-C(14)-C(13) : 112.0(4)	C(18)-C(13)-B(1) : 108.0(4)
C(7)-P(1)-Au(1) : 112.91(17)	C(8)-C(7)-C(9) : 112.7(5)	C(11)-C(10)-C(12) : 111.1(5)
C(6)-C(1)-C(2) : 116.5(4)	C(8)-C(7)-P(1) : 113.0(4)	C(11)-C(10)-P(1) : 110.0(4)
C(6)-C(1)-B(1) : 118.3(4)	C(9)-C(7)-P(1) : 113.0(4)	C(12)-C(10)-P(1) : 111.1(4)
C(2)-C(1)-B(1) : 125.1(4)	C(16)-C(15)-C(14) : 110.7(4)	C(5)-C(4)-C(3) : 119.0(5)
C(20)-C(19)-C(24) : 109.3(4)	C(23)-C(24)-C(19) : 112.0(4)	C(17)-C(16)-C(15) : 110.6(4)
C(20)-C(19)-B(1) : 116.1(4)	C(3)-C(2)-C(1) : 121.2(5)	C(24)-C(23)-C(22) : 111.6(5)
C(24)-C(19)-B(1) : 111.5(4)	C(3)-C(2)-P(1) : 120.9(4)	C(23)-C(22)-C(21) : 110.1(5)
C(19)-B(1)-C(13) : 122.6(4)	C(1)-C(2)-P(1) : 117.9(4)	C(22)-C(21)-C(20) : 111.0(5)

Composé 28

Formule empirique : C_{27.50} H₃₀ Au B Cl P

Masse moléculaire : 634.71

Température : 173(2) K

Système cristallin : Triclinic

Groupe spatial : P-1

Paramètre de maille : a = 8.7049(8) Å

b = 12.0110(11) Å

c = 13.9619(12) Å

α = 110.259(2)°

β = 91.804(2)°

γ = 110.708(2)°

Volume : 1261.1(2) Å³

Z : 2

Densité (calculée) : 1.671 Mg/m³

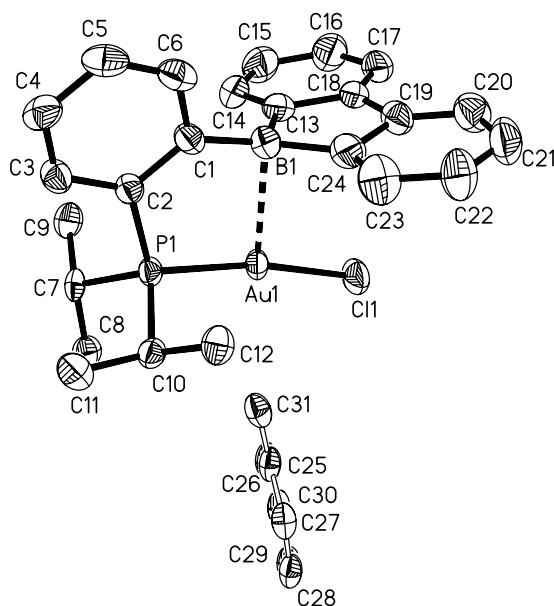
Réflexions collectées : 6251

Réflexions indépendantes : 4068 [R(int) = 0.0280]

R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0336, wR2 = 0.0726

R (toutes les données) : R1 = 0.0457, wR2 = 0.0768

Largest diff. peak and hole : 1.467 and -0.844 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Au(1)-P(1) : 2.2415(15)	C(1)-C(6) : 1.405(9)	C(13)-C(18) : 1.434(9)	C(22)-C(23) : 1.378(11)
Au(1)-Cl(1) : 2.3016(16)	C(2)-C(3) : 1.407(8)	C(14)-C(15) : 1.362(10)	C(23)-C(24) : 1.366(10)
Au(1)-B(1) : 2.663(8)	C(3)-C(4) : 1.363(9)	C(15)-C(16) : 1.385(11)	C(25)-C(26) : 1.376(12)
B(1)-C(24) : 1.560(10)	C(4)-C(5) : 1.401(10)	C(16)-C(17) : 1.404(11)	C(25)-C(30) : 1.392(12)
B(1)-C(1) : 1.574(10)	C(5)-C(6) : 1.359(10)	C(17)-C(18) : 1.377(9)	C(25)-C(31) : 1.50(5)
B(1)-C(13) : 1.576(10)	C(7)-C(8) : 1.518(8)	C(18)-C(19) : 1.451(9)	C(26)-C(27) : 1.374(12)
P(1)-C(2) : 1.811(6)	C(7)-C(9) : 1.531(8)	C(19)-C(20) : 1.363(10)	C(27)-C(28) : 1.381(12)
P(1)-C(7) : 1.833(6)	C(10)-C(11) : 1.520(9)	C(19)-C(24) : 1.439(9)	C(28)-C(29) : 1.384(12)
P(1)-C(10) : 1.843(6)	C(10)-C(12) : 1.524(8)	C(20)-C(21) : 1.432(11)	C(29)-C(30) : 1.377(12)
C(1)-C(2) : 1.392(8)	C(13)-C(14) : 1.388(10)	C(21)-C(22) : 1.376(11)	

Angles (°)

P(1)-Au(1)-Cl(1) : 170.18(6)	C(3)-C(2)-P(1) : 121.8(4)	C(13)-C(18)-C(19) : 111.9(6)
P(1)-Au(1)-B(1) : 79.24(18)	C(4)-C(3)-C(2) : 119.9(6)	C(20)-C(19)-C(24) : 122.0(7)
Cl(1)-Au(1)-B(1) : 110.37(18)	C(3)-C(4)-C(5) : 119.4(6)	C(20)-C(19)-C(18) : 129.6(6)
C(24)-B(1)-C(1) : 127.8(7)	C(6)-C(5)-C(4) : 120.6(6)	C(24)-C(19)-C(18) : 108.5(6)
C(24)-B(1)-C(13) : 102.4(6)	C(5)-C(6)-C(1) : 121.8(6)	C(19)-C(20)-C(21) : 118.1(7)
C(1)-B(1)-C(13) : 125.6(6)	C(8)-C(7)-C(9) : 111.4(5)	C(22)-C(21)-C(20) : 119.8(7)
C(24)-B(1)-Au(1) : 99.0(5)	C(8)-C(7)-P(1) : 110.5(4)	C(21)-C(22)-C(23) : 120.9(8)
C(1)-B(1)-Au(1) : 104.8(4)	C(9)-C(7)-P(1) : 110.0(4)	C(24)-C(23)-C(22) : 121.6(8)
C(13)-B(1)-Au(1) : 83.8(4)	C(11)-C(10)-C(12) : 111.5(5)	C(23)-C(24)-C(19) : 117.6(7)
C(2)-P(1)-C(7) : 107.5(3)	C(11)-C(10)-P(1) : 115.1(4)	C(23)-C(24)-B(1) : 132.5(7)
C(2)-P(1)-C(10) : 106.6(3)	C(12)-C(10)-P(1) : 109.5(4)	C(19)-C(24)-B(1) : 109.6(6)
C(7)-P(1)-C(10) : 107.3(3)	C(14)-C(13)-C(18) : 118.9(6)	C(26)-C(25)-C(30) : 119.4(11)
C(2)-P(1)-Au(1) : 112.82(19)	C(14)-C(13)-B(1) : 133.7(6)	C(26)-C(25)-C(31) : 122.7(13)
C(7)-P(1)-Au(1) : 113.2(2)	C(18)-C(13)-B(1) : 107.4(6)	C(30)-C(25)-C(31) : 117.9(13)
C(10)-P(1)-Au(1) : 109.1(2)	C(15)-C(14)-C(13) : 121.0(7)	C(27)-C(26)-C(25) : 119.7(11)
C(2)-C(1)-C(6) : 116.9(6)	C(14)-C(15)-C(16) : 120.5(8)	C(26)-C(27)-C(28) : 121.1(12)
C(2)-C(1)-B(1) : 125.2(6)	C(15)-C(16)-C(17) : 120.4(7)	C(27)-C(28)-C(29) : 119.0(12)
C(6)-C(1)-B(1) : 117.8(6)	C(18)-C(17)-C(16) : 119.5(7)	C(30)-C(29)-C(28) : 119.9(11)
C(1)-C(2)-C(3) : 121.4(6)	C(17)-C(18)-C(13) : 119.7(7)	C(29)-C(30)-C(25) : 120.4(11)
C(1)-C(2)-P(1) : 116.5(5)	C(17)-C(18)-C(19) : 128.4(6)	

Composé 29

Formule empirique : C₃₀ H₄₀ Au B Cl P

Masse moléculaire : 674.82

Température : 173(2) K

Système cristallin : Monoclinic

Groupe spatial : P2(1)/c

Paramètre de maille : a = 9.2011(13) Å

b = 27.886(4) Å

c = 10.9380(16) Å

β = 91.391(3)°

Volume : 2805.7(7) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.598 Mg/m³

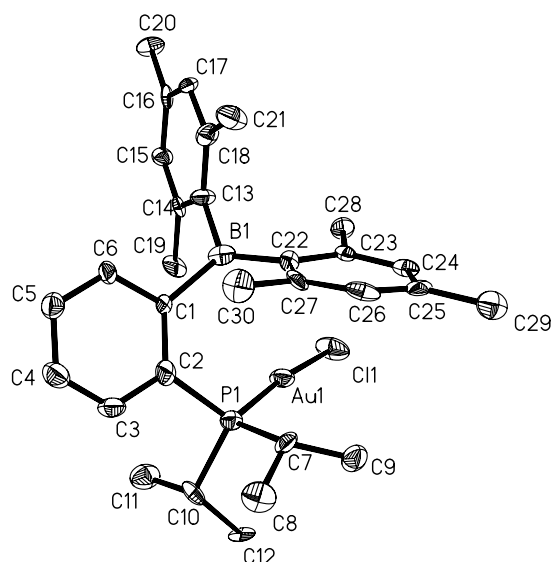
Réflexions collectées : 11775

Réflexions indépendantes : 3714 [R(int) = 0.1107]

R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0582, wR2 = 0.0917

R (toutes les données) : R1 = 0.1072, wR2 = 0.1031

Largest diff. peak and hole : 1.324 and -1.063 e.Å⁻³



Longueurs de liaison (Å)

Au(1)-P(1) : 2.228(3)	C(1)-C(2) : 1.406(14)	C(13)-C(14) : 1.412(15)	C(23)-C(24) : 1.369(15)
Au(1)-Cl(1) : 2.276(3)	C(2)-C(3) : 1.395(15)	C(14)-C(15) : 1.410(15)	C(23)-C(28) : 1.520(15)
Au(1)-B(1) : 3.581(13)	C(3)-C(4) : 1.368(15)	C(14)-C(19) : 1.499(14)	C(24)-C(25) : 1.380(16)
B(1)-C(22) : 1.552(17)	C(4)-C(5) : 1.380(15)	C(15)-C(16) : 1.401(14)	C(25)-C(26) : 1.378(16)
B(1)-C(13) : 1.562(16)	C(5)-C(6) : 1.390(15)	C(16)-C(17) : 1.368(15)	C(25)-C(29) : 1.517(15)
B(1)-C(1) : 1.602(17)	C(7)-C(9) : 1.506(15)	C(16)-C(20) : 1.508(14)	C(26)-C(27) : 1.371(15)
P(1)-C(7) : 1.823(11)	C(7)-C(8) : 1.524(15)	C(17)-C(18) : 1.396(15)	C(27)-C(30) : 1.489(15)
P(1)-C(2) : 1.832(12)	C(10)-C(12) : 1.506(15)	C(18)-C(21) : 1.501(15)	
P(1)-C(10) : 1.844(11)	C(10)-C(11) : 1.516(15)	C(22)-C(23) : 1.403(15)	
C(1)-C(6) : 1.383(14)	C(13)-C(18) : 1.396(15)	C(22)-C(27) : 1.431(15)	

Angles (°)

P(1)-Au(1)-Cl(1) : 173.81(12)	C(4)-C(5)-C(6) : 118.5(12)	C(16)-C(17)-C(18) : 121.7(11)
C(22)-B(1)-C(13) : 123.3(11)	C(1)-C(6)-C(5) : 123.0(11)	C(13)-C(18)-C(17) : 121.1(11)
C(22)-B(1)-C(1) : 120.5(10)	C(9)-C(7)-C(8) : 112.5(9)	C(13)-C(18)-C(21) : 121.3(10)
C(13)-B(1)-C(1) : 115.4(11)	C(9)-C(7)-P(1) : 113.3(8)	C(17)-C(18)-C(21) : 117.6(11)
C(7)-P(1)-C(2) : 104.9(5)	C(8)-C(7)-P(1) : 114.9(8)	C(23)-C(22)-C(27) : 117.1(10)
C(7)-P(1)-C(10) : 108.5(5)	C(12)-C(10)-C(11) : 109.6(10)	C(23)-C(22)-B(1) : 121.2(10)
C(2)-P(1)-C(10) : 105.5(5)	C(12)-C(10)-P(1) : 110.4(8)	C(27)-C(22)-B(1) : 121.6(10)
C(7)-P(1)-Au(1) : 112.1(4)	C(11)-C(10)-P(1) : 111.5(8)	C(24)-C(23)-C(22) : 120.1(10)
C(2)-P(1)-Au(1) : 117.8(4)	C(18)-C(13)-C(14) : 118.0(10)	C(24)-C(23)-C(28) : 117.5(10)
C(10)-P(1)-Au(1) : 107.6(4)	C(18)-C(13)-B(1) : 120.1(11)	C(22)-C(23)-C(28) : 122.4(10)
C(6)-C(1)-C(2) : 117.5(10)	C(14)-C(13)-B(1) : 121.8(10)	C(23)-C(24)-C(25) : 123.3(11)
C(6)-C(1)-B(1) : 112.1(9)	C(15)-C(14)-C(13) : 119.7(10)	C(26)-C(25)-C(24) : 116.4(11)
C(2)-C(1)-B(1) : 129.1(10)	C(15)-C(14)-C(19) : 116.3(10)	C(26)-C(25)-C(29) : 122.4(11)
C(3)-C(2)-C(1) : 119.3(11)	C(13)-C(14)-C(19) : 123.8(10)	C(24)-C(25)-C(29) : 121.2(12)
C(3)-C(2)-P(1) : 117.1(9)	C(16)-C(15)-C(14) : 121.2(11)	C(27)-C(26)-C(25) : 123.2(11)
C(1)-C(2)-P(1) : 123.5(9)	C(17)-C(16)-C(15) : 118.3(10)	C(26)-C(27)-C(22) : 119.6(11)
C(4)-C(3)-C(2) : 121.6(11)	C(17)-C(16)-C(20) : 121.1(10)	C(26)-C(27)-C(30) : 116.4(11)
C(3)-C(4)-C(5) : 120.0(12)	C(15)-C(16)-C(20) : 120.6(10)	C(22)-C(27)-C(30) : 123.9(11)