Synthèse de nouveaux ligands pour la catalyse homogène et supportée.

Guilhem Mora

▶ **To cite this version:**

Guilhem Mora. Synthèse de nouveaux ligands pour la catalyse homogène et supportée.. Catalyse. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT : . pastel-00004240

HAL Id: pastel-00004240
https://pastel.hal.science/pastel-00004240

Submitted on 22 Jul 2010

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.

Palaiseau

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

Par

Guilhem Mora

Nouveaux ligands bidentes accepteurs à base de phospholes : coordination, catalyse et étude théorique

Jury

Pierre Le Gendre	Professeur à l'Université de Bourgogne	Rapporteur
Annie-Claude Gaumont	Professeur à l'ENSICAEN	Rapportrice
Gérard BUONO	Professeur à l'Ecole Centrale de Marseille	Président
Rinaldo Poli	Professeur à l'ENSIACET	Examinateur
Pascal Le Floch	Professeur à l'École Polytechnique	Directeur de thèse

Thèse soutenue le vendredi 3 octobre 2008 à l'Ecole Polytechnique, Palaiseau.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les chercheurs et enseignants qui ont accepté d'examiner mon travail de thèse. Je remercie Prof. Gérard Buono de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, ses encouragements et félicitations m'ont beaucoup touchés. Mes remerciements vont également à Prof. Annie-Claude Gaumont et Prof. Pierre Le Gendre qui ont accepté de juger ce travail doctoral. Je remercie Prof. Rinaldo Poli qui a accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur Pascal Le Floch, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et avoir dirigé ce travail doctoral. C'est en tant qu'élève du Master Multinational que j'ai pu me rendre compte pour la première fois du dynamisme et de la passion avec lesquels il enseigne la chimie organométallique. Je lui dois mon envi de rejoindre l'équipe du laboratoire, ce que jamais je n'ai eu à regretter. Je le remercie particulièrement pour son dynamisme très communicatif, sa confiance, et surtout pour tout le savoir qu'il m'a transmis. Pascal, je te souhaite beaucoup de courage pour la suite, et autant de succès dans ton combat contre la maladie que dans la science.

Si Pascal a sans nul doute été le moteur de ma thèse, son carburant a été le Directeur de Recherche Nicolas Mézailles. Que tu suives mes projets de près ou de loin, tes conseils ont toujours été très fructueux, tes encouragements très gentils, et tes blagues bien marrantes. Ce travail n'aurait pas été couronné du même succès si tu ne livrais pas, de façon désintéressée, autant de toi-même. Pour tout cela, je t'admire beaucoup. Un grand merci également à Antoine qui nous a permis de constituer un trio. Il faudrait un deuxième volume à cette thèse pour écrire tout le bien que je pense de toi.

Je remercie également très sincèrement et avec beaucoup d'émotion les docteurs Olivier Piechaczyk et Steven Van Zutphen. Aucun projet de ce manuscrit n'a été réalisé sans collaboration étroite avec l'un d'entre vous. Nous avons vécus des succès aussi intenses que les moments durs et décourageants qui les ont précédés, et je suis très heureux de les avoir partagés avec vous. Je suis fier d'avoir systématiquement mon nom au coté du vôtre, et reste persuadé que si en plus d'être collègues, nous n'avions pas été de vrais amis, la liste qui suit ne serait pas aussi longue. Merci à Aline pour son extrême gentillesse et pour m'avoir permis de travailler sur un domaine qui m'attire beaucoup : les nanoparticules !

J'ai pu bénéficier au sein du DCPH d'un environnement de travail exceptionnel mêlant expertise scientifique et humanisme. Je n'oublierai pas tous les services, petits ou grands, que nous nous sommes rendus au cours de ces trois années. L'annonce de mon départ au Nicaragua a suscité beaucoup de surprise, mais tout autant d'encouragement. Merci donc beaucoup, à tous et pour tout.

Je souhaite beaucoup de courage à Aurélie qui prend la suite et qui sera j'en suis sûr, parfaite. N'oubli jamais que les phospholes, « c'est gra bon ».

Mes derniers remerciements vont à ma famille et à mes proches, de CP ou de la G, qui sont là depuis toutes ces années. Merci d'avoir été aussi nombreux à être présent le jour de ma soutenance, et d'être si nombreux à nous soutenir pour ce départ au Nicaragua ! Enfin je remercie Fanny qui nourrit tout ce dynamisme évoqué le 3 octobre, et me donne l'ambition de réaliser de nouveaux projets.

« Energy for people, energy for enterprise, energy for life »

Slogan de blueEnergy (www.blueenergy.fr)

Avant Propos

Ce manuscrit se compose d'une introduction générale sur le cycle phosphole, puis de deux grandes parties distinctes qui sont chacune composées de plusieurs chapitres, et enfin de perspectives générales.

Les résultats présentés sont issus de travaux expérimentaux et de calculs théoriques. Afin d'éviter toute confusion, la numérotation des composés utilisés est la suivante :

- Les composés décrits dans la littérature sont notés avec des lettres de l'alphabet (**A**, **B**, …) et la numérotation est indépendante entre les chapitres.
- Les composés synthétisés seront numérotés avec des chiffres arabes (**1**, **2**, …), ils sont présents dans les deux parties du manuscrit et la numérotation est indépendante d'une partie à l'autre, mais continue au sein d'une même partie.
- Les molécules modélisées sont notées avec des chiffres romains (**I**, **II**, …) et de la même façon, la numérotation est indépendante d'une partie à l'autre, mais continue au sein d'une partie.

Ces travaux ont donné lieu aux publications suivantes :

G. Mora, S. van Zutphen, C. Thoumazet, X.F. Le Goff, L. Ricard, H. Grützmacher, P. Le Floch* *Organometallics* **2006**, *25*, 5528-5532.

G. Mora, B. Deschamps, S. van Zutphen, X.F. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch* *Organometallics* **2007**, *26*, 1846-1855.

G. Mora, S. van Zutphen, C. Klemps, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch* *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10365-10371.

G. Mora, O. Piechaczyck, L. Ricard, P. Le Floch* *Organometallics* **2008**, *27*, 2565-2569.

G. Mora, O. Piechaczyk, R. Houdard, N. Mezailles, X.F. Le Goff, P. Le Floch* *Chem. Eur. J.* **2008**, ASAP.

Du travail annexe non présenté dans ce manuscrit a également été effectué en collaboration avec l'étudiant postdoctoral Steven Van Zutphen :

S. van Zutphen, V.J. Margarit, **G. Mora**, P. Le Floch *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 2857-2859.
S. van Zutphen, **G. Mora**, V. J. Margarit, D. Carmichael, P. Le Floch *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 1734-1737.

LISTE DES ABBREVIATIONS

Me	Méthyle
Et	Ethyle
i-Pr	Isopropyle
t-Bu	*tert*-butyle
Ph	Phényle
Mes*	(2, 4, 6)-tri-*tert*-butyl-mésityle
THF	tétrahydrofurane
COD	(1, 4)-cyclooctadiène
dba	dibenzylidèneacétone
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
OTf	SO_3CF_3
NTf_2	$N(CF_3SO_2)_2$
DPPE	diphénylphosphinoéthane
DPPP	diphénylphosphinopropane
TPP	triphénylphosphole
DMP	1-phényl-3,4-diméthylphosphole
DBP	1-phényl dibenzophosphole
DAD	*N*,*N*-bis-(2,6)-diisopropylphényl-diazabutadiène
équiv.	équivalent
[Cat.]	catalyseur
TA	Température Ambiante
Temp.	température
t	temps
ee	excès énantiomérique
TON	turn-over number
TOF	turn-over frequency (Fréquence de rotation)
DFT	Density Functional Theory
OM	Orbitale Moléculaire
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (HO)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (BV)
CDA	Charge Decomposition Analysis

TABLE DES MATIERES

Introduction : le cycle phosphole 1
I. Synthèse et propriétés structurales 1
I.1. Méthodes de synthèse des phospholes 1
I.2. Quelques propriétés structurales et électroniques 6
I.2.a. Pyramidalité-Aromaticité 6
I.2.b. Le phosphole, π-accepteur ? 8
II. Quelques exemples de réactivité 10
II.1. Réaction sigmatropique 10
II.2. Réaction au phosphore 11
II.2.a. Nucléophilie et basicité du phosphore 11
II.2.b. Clivage alcalin 12
III. Le Phosphole en catalyse homogène 13
IV. Présentation du sujet 16
V. Bibliographie 18

Partie I : Synthèse de nouveaux ligands bidentes accepteurs, Chimie de Coordination et Application en catalyse homogène

Chapitre I : Les ligands en catalyse homogène 23
I. La catalyse d'hydroformylation 24
I.1. Introduction 24
I.2. Systèmes promouvant la formation d'aldéhydes linéaires 25
I.2.a. Hydroformylation sélective d'α-oléfines 26
I.2.b. Hydroformylation sélective terminale d'isomères d'oléfines internes 27
I.3. Systèmes promouvant la formation d'aldéhydes branchés 30
I.3.a. Hydroformylation d'oléfines di-, tri- et tétrasubstituées 30
I.3.b. Hydroformylation sélective d'oléfines internes 31
II. Allylation d'amines primaires par l'alcool allylique pallado-catalysée 33
II.1. Etude expérimentale 34
II.2. Etude théorique 36
II.3. Comparaison Théorie-Expérience 38
II.3.a. Calcul des profils réactionnels 38
II.3.b. Rationalisation des résultats 40
III. Déallylation des ethers allyliques 42
III.1. Déprotection par hydrogénolyse de groupements Allyloxycarbonyl 43
III.2. Déprotection par attaque nucléophile de groupements Allyloxycarbonyl 45
III.3. Déprotection directe des éthers allyliques 45
IV. Catalyse de dimérisation de l'éthylène 48
V. Présentation du sujet 52
VI. Bibliographie 54

Chapitre II : Ligand Phosphole / olefine. Application en catalyse d'hydroformylation d'olefines 59
I. Introduction 59
II. Synthèse de ligands mixtes Phosphole / Oléfine 61

II.1. Dibenzophosphole / Dibenzotropylidène (DBP-TROP) 61
II.1.a. Synthèse du ligand 61
II.1.b. Coordination aux métaux d^{10} 62
II.1.c. Couplage de Suzuki-Miyaura 63
II.2. Diphénylphosphole / Dibenzotropylidène (DPP-TROP) 63
II.3. Diphénylphosphole / Dibenzo-azatropylidène (DPP- AzaTROP) 65
II.3.a. Synthèse 65
II.3.b. Evaluation du caractère π-accepteur du ligand DPP- AzaTROP 66
III. Chimie de coordination de DPP-AzaTROP au rhodium 71
IV. Catalyse d'hydroformylation 77
IV.1. Hydroformylation du oct-1-ène 77
IV.2. Hydroformylation du styrène 79
IV.3. Hydroformylation d'alcènes di- et tétrasubstitués 80
IV.4. Etude du rôle du ligand DPP- AzaTROP 81
V. Conclusion 83
VI. Bibliographie 84

Chapitre III : Le DPP-Xantphos. Fonctionnalisation d'amines par alcools et ethers allyliques 87
I. Introduction 87
II. Le DPP-Xantphos 89
II.1. Synthèse 89
II.2. Chimie de coordination au palladium 91
III. Catalyse d'allylation de l'aniline par l'alcool allylique 95
III.1. Résultats catalytiques 95
III.1.a. Dans le toluène 95
III.1.b. Sans solvant 97
III.2. Suivi catalytique par RMN ^{31}P 97
III.3. Rationalisation de l'activité catalytique 102
III.4. Conclusion 104
IV. Déallylation des éthers allyliques catalysée par le complexe [Pd(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf] 105
IV.1. Résultats catalytiques 105
IV.2. Expériences mécanistiques 107
IV.2.a. Réaction du complexe dimérique $[Pd(DPP\text{-}Xantphos)]_2$ avec l'allylphényléther 107
IV.2.b. Réaction du complexe formé [Pd(η^2-allylphényléther)(DPP-Xantphos)] avec une source de proton 109
IV.3. Un nouveau système catalytique 109
IV.4. Etude DFT 110
IV.4.a. Modélisation 110
IV.4.b. Calculs des deux cycles catalytiques 111
IV.5. Conclusion 114
V. Bibliographie 117

Chapitre IV : Le DMP-Xantphos. Application en dimérisation de l'éthylene 121
I. Introduction 121
II. Le DMP-Xantphos 121
II.1. Synthèse 121
II.2. Chimie de coordination au palladium 122

II.3. Chimie de coordination au nickel 127
III. Le DMP et le Xantphos 130
III.1. Le complexe [$NiBr_2$Xantphos] 130
III.2. Le complexe [$NiBr_2(DMP)_2$] 131
IV. Etude théorique des complexes [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] et [$NiBr_2$(Xantphos)] ... 133
IV.1. Le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] 133
IV.2. Le complexe [$NiBr_2$(THF)(DMP-Xantphos)] 138
IV.3. Le complexe [$NiBr_2$(Xantphos)] 140
V. Catalyse de dimérisation de l'éthylène en but-1-ène 142
VI. Bibliographie 145

Partie II : Fonctionnalisation d'amines par l'alcool allylique catalysée par des complexes du platine

Chapitre I : Introduction 147
I. Catalyse d'amination d'alcools allyliques par des complexes de palladium 149
I.1. Catalyseurs de palladium(0) en absence d'agent activant 149
I.2. Catalyseurs de palladium(0) en présence d'acides de lewis 151
I.3. Catalyseurs de type [$Pd(\eta^3$-allyl)$L_2]^+$ 152
II. Allylation d'amines par l'alcool allylique catalysée par d'autres métaux que le palladium 154
II.1. Iridium 154
II.2. Nickel 157
II.3. Platine 158
III. Présentation du sujet 160
IV. Bibliographie 162

Chapitre II : Etude mécanistique expérimentale 167
I. Problématique 167
II. Choix des ligands et étude de l'activité catalytique des complexes [$PtCl_2$(L)] 170
II.1. Ligand à angle de morsure standard : la DPPE 170
II.2. Ligand à grand angle de morsure : le DPP-Xantphos 170
III. Formation et réactivité du complexe [Pt(allyl)(DPPE)][OTf] 173
III.1. Synthèse du complexe [$Pt(\eta^3$-allyl)(DPPE)][OTf] 173
III.2. Réactivité du complexe [$Pt(\eta^3$-allyl)(DPPE)][OTf] vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique 174
III.3. Activité catalytique du complexe [$Pt(\eta^3$-allyl)(DPPE)][OTf] 176
IV. Formation et réactivité du complexe [Pt(allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] 177
IV.1. Synthèse du complexe [$Pt(\eta^3$-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] 177
IV.2. Réactivité du complexe [$Pt(\eta^3$-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique 178
IV.2.a. Vis-à-vis des amines 178
IV.2.b. Ajout d'alcool allylique 181
V. Conclusion 186
VI. Bibliographie 188

Chapitre III : Etude mécanistique théorique 189
I. Introduction 189
II. Etude théorique d'un mécanisme faisant intervenir comme intermédiaires des espèces hydrures de platine 190

II.1. Première étape : attaque de l'amine 190
II.2. Deuxième étape : formation du complexe hydrure de platine 191
II.3. Echange de ligands 192
II.4. Elimination d'eau et reformation du catalyseur I 193
II.5. Formation du complexe bis-cyclique aminopropyle 195
II.6. Bilan des calculs théoriques sur un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine 195
III. Etude théorique d'un mécanisme faisant intervenir comme seuls intermédiaires des complexes de platine(0) 197
III.1. Echange de ligands 197
III.2. Régénération du catalyseur 198
III.3. Bilan du « mécanisme platine(0) » 199
IV. Comparaison des différents mécanismes 200
V. Prise en compte de l'angle de morsure des ligands 202
V.1. Effet de l'angle de morsure sur la formation de complexes hydrures 202
V.2. Modélisation du DPP-Xantphos 203
V.3. Modification de l'angle de morsure sur le fragment $[Pt(PH_3)_2]$ 207
VI. Bilan de l'étude théorique 209
VII. Bibliographie 211

Chapitre IV : Elaboration d'un système catalytique pour l'allylation des amines par l'alcool allylique 213
I. Optimisation du système catalytique 213
I.1. Solvant 214
I.2. Le cas particulier de l'aniline 214
I.3. Additif 215
I.4. Température 217
II. Résultats catalytiques 218
III. Suivi RMN ^{31}P d'une réaction catalytique 221
IV. Conclusion 224
V. Bibliographie 226

Conclusion et Perspectives 227

Partie Expérimentale 249

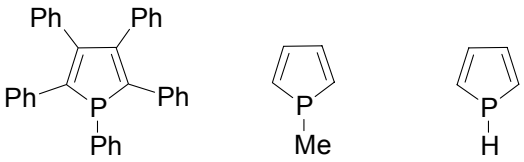
Annexe Cristallographique 273

Annexe Théorique 361

INTRODUCTION

INTRODUCTION : LE CYCLE PHOSPHOLE

Le cycle phosphole, analogue phosphoré du pyrrole, furane ou thiophène a été synthétisé assez tardivement. Le premier phosphole (**A**) a été découvert en 1959,[1, 2] puis la synthèse du phosphole non substitué (**B**) a été proposée en 1967[3] et il faut attendre 1983 pour que le phosphole parent (**C**)[4] soit caractérisé à basse température (Schéma 1). De ce fait, la chimie du phosphole est nettement moins développée que celle de ses homologues azotés, oxygénés ou soufrés.



A **B** **C**

Schéma 1 : Phospholes A, B et C.

Nous présenterons dans un premier temps quelques généralités non exhaustives sur les méthodes de synthèses de ces cycles phosphorés, pour ensuite développer quelques unes de leurs propriétés structurales et électroniques. Nous aborderons ensuite leur réactivité et détaillerons plus particulièrement leur utilisation en tant que ligand en catalyse homogène.

I. SYNTHESE ET PROPRIETES STRUCTURALES

I.1. Méthodes de synthèse des phospholes

Les voies de synthèse du premier phosphole (**A**), reportées indépendamment par deux groupes en 1959, reposent toutes les deux sur le couplage réducteur de deux molécules de 1,2-diphényl-acétylène suivi de la réaction avec un équivalent de dichloro-phénylphosphine (Schéma 2). Braye et Hübel[1] rapportent le couplage d'alcynes au sein de la sphère de coordination d'un atome de fer pour conduire au pentaphényl-phosphole avec un rendement de 66 % (voie 1), alors que Leavitt[2, 5] propose sa formation par réaction entre le 1,4-dilithio-tétraphényl-butadiène, préparé *in situ*, et la dichloro-phénylphosphine avec un rendement équivalent de 68 % (voie 2).

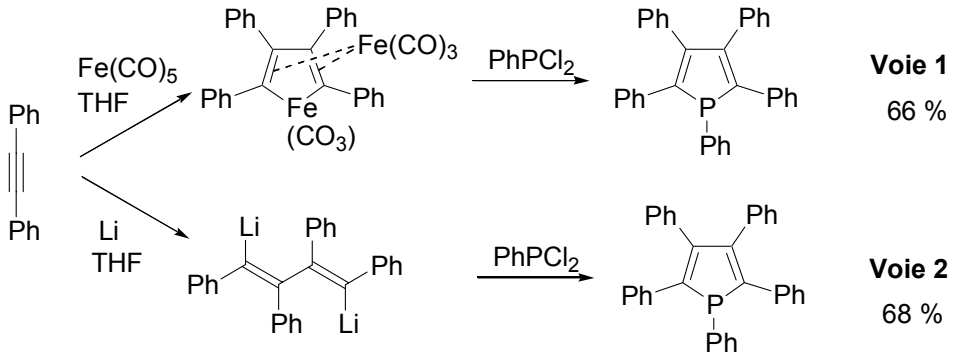


Schéma 2 : Premières synthèses de **A**.

Si la réaction avec la dichloro-phénylphosphine s'effectue avec un bon rendement, l'extension à d'autres phosphines est réalisée avec moins de succès. Ainsi, Braye[6] a montré que la réaction entre le 1,4-dilithio-tétraphényl-butadiène et la dichloro-benzylphosphine mène au phosphole désiré avec un rendement de 38 %. Par ailleurs, il semble évident que l'utilisation de lithium métallique et le passage par un intermédiaire di-anionique sont incompatibles avec un grand nombre de groupements fonctionnels. Cette méthode n'est donc applicable que ponctuellement et donc peu généralisable.

Märkl et son groupe proposent en 1967 une nouvelle méthode utilisant également la fonction alcyne comme motif de départ. L'addition d'une phosphine primaire sur un 1,3-diyne symétrique en présence d'une base forte conduit ainsi au phosphole correspondant avec des rendements variant entre 30 et 90 % (Schéma 3).[7] Les diynes employés sont symétriquement substitués par des chaînes alkyles ou des noyaux aromatiques. Quelques années après, Mislow réutilise cette procédure avec des diynes dissymétriques pour conduire aux phospholes correspondants avec des rendements semblables.[8] Là encore, l'emploi d'une phosphine primaire ainsi que d'une base forte restreint le schéma de substitution aux groupes alkyles et aryles. De plus, cette synthèse mène uniquement à des phospholes non substitués en β. Toutefois, cette méthode a récemment été employée avec succès par Ogasawara et Hayashi pour la synthèse de phospholes asymétriques.[9-11]

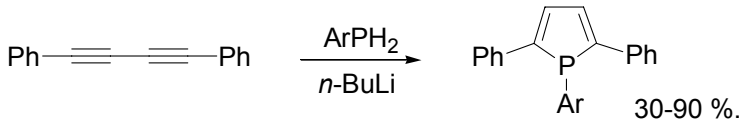


Schéma 3 : Synthèse proposée par Märkl.

Une stratégie qui prend le squelette carboné comme motif de base a entre temps été adoptée par Campbell, Cookson et Hocking en 1962.[12] Dans cette procédure, la dichloro-phénylphosphine réagit avec le 1,4-diphényl-1,3-butadiène à une température de 230°C selon la réaction d'addition de Mc Cormack.[13] Ainsi, le 1,2,5-triphénylphosphole[14] **D** de même que le pentaphényl-phosphole[15] **A** sont formés en une seule étape avec des rendements de

66 % (Schéma 4). Cependant, les schémas de substitution du diène et de la phosphine jouent un rôle crucial dans l'efficacité de cette méthode : par exemple, le 1,2,5-tri-*para*-tolyl-phosphole est préparé avec un rendement ne dépassant pas 13 %.[16]

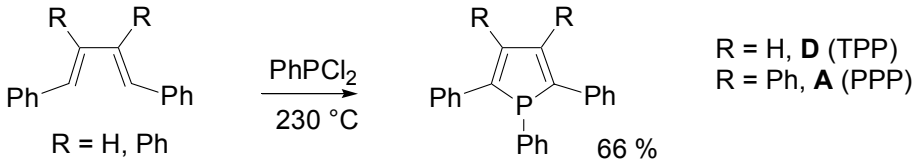


Schéma 4 : Synthèse du TPP **D** et du PPP **A**.

Cette dépendance a été contournée par Quin qui réalisa en 1967 la première synthèse d'un phosphole non substitué.[3, 17] L'oxyde de phospholène subit une dibromation puis l'atome de phosphore est réduit avec un silane ; le phosphole final est obtenu par déshydrohalogénation du phospholane (Schéma 5).

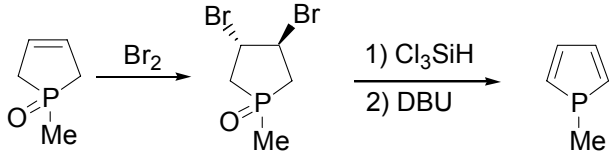


Schéma 5 : Première synthèse du phosphole **B**.

La méthode la plus simple et la plus polyvalente a été proposée en 1969 par Mathey,[18, 19] qui améliore grandement le protocole initial de Quin en réalisant la déshydrohalogénation du sel de phospholénium avec une amine tertiaire, étape qui s'opérait jusqu'alors à reflux de benzène avec une base forte (DBU). Cette amélioration permet d'effectuer la réaction à température ambiante dans le dichlorométhane et avec des bases très peu nucléophiles telles que la *N*-méthylimidazole ou la 2-méthylpyridine (Schéma 6).[20-24]

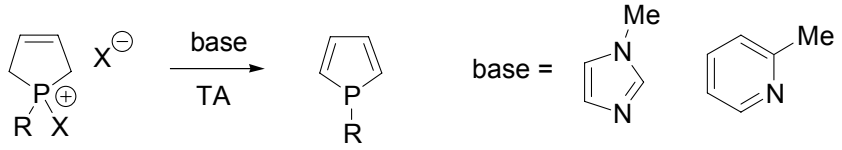


Schéma 6 : Synthèse de phosphole par déshydrohalogénation d'un sel de phospholénium.

Le sel de 3-phospholénium initial peut être obtenu de plusieurs façons (Schéma 7). La voie 1 repose sur la réaction de Mc Cormack mais cette cycloaddition conduit de façon compétitive au 2-phospholénium qui ne peut être converti en phosphole. L'efficacité de la procédure varie grandement avec le schéma de substitution de la chaîne carbonée. Les voies 2 et 3 ont été proposées par Quin[25] et reposent sur la synthèse de phospholéniums par oxydation de l'atome de phosphore du 3-phospholène correspondant.

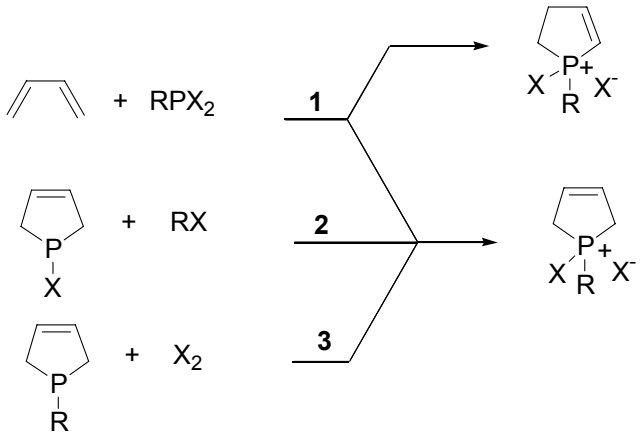


Schéma 7 : Formation du sel de 3-phospholénium.

Enfin, le cycle phosphole peut être synthétisé dans la sphère de coordination de divers métaux. Fagan et coll. ont par exemple décrit une procédure fondée sur la formation du métallacycle à l'aide de complexes de zirconium.[26] Le piégeage du métallacycle par un dihalogéno-électrophile conduit à l'hétérocycle correspondant (Schéma 8).

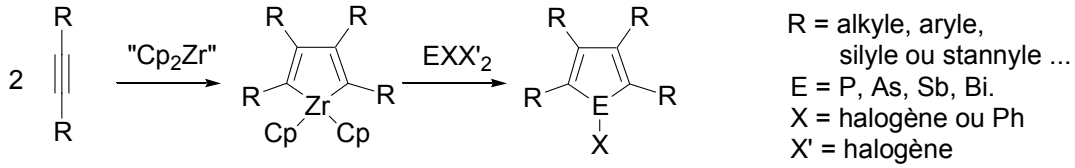


Schéma 8 : Synthèse de phospholes à l'aide de complexes de zirconium.

Pour les alcynes non symétriques, la régiosélectivité de l'hétérocycle final dépend des substituants de l'alcyne. Au cours de la première étape, les différents métallacycles sont en équilibre (Schéma 9). Leur proportion relative dépend de leur stabilité qui est essentiellement fonction des interactions stériques entre les groupements présents sur le cycle.

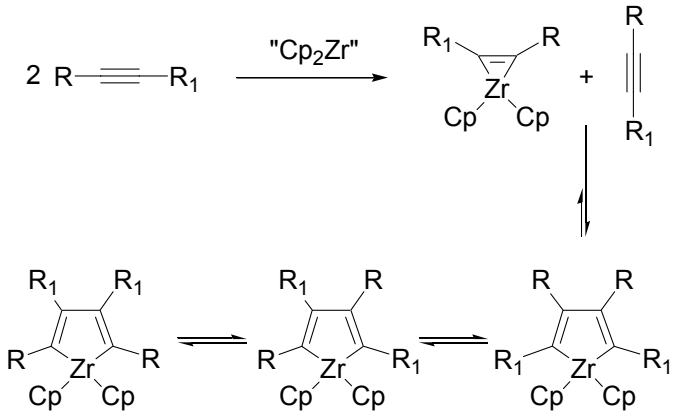


Schéma 9 : Différents métallacycles en équilibre.

La taille n'est pas le seul facteur dirigeant le positionnement de l'alcyne. Dans ces hétérocycles, le carbone lié au zirconium est l'hôte d'une charge négative importante. Ainsi, si l'alcyne possède un substituant de nature à stabiliser les charges négatives, des trialkylsilyles par exemples, celui-ci se positionnera en α du zirconium dans le zirconacycle formé (Schéma 10).

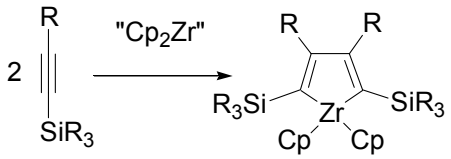


Schéma 10 : Zirconacycle intégrant des motifs trialkylsilyles.

Cette méthode basée sur l'emploi de « Cp_2Zr » a été très largement utilisée, notamment par Réau et coll.[27-34] pour la synthèse de phospholes aux propriétés optiques intéressantes. Nous reviendrons sur ce point en conclusion.

Matano et coll. ont récemment décrit une méthode dérivée de la précédente reposant sur l'emploi de complexes de titane(II). Cette dernière leur permit de synthétiser de nouveaux phospholes substitués en position α par des esters,[35] des benzophospholes bithiophènes[36] aux propriétés optiques et électrochimiques intéressantes (Schéma 11), mais également des calixphyrines[37] et calixpyrroles[38] contenant des phospholes et constituants donc des ligands pour la catalyse homogène.

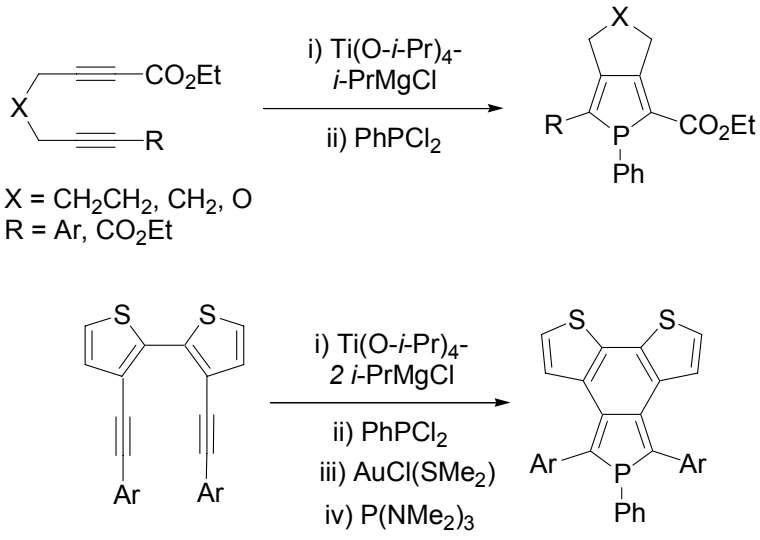


Schéma 11 : Synthèse de nouveaux phospholes à l'aide de complexes de Ti(II).

I.2. Quelques propriétés structurales et électroniques

I.2.a. Pyramidalité-Aromaticité

Depuis les premières synthèses de phospholes en 1959, les chimistes se sont interrogés sur leur structure et en particulier sur l'éventuelle interaction entre la paire libre du phosphore et le système π diénique. En d'autres termes, le phosphole est-il aromatique ?

La géométrie du phosphole dans l'état fondamental correspond à un phosphore pyramidal et se caractérise par une alternance des longueurs de liaisons dans le système diénique.[24, 39, 40] Les données expérimentales de référence sont celles qui ont été obtenues par l'analyse rayons X de la structure du 1-benzylphosphole (Schéma 12).[41] Le phosphore est pyramidal et la somme des angles autour de l'atome de phosphore est de $\gamma + 2\delta = 302.7°$. Le raccourcissement des liaisons P-C intra-cyclique (1.78 Å *vs* 1.84 Å pour une liaison P-C normale) suggère une délocalisation électronique dans le cycle phosphole, mais la différence prononcée des longueurs des liaisons dans le système diénique montre que cette délocalisation reste faible. Ces données structurales penchent donc en faveur d'un système peu aromatique.

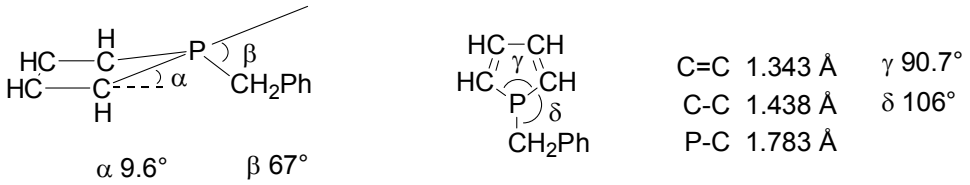


Schéma 12 : Structure du 1-benzylphosphole.

La question de l'aromaticité du phosphole a été au cœur de nombreuses controverses dès les premières synthèses en 1959.[24, 39-42] Il est maintenant admis que le phosphole est faiblement aromatique et que c'est le moins aromatique de la série des hétérocycles à cinq chaînons (pyrrole, thiophène ou furane). Cependant, ce comportement ne provient pas d'un recouvrement insuffisant entre la paire libre et le système diénique, mais de la non planéité de l'atome de phosphore. La stabilisation apportée par la délocalisation aromatique ne compense pas la barrière d'inversion du phosphore.[42] Mislow et coll.[8, 43] ont comparé la faible barrière d'inversion du phosphore (~16 kcal.mol^{-1}) à celle de son analogue saturé (~36 kcal.mol^{-1} pour un phospholane) et attribué cet abaissement de 20 kcal.mol^{-1} à l'aromaticité de l'état de transition plan du phosphole où le recouvrement entre la paire libre et le système diénique est maximal (Schéma 13).

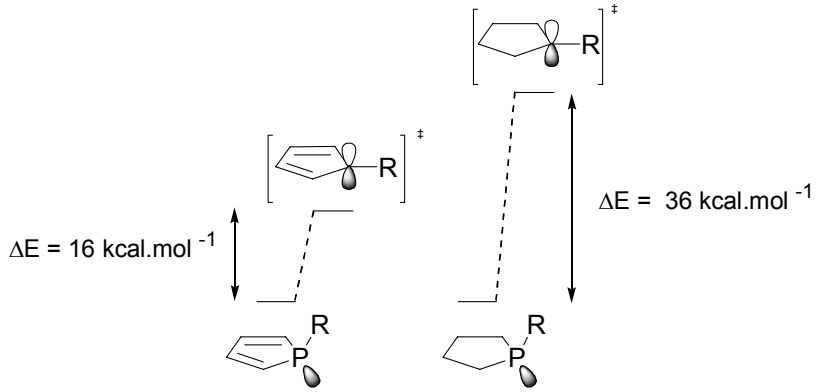
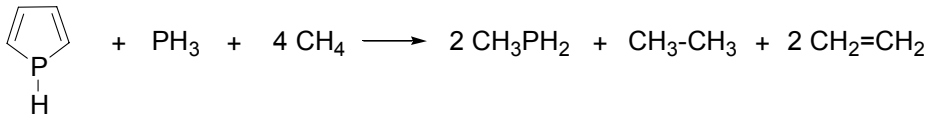


Schéma 13 : Comparaison de la barrière d'inversion d'un phosphole et d'un phospholane.

De nombreuses études ont essayé de quantifier la faible interaction dans l'état fondamental. Une étude théorique, menée par Palmer et coll.,[44, 45] a permis d'évaluer les énergies de résonance de différents hétérocycles : pyrrole (-149 kJ.mol^{-1}), thiophène (-124 kJ.mol^{-1}), furanne (-89 kJ.mol^{-1}) et phosphole (-54 kJ.mol^{-1}). Cette moins bonne interaction dans le cas du phosphole confirme sa structure faiblement aromatique. Le manque de délocalisation est également illustré par les faibles énergies de séparation de liaison (12-18 kcal.mol^{-1}) trouvées à l'aide de l'Équation 1.[45-47] Et les calculs des énergies de stabilisation aromatique (ASE) selon le modèle présenté dans l'Équation 2 montrent une ASE faible dans le cas du phosphole (3.2 kcal.mol^{-1} *vs* 14.8 kcal.mol^{-1} pour le furane et 20.6 kcal.mol^{-1} pour le pyrrole).[48]



Équation 1

Équation 2

Tous ces calculs ont été effectués sur le phosphole parent mais des études ont également montré que le schéma de substitution du cycle phosphole a une influence sur l'aromaticité. En effet, Nyulaszi et coll ont montré à l'aide d'études théoriques que l'aromaticité des phospholes augmente lorsque la pyramidalité du phosphore diminue.[49, 50] Cet effet peut être obtenu lorsque l'atome de phosphore est substitué par des groupements π-accepteurs, comme BH_2 qui conduit à une somme des angles au phosphore de 337.7°,[51] ou lorsqu'il est substitué par des substituants stériquement très encombrés comme le 2,4,6-tri-*tert*-butyl-phényle qui fournit un angle de 331.7°.[52, 53]

Par ailleurs, la nature du substituant sur le phosphore détermine l'amplitude du recouvrement entre le système diénique et la P-R exocyclique (effet d'hyperconjugaison) et de ce fait tend à modifier l'aromaticité du phosphole. Il a ainsi contre toute attente été établi que ce recouvrement exocyclique est le facteur contribuant le plus à l'aromaticité du système.[54-58]

Enfin, lorsque les carbones voisins du phosphore portent des groupements tels que des phényles ou des vinyles, on observe une forte conjugaison avec le système diénique, mais une baisse d'aromaticité du phosphole qui peut être justifiée par une diminution de la délocalisation des électrons vers le phosphore.[59]

I.2.b. Le phosphole, π-accepteur ?

Dans le cadre de la synthèse de nouveaux ligands accepteurs contenant le groupe phosphole, il était du plus grand intérêt de déterminer quel motif de substitution favoriserait un caractère π-accepteur. Une équipe du laboratoire s'est donc lancée en 2006 dans une étude théorique visant à comparer les pouvoirs donneurs / accepteurs du triphénylphosphole **D** (TPP), du phényl-dibenzophosphole (DBP) et de la triphénylphosphine (PPh_3).[60, 61]

La méthode CDA (Charge Decomposition Analysis) développée par le groupe de Frenking[62, 63] a été exploitée. Cette méthode permet de quantifier l'interaction d'un ligand avec le métal en termes de donation / rétrodonation selon le modèle de Dewar Chatt Duncansson (DCD).[64, 65] Les orbitales moléculaires (OM) du complexe sont exprimées comme combinaisons des OM de deux fragments judicieusement choisis. Par simplicité et afin de permettre des comparaison avec les travaux précédemment effectués, $[Ni(CO)_3L]$ a été choisi comme modèle (L = TPP (**I**), L = DBP (**II**), L = PPh_3 (**III**)) et les complexes correspondants ont été optimisés. Les orbitales moléculaires des complexes **I**, **II** et **III** ont été décomposées en combinaisons linéaires des OM des ligands TPP, DBP et PPh_3 respectivement et des OM du fragment métallique restant $[Ni(CO)_3]$ (Schéma 14).

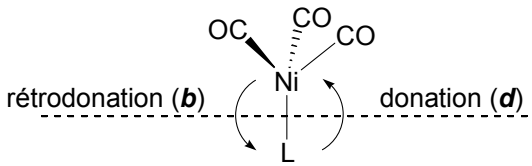


Schéma 14 : Principe de l'analyse CDA sur les complexes **I** (L = TPP), **II** (L = DBP) et **III** (L = PPh_3).

Le ligand et le fragment métallique ont été calculés dans la géométrie figée du complexe optimisé. Seules les OM occupées ont été considérées et les contributions orbitalaires ont été divisées en deux termes :

i) la réorganisation de charge électronique due au recouvrement entre les OM pleines du ligand et les OM vacantes du fragment métallique. Ce terme, noté *d*, représente la donation du ligand vers le fragment métallique.

ii) la réorganisation de charge électronique due au recouvrement entre les OM vacantes du ligand et les OM occupées du fragment métallique. Ce terme, noté *b*, représente la rétrodonation du fragment métallique vers le ligand.

Le Tableau 1 présente les résultats des calculs CDA obtenus lors de cette étude.[60, 61] Les valeurs de *d* et *b* ne sont pas significatives indépendamment, seul leur rapport est pertinent. Le rapport *d* / *b* est plus faible pour **I** (4.7) que pour **II** (6.3) et **III** (6.7). TPP apparaît donc comme un ligand bien plus accepteur que DBP et PPh_3 qui présentent des propriétés électroniques tout à fait similaires. Ceci est un résultat largement décrit dans la littérature[8, 24, 66] et validant la justesse du modèle utilisé pour cette étude.

Tableau 1 : Résultats des calculs CDA (*d* représente la donation, *b* la rétrodonation, ces termes sont exprimés en e).

Ligand	Complexes	*d*	*b*	*d*/*b*	*b*/*d*+*b*
TPP	**I**	0.406	0.086	4.7	17.7 %
DBP	**II**	0.420	0.067	6.3	13.7 %
PPh_3	**III**	0.437	0.065	6.7	13 %

Ces conclusions combinées à la flexibilité des réactions faisant intervenir le TPP et à la facilité de transférer le motif di-phényl phosphole du TPP à de nouvelles molécules nous amèneront à considérer l'utilisation presque exclusive du motif diphénylphosphole pour ce travail de thèse (Schéma 15).

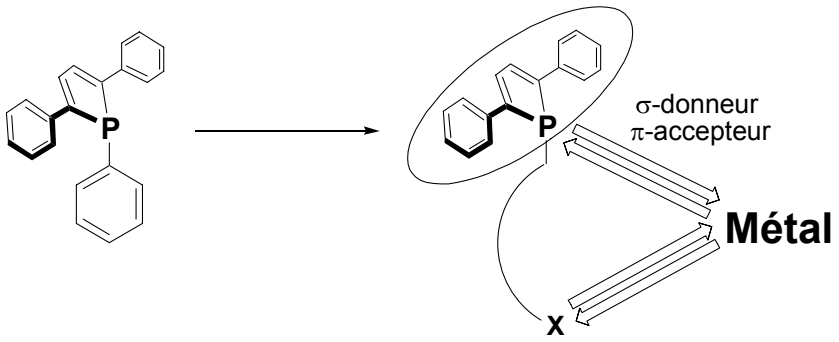


Schéma 15 : Utilisation du motif diphénylphosphole accepteur.

II. QUELQUES EXEMPLES DE REACTIVITE

II.1. Réaction sigmatropique

Le phosphole étant pyramidal, le recouvrement entre la paire libre et le système π du but-1,3-diène est faible, induisant sa faible aromaticité. Nous avons cependant vu qu'un certain recouvrement entre l'orbitale σ de la liaison P-R exocyclique et le système π du diène initiait une légère aromaticité (Schéma 16). Une autre conséquence est qu'il favorise les migrations sigmatropiques [1,5] du groupement R du phosphore vers les carbones α du diène.

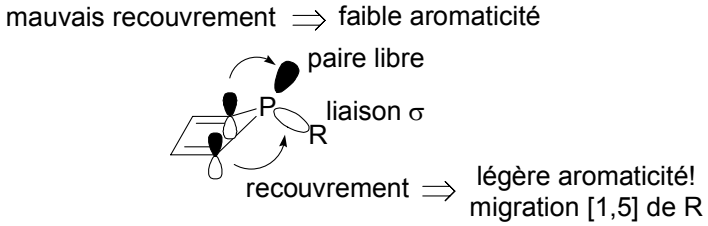


Schéma 16 : Influence de la structure pyramidale sur la chimie des phospholes.

La nature de R joue un grand rôle dans la facilité avec laquelle se produit la migration. L'hydrogène migre très facilement bien en dessous de la température ambiante, excepté lorsque les positions α sont bloquées par des substituants encombrés.[4, 67, 68] L'ordre de réactivité suivant est observé pour les groupements carbonés C_sp (CCR ou CN) > C_sp^2 (vinyle ou aryle) > C_sp^3.[69] En version hétéroatomique, le silicium,[70] le phosphore[71] ou le soufre[69] migrent plus ou moins facilement alors que l'oxygène ne migre pas.[69]

Les études théoriques menées par Bachrach et coll. puis plus récemment Sastry indiquent que l'interconversion entre phospholes-1H et 2H est facile (barrière d'activation de 16 kcal.mol^{-1}) alors qu'elle est beaucoup plus difficile entre phospholes-2H et 3H (Schéma 17).[72-74] Dans le cas du phosphole parent, le phosphole-2H est le plus stable des isomères alors que le phosphole-1H est le moins stable. Néanmoins, la grande réactivité des phospholes-2H empêche leur isolement même s'il est possible de les stabiliser par encombrement stérique ou complexation.

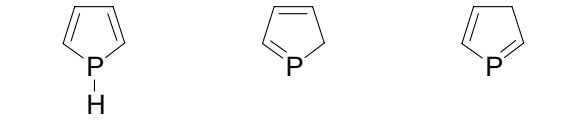


Schéma 17 : Les différents isomères des phospholes.

II.2. Réaction au phosphore

II.2.a. Nucléophilie et basicité du phosphore

Le site de protonation des phospholes par HCl ou CF_3SO_3H est le phosphore, et lorsque la réaction est conduite à -70°C avec un acide dont l'anion est non nucléophile, il y a formation d'un phospholium-1H qui est stable jusqu'à -30°C (Schéma 18).[75]

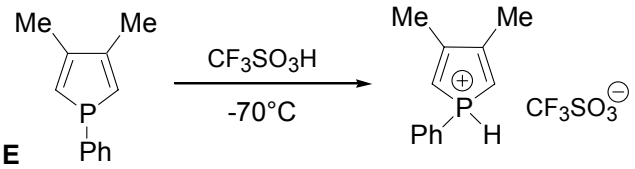


Schéma 18 : Protonation du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole **E** (DMP) par addition de CF_3SO_3H.

Lorsque l'anion de l'acide considéré a un caractère nucléophile, la protonation sur le phosphore peut-être observée à -90°C en RMN ^{31}P, mais en remontant à -70°C, ce produit disparaît pour former un 1-chloro-2,5-dihydrophospholénium (Schéma 19).

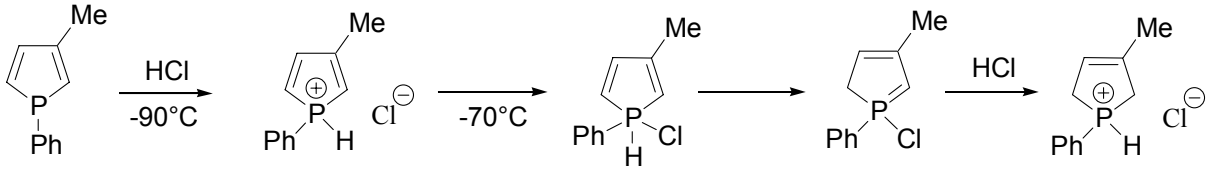


Schéma 19 : Addition de HCl.

Contrairement aux pyrroles qui subissent les protonations sur les carbones, les phospholes se comportent comme des phosphines classiques et sont protonés sur l'hétéroatome. Une basicité réduite est cependant observée : un pKa de 0.5 a été trouvé pour le 1-méthyl-phosphole[17] à comparer à un pKa de 5 pour une divinylphosphine. D'abord perçue comme une conséquence de la délocalisation de la paire libre sur le cycle, cette faible basicité est aujourd'hui attribuée à l'augmentation de la contrainte stérique cyclique lors du passage du phosphole ternaire au phosphole quaternaire.[76]

Face à un électrophile, le phosphole réagit de façon similaire à une phosphine tertiaire et la rapidité de la quaternarisation dépend du schéma de substitution du phosphole (Schéma 20).[25, 77]

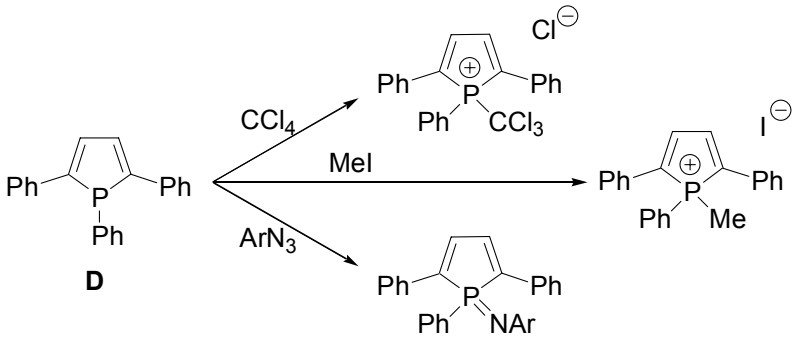


Schéma 20 : Quaternarisation du phosphole.

Les oxydes et les sulfures de phospholes sont également accessibles[78, 79] et les phospholes peuvent réagir avec des halogènes : le 1-bromophosphole est obtenu par réaction d'un 1,1'-phosphole avec Br_2.[80]

II.2.b. Clivage alcalin

La réaction la plus spécifique et utile est le clivage sélectif de la liaison P-R exocyclique par des métaux alcalins décrite par Braye en 1971 sur le 1-phényl-phosphole (Schéma 21).[81]

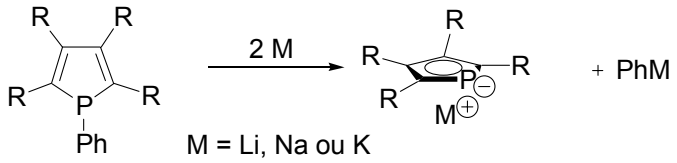


Schéma 21 : Clivage alcalin de la liaison P-Ph.

Kilcast et Thomson[82, 83] ont mené une étude RPE qui montre que la réaction du phosphole avec le potassium procède *via* un intermédiaire mono-radical anion qui résulte de la réduction du phosphole par un électron. A une température supérieure à -30 °C, ce radical anion se décompose pour conduire à un mélange équimolaire d'anion phospholure et de radical phényle. Un deuxième équivalent de métal vient ensuite réduire le radical phényle pour former l'anion correspondant. La présence de cet anion n'est pas anodine car il entre en compétition avec l'anion phospholure lors des étapes qui suivent et est souvent plus réactif vis-à-vis d'électrophiles. Plusieurs procédés permettent de détruire ou d'inactiver l'anion phényle, comme l'utilisation de $AlCl_3$ ou de *t*BuCl.[80]

La réaction des 1,1'-bis-phospholes[80, 84] ou des 1,2-diphospholyléthanes[85, 86] avec un métal alcalin conduit également aux anions phospholures correspondants avec, cette fois, des produits secondaires de la réaction inexistants ou inertes (Schéma 22). Aussi préfèrera-t-on ajouter une étape et partir des bis-phospholes afin de simplifier la purification de l'anion phospholure ou lorsque c'est possible des halogéno-phospholes qui présentent le même avantage.

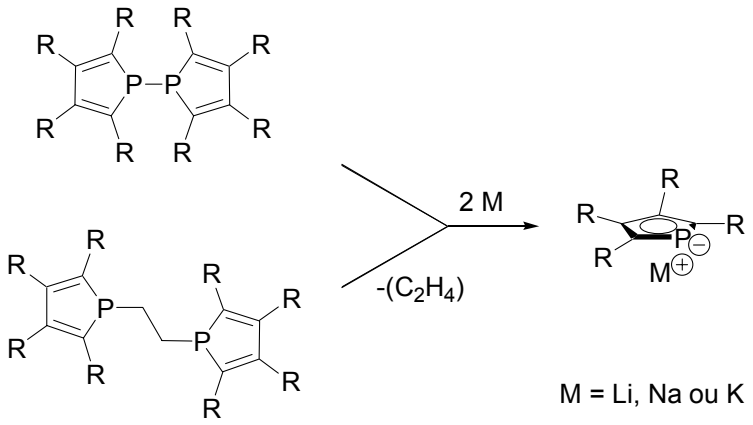


Schéma 22 : Formation de l'anion phospholure à partir de bis-phospholes.

La force motrice de la réaction est la grande stabilité de l'anion phospholure qui est plan et fortement aromatique. Isoélectronique du thiophène et isolobal de l'anion cyclopentadiényle, l'anion phospholure possède une aromaticité comparable à ce dernier.

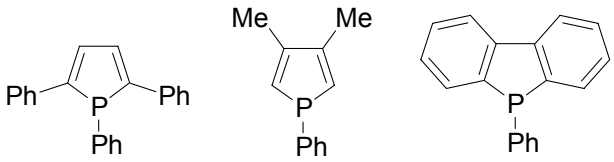
Cette réaction permet de remplacer le groupement R porté par le phosphore par une gamme variée de substituants et ainsi d'accéder à de nouvelles familles de phospholes.

Les anions phospholures peuvent également être utilisés de façon analogue au ligand cyclopentadiényle et se coordinner de façon η^5 pour conduire à des phosphamétallocènes. En 1976, les premiers phosphacymantrènes[87] ont été synthétisés ainsi que des phosphaferrocènes en 1977.[88] Ces exemples ont ouvert la voie à une multitude de complexes incluant de nombreux métaux (terres rares, Ti, Zr, Cr, Ru, Co).[89-95]

III. LE PHOSPHOLE EN CATALYSE HOMOGENE

Bien que de nombreux dérivés des phospholes, comme les anions phospholures[96, 97] ou les phosphanorbornadiènes[98] aient été largement utilisés comme ligand en catalyse homogène, l'utilisation directe des phospholes reste moins répandue. Nous allons présenter un bref historique d'application des phospholes en catalyses homogène.

La première application industrielle du phosphole concerne le TPP **D** et le DMP **E** pour le Shell Hydroformylation Process (Schéma 23).[99, 100] Le TPP constitua ainsi l'un des meilleurs ligands du cobalt pour l'hydroformylation des oléfines terminales, et multiplia également l'activité des complexes de rhodium par 10 par rapport à PPh_3 en hydroformylation du hex-1-ène.[101, 102]

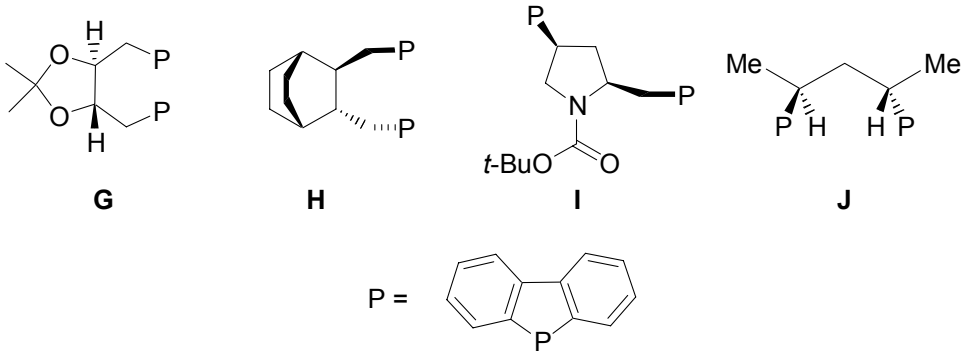


D **E** **F**

Schéma 23 : Phosphole **D** (TPP), **E** (DMP) et **F** (DBP).

Coordinés au ruthénium et au rhodium, les complexes à base de phospholes **D**, **E** et **F** constituèrent des précatalyseurs performants pour l'hydrogénation.[103-106] Le complexe [RhH(**F**)$_4$] est ainsi 7 fois plus actif que le catalyseur de Wilkinson classique pour l'hydrogénation du hex-1-ène.[104] **F** s'avéra également particulièrement adéquat en hydroformylation des oléfines catalysée par les complexes de rhodium.[107] Il fût d'ailleurs largement utilisé pour les études mécanistiques de cette réaction[108-110]

Le motif dibenzophosphole permit également la synthèse de nombreux ligand bidentes énantiopurs **G**-**J** qui furent utilisés dans différentes réactions énantiosélectives classiques (Schéma 24).[111-119]



G **H** **I** **J**

Schéma 24 : Ligands phospholes bidentes chiraux **G**-**J**.

En particulier, un système à base de $PtCl_2$-$SnCl_2$ et du ligand **G**, dérivé du DIOP, permit d'obtenir un excès énantiomérique de 80 % en hydroformylation asymétrique du styrène.[114] Des excès comparables ou plus élevés furent ensuite obtenus avec le ligand **H**,[115] **I**,[116] ou **J**.[117]

D'autres applications des phospholes comme ligands asymétriques du rhodium ou du platine ont été décrites dans la littérature en hydroformylation, mais les excès énantiomériques atteints sont souvent modestes.[120, 121] Plus récemment, de nouveaux ligands bidentes diphospholes à grand angle de morsure ont été utilisés pour l'isomérisation / hydroformylation d'oléfines internes en aldéhydes linéaires.[122, 123] Ces résultats seront détaillés Partie I, Chapitre I.

D'autres réactions que l'hydroformylation ou l'hydrogénation ont fait appel a des ligands composés de phospholes. Le complexe [$PdCl_2$(**D**)$_2$] s'est par exemple révélé bien plus actif que son analogue PPh_3 en carbonylation des dérivés mono-halogénés (Schéma 25).[124]

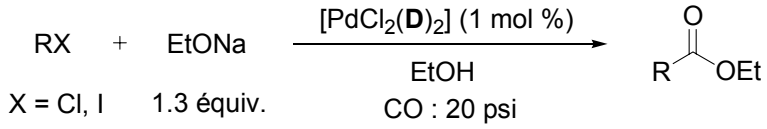
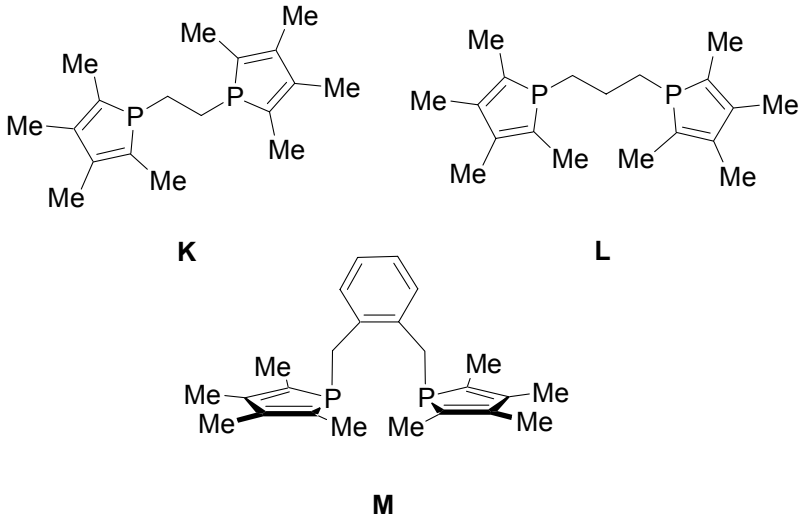


Schéma 25 : Carbonylation des dérivés mono-halogénés catalysée par [$PdCl_2$(**D**)$_2$].

La copolymérisation de l'éthylène et du monoxyde de carbone catalysée par le palladium est une des plus prometteuses application du phosphole en catalyse homogène. Les ligands **K**, **L** et **M** ont ainsi permis l'obtention sélective de copolymère de haute masse molaire (Mw > 14400) (Schéma 26).[125]

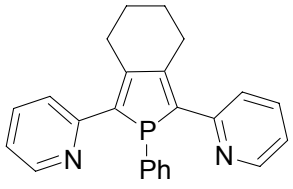


K **L**

M

Schéma 26 : Ligands phospholes bidentes **K**, **L** et **M**.

Des ligands mixtes à base de phospholes ont également été utilisés en catalyse homogène. Les ligands de type 2-(2-pyridyl)phospholes **N** (Schéma 27), ont été synthétisés par l'équipe de Réau, et sont actifs dans des procédés d'oligomérisation d'éthylène catalysés au nickel.[126] En outre, les activités de ces ligands associés à de l'or comme inhibiteurs de la glutathione réductase[127] ou de la thioredoxine réductase[128] ont été récemment rapportées.



N

Schéma 27 : Ligand 2-(2-pyridyl)phosphole.

Un très bel exemple de diphosphole chiral a été décrit par Guoygou, qui exploite la résolution spontanée de cristallisation du phosphole **O** en catalyse d'alkylation allylique asymétrique (Schéma 28).[129] D'autres ligands diphospholes ont depuis été synthétisés par la même équipe.[130]

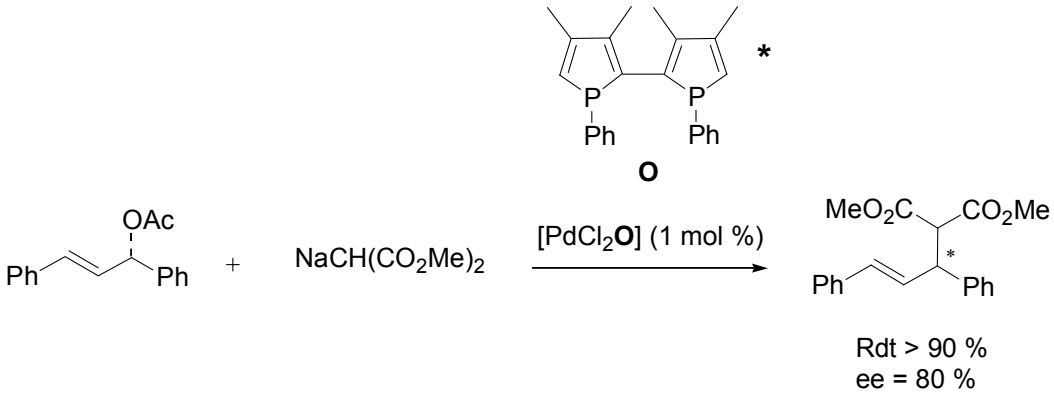


Schéma 28 : Catalyse d'allylation asymétrique à l'aide d'un diphosphole énantiopur.

D'autre part, les propriétés physicochimiques des phospholes peuvent être exploitées pour la synthèse de matériaux avec des propriétés en optoélectronique ou en optique non linéaire.[33, 131-133] En effet, les phospholes ont un faible caractère aromatique et constituent ainsi d'excellents blocs pour la synthèse de systèmes π conjugués avec un faible écart HOMO-LUMO.[27, 51] L'équipe de Réau a étudié la chimie des dérivés 2,5-dihétéroarylphospholes tels que **P** et a notamment montré que l'oxydation des unités phospholes tout comme l'augmentation du nombre d'hétérocycles conjugués dans les composés **P**, **Q** et **R** entraînent un déplacement bathochrome du maximum d'absorption de ces molécules (Schéma 29).[30] Cette tendance provient de l'importante délocalisation du nuage électronique π. Ces composés ont pu être utilisés pour fabriquer des diodes électroluminescentes.[134, 135]

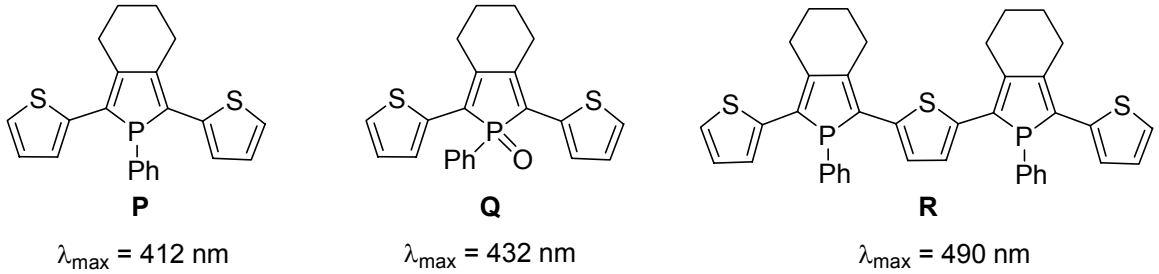


Schéma 29 : Dérivés 2,5-dihétéroarylphospholes.

IV. PRESENTATION DU SUJET

Cette étude bibliographique met en valeur les nombreuses propriétés et applications des phospholes. Ces entités ont été introduites assez tardivement comparé à leurs homologues azotés, soufrés ou oxygénés et leurs utilisations sont encore largement sous-exploitées.

Les travaux présentés dans ce manuscrit vont s'intéresser au motif phosphole comme ligand dans des procédés de catalyse homogène. Ils vont s'articuler en deux parties qui ont des orientations stratégiques différentes.

Dans une première partie, nous proposerons la synthèse de nouveaux ligands bidentes phospholes accepteurs, basés sur le motif 2,5-diphénylphosphole (DPP) et 3,4-diméthylphosphole (DMP). Nous étudierons leur chimie de coordination à un métal en vue d'exploiter leurs propriétés stériques et électroniques dans quelques réactions de catalyse homogène.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons au couplage direct d'alcools allyliques et d'amines (Schéma 30). Après avoir présenté quelques résultats de la littérature, nous évaluerons les propriétés catalytiques du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf] où le DPP-Xantphos est un ligand synthétisé dans la partie I. Nous nous attacherons alors par une double étude expérimentale et théorique à déterminer le mécanisme complet de cette réaction, ce qui nous permettra de rationaliser diverses constations expérimentales.

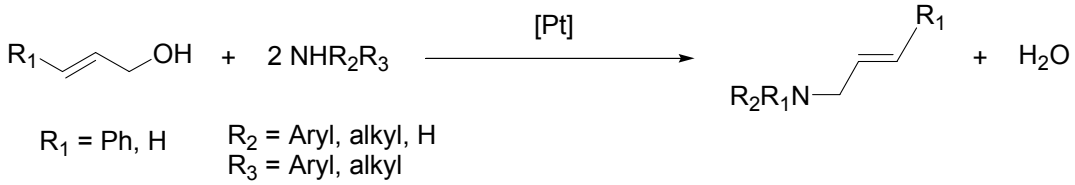


Schéma 30 : Allylation d'amines par les alcools allyliques.

Nous mettrons finalement au point un système catalytique très performant permettant de réaliser pour la première fois cette réaction à température modérée (T = 30, 50°C).

V. BIBLIOGRAPHIE

[1] E. H. Braye, W. Hübel, *Chem. Ind. (London)* **1959**.
[2] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163.
[3] L. D. Quin, J. G. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5984.
[4] C. Charrier, H. Bonnard, G. De Lauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6871.
[5] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5099.
[6] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406.
[7] G. Märkl, R. Potthast, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 86.
[8] W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6205.
[9] M. Ogasawara, A. Ito, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2715.
[10] M. Ogasawara, T. Nagano, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2002**, *21*, 3062.
[11] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 1014.
[12] I. G. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 359.
[13] W. B. Mc Cormack, U. S. PATENT 2663736 & 2663737 **1953**.
[14] B. Lukas, R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 103.
[15] I. G. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2184.
[16] J. I. G. Cadogan, R. J. Scott, R. D. Gee, I. Gosney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 1694.
[17] L. D. Quin, J. G. Bryson, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3308.
[18] F. Mathey, *C. R. Acad. Sci., Serie C* **1969**, *269*, 1066.
[19] R. Mankowski-Favelier, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr* **1970**, *107*, 4433.
[20] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983.
[21] L. D. Quin, K. A. Mesch, W. L. Orton, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1982**, *12*, 161.
[22] G. Märkl, E. Seidl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 57.
[23] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *112*, 171.
[24] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429.
[25] L. D. Quin, S. G. Borleske, J. F. Engel, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1954.
[26] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
[27] C. Hay, M. Hissler, C. Fischmeister, J. Rault-Berthelot, L. Toupet, L. Nyulaszi, R. Reau, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4222.
[28] C. Hay, M. Sauthier, M. Hissler, L. Nyulaszi, R. Reau, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1423.
[29] C. Hay, M. Sauthier, V. Deborde, M. Hissler, L. Toupet, R. Reau, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 494.
[30] C. Hay, C. Fave, M. Hissler, J. Rault-Berthelot, R. Reau, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3467.
[31] M. Sauthier, F. Leca, L. Toupet, R. Reau, *Organometallics* **2002**, *21*, 1591.
[32] M. Hissler, C. Lescop, R. Reau, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 2099.
[33] M. Hissler, C. Lescop, R. Reau, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2482.
[34] M. Hissler, C. Lescop, R. Reau, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 201.
[35] Y. Matano, T. Miyajima, T. Nakabuchi, Y. Matsutani, H. Imahori, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5792.
[36] T. Miyajima, Y. Matano, H. Imahori, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 255.
[37] Y. Matano, T. Miyajima, N. Ochi, T. Nakabuchi, M. Shiro, Y. Nakao, S. Sakaki, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 990.

[38] Y. Matano, T. Nakabuchi, T. Miyajima, H. Imahori, *Organometallics* **2006**, *25*, 3105.
[39] F. Mathey, J. Fischer, J. H. Nelson, *Structure and Bonding* **1983**, *55*, 153.
[40] F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: the rise of a new domain*, Pergamon press, Amsterdam, **2001**, p. 219.
[41] P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1888.
[42] L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229.
[43] W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *92*, 1442.
[44] M. H. Palmer, R. H. Findlay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 974.
[45] L. Nyulaszi, T. Veszpremi, J. Reffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080.
[46] T. Veszpremi, L. Nyulaszi, J. Reffy, J. Heinicke, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 623.
[47] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204.
[48] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. V. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333.
[49] A. Dransfeld, L. Nyulaszi, P. V. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413.
[50] L. Nyulaszi, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 586.
[51] D. Delaere, A. Dransfeld, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2631.
[52] L. Nyulaszi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 79.
[53] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnable, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, E. Niecke, V. Thelen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1998**, *37*, 1083.
[54] E. Mattmann, F. Mathey, A. Sevin, G. Frison, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1208.
[55] W. Schafer, A. Schweig, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 407.
[56] E. Mattmann, D. Simonutti, L. Ricard, F. Mercier, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 755.
[57] D. Delaere, N. N. Pham-Tran, M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 138.
[58] L. Nyulaszi, O. Holloczki, C. Lescop, M. Hissler, R. Reau, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 996.
[59] D. Delaere, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 838.
[60] C. Thoumazet, H. Grutzmacher, B. Deschamps, L. Ricard, P. le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911.
[61] C. Thoumazet, Thèse de l'Ecole Polytechnique **2006**.
[62] G. Frenking, N. Frohlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
[63] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
[64] J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, c79.
[65] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
[66] S. Attar, W. H. Bearden, N. W. Alcock, E. C. Alyea, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 425.
[67] G. De Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 511.
[68] G. De Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1272.
[69] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 843.
[70] S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1413.
[71] M. O. Bevierre, F. Mercier, L. Ricard, F. mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 1.
[72] S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5414.
[73] S. M. Bachrach, L. Perriott, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3394.
[74] T. C. Dinadayalane, K. Geetha, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5479.
[75] L. D. Quin, S. E. Belmont, F. Mathey, C. Charrier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 629.
[76] D. Delaere, N. N. Pham-Tran, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7514.

[77] J. I. G. Cadogan, R. D. Gee, R. J. Scott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1242.
[78] A. F. Bedford, D. M. Heinekey, I. T. Millar, C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2932.
[79] L. D. Quin, J. A. Peters, C. E. Griffin, M. S. Gordon, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3689.
[80] C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 361.
[81] E. H. Braye, I. Caplier, R. Saussez, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5523.
[82] C. Thomson, D. Kilcast, *Angew., Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 310.
[83] D. Kilcast, C. Thomson, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5705.
[84] F. Mathey, F. Mercier, F. Nief, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2077.
[85] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, *6*, 586.
[86] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5025.
[87] F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *46*, 4155.
[88] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 77.
[89] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 770.
[90] F. Nief, F. Mathey, L. Ricard, F. Robert, *Organometallics* **1988**, *7*, 921.
[91] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 800.
[92] F. Nief, P. Riant, L. Ricard, P. Desmurs, D. Baudry-Barbier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1041.
[93] R. Feher, F. H. Köhler, F. Nief, L. Ricard, S. Rossmayer, *Organometallics* **1997**, *16*, 4606.
[94] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **2000**, *19*, 954.
[95] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1167.
[96] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627.
[97] D. Carmichael, F. Mathey, *Top. Current Chem.* **2002**, *220*, 27.
[98] F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: the rise of a new domain*, Pergamon press, Amsterdam, **2001**, p. 753.
[99] F. Mathey, G. Muller, C. Demay, H. Lemke, *Inf. Chim.* **1978**, *179*, 191.
[100] Shell Internationale Research Maatschappij N. V. (Neth. Patent.), **1966**.
[101] D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, *53*, 219.
[102] D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 153.
[103] D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3714.
[104] D. E. Budd, D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1974**, *52*, 775.
[105] L. M. Wilkes, J. H. Nelson, L. B. McCusker, K. Seff, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2476.
[106] R. Vac, J. H. Nelson, E. B. Milosavljevic, L. Solujic, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3831.
[107] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Catal.* **1979**, *6*, 1.
[108] J. M. Brown, L. R. Canning, A. G. Kent, P. J. Sidebottom, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1982**, 721.
[109] J. M. Brown, A. G. Kent, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1987**, 1597.
[110] W. R. Moser, C. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Duwell, S. J. Weininger, **1987**, *41*, 271.
[111] T. P. Dang, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 105.
[112] M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata, *Chem. Lett.* **1975**, 1115.
[113] C. U. Pittman, Y. Kawabata, L. I. Flowers, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1982**, 473.
[114] G. Consiglio, P. Pino, L. I. Flowers, C. U. Pittman, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1983**, 612.
[115] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 417.
[116] J. K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1991**, *10*, 1183.

[117] I. Toth, C. J. Elsevier, J. G. deVries, J. Bakos, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 15.
[118] T. Hayashi, M. Tanaka, Y. Ikeda, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2605.
[119] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 17.
[120] C. F. Hobbs, W. S. Knowles, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4422.
[121] S. Gladiali, D. Fabbri, *Chem. Ber.-Recl.* **1997**, *130*, 543.
[122] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **1999**, *18*, 4765.
[123] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 336.
[124] B. M. Choudary, N. P. Reddy, M. Z. Jamil, *Polyhedron* **1986**, *5*, 911.
[125] S. Doherty, G. R. Eastham, R. P. Tooze, T. H. Scanlan, D. Williams, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Organometallics* **1999**, *18*, 3558.
[126] R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmao, G. A. Cunha, C. Loup, F. Leca, R. Reau, *J. Catal.* **2004**, *226*, 235.
[127] M. Deponte, S. Urig, L. D. Arscott, K. F. Wolf, R. Reau, C. Herold-Mende, S. Koncarevic, M. Meyer, E. Davioud-Charvet, D. P. Ballou, C. H. Williams, K. Becker, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 20628.
[128] E. Davioud-Charvet, V. Deborde, K. Becker-Brandenburg, R. Reau, R. H. Schirmer, (FR), **2006**.
[129] O. Tissot, M. Gouygou, F. Dallemer, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 1076.
[130] E. Robe, C. Ortega, M. Mikina, M. Mikolajczyk, J. C. Daran, M. Gouygou, *Organometallics* **2005**, *24*, 5549.
[131] T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 6197.
[132] T. Baumgartner, W. Bergmans, T. Karpati, T. Neumann, M. Nieger, L. Nyulaszi, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 4687.
[133] Y. Dienes, M. Eggenstein, T. Neumann, U. Englert, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2006**, 1424.
[134] C. Fave, T. Y. Cho, M. Hissler, C. W. Chen, T. Y. Luh, C. C. Wu, R. Reau, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9254.
[135] H. C. Su, O. Fadhel, C. J. Yang, T. Y. Cho, C. Fave, M. Hissler, C. C. Wu, R. Reau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 983.

PARTIE I

SYNTHESE DE NOUVEAUX LIGANDS BIDENTES ACCEPTEURS, CHIMIE DE COORDINATION ET APPLICATION EN CATALYSE HOMOGENE

CHAPITRE I : LES LIGANDS EN CATALYSE HOMOGENE

La synthèse de ligands est un domaine qui n'a cessé de s'étendre depuis que la catalyse homogène est au centre de tous les intérêts. Le double effet de leurs propriétés électroniques et géométriques joue un rôle crucial dans les capacités d'activité et de sélectivité que les catalyseurs correspondants vont développer. Il est donc du plus grand intérêt de comprendre les mécanismes que les réactions de catalyse mettent en jeu, afin de déterminer quelles propriétés du ligand favorisent les transformations individuelles des intermédiaires réactionnels du cycle catalytique. Ces derniers mettant en jeu des réactions très variées et ne nécessitant pas forcément les mêmes effets de ligands, cet exercice est extrêmement complexe et relève plus de la compréhension d'une tendance globale que du compromis adéquat pour chaque étape individuelle.

Toutefois, de remarquables progrès ont été effectués grâce aux calculs théoriques qui ont permis de résoudre de nombreux mécanismes et de mieux rationaliser le rôle des ligands. La détermination de l'étape cinétiquement déterminante d'un cycle catalytique permet ainsi de dégager les propriétés stériques et électroniques fondamentales d'un complexe pour la réalisation de cette étape, et donc de tirer des conclusions générales sur les propriétés qu'un ligand doit nécessairement posséder pour permettre au métal de catalyser la réaction considérée. Parmi ces propriétés, les caractères π-accepteur et bidente sont requis pour les ligands dans certaines classes de réactions catalytiques (hydroformylation, allylation des amines, etc..).

La synthèse de ligands et de nouveaux complexes est motivée par la nécessité d'améliorer les performances catalytiques des systèmes existants. Cependant les limitations imposées par la synthèse organique restreignent les possibilités et il est important que les ligands soient synthétisés de façon simple et pratique. Il n'est en effet pas souhaitable de complexifier grandement leur protocole de préparation afin d'ajouter des fonctionnalités qui ne joueraient qu'un rôle secondaire dans l'efficacité du catalyseur.

L'objet de cette introduction est de présenter, à travers les réactions de catalyse d'hydroformylation, de dimérisation de l'éthylène, d'allylation d'amines à partir de l'alcool allylique, et de déallylation d'éthers allyliques, quelques grandes familles de ligands. Nous verrons en quoi leurs propriétés géométriques et / ou électroniques les rendent attractifs et performants pour ces réactions catalytiques.

I. LA CATALYSE D'HYDROFORMYLATION

I.1. Introduction

L'hydroformylation d'oléfines est un des procédés les plus utilisés dans l'industrie de la catalyse homogène. Lors de cette réaction, non seulement une nouvelle liaison C-C est formée, mais la fonction aldéhyde est de plus introduite sur l'hydrocarbure insaturé, le rendant considérablement plus valorisable. Le contrôle de la chimiosélectivité, régiosélectivité, et stéréosélectivité de cette transformation a donc fait l'objet de nombreuses études, et de nombreux systèmes catalytiques ont été mis au point ces vingt dernières années, depuis la découverte par Wilkinson de la chimiosélectivité du complexe [$RhCl(PPh_3)_3$] pour l'hydroformylation.[1, 2] Le mécanisme généralement accepté pour cette transformation catalysée par les complexes de rhodium est présenté ci-dessous (Schéma 1).[3]

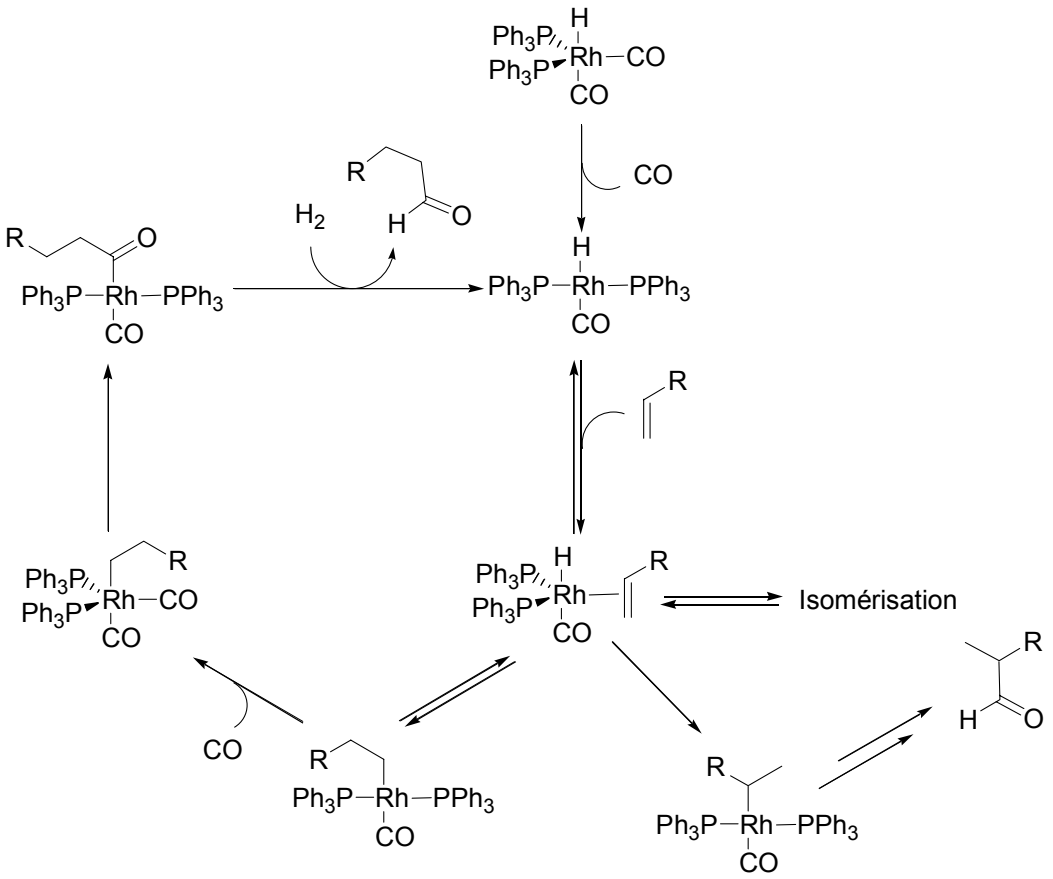


Schéma 1 : Mécanisme postulé pour l'hydroformylation des oléfines catalysée par les complexes de rhodium.

La très grande activité du rhodium par rapport au cobalt, employé jusqu'alors comme catalyseur dans cette réaction, ayant été largement montrée, les efforts des chimistes se sont tournés vers la synthèse de ligands adéquats. Les études menées sur les effets des ligands ont

permis l'établissement de tendances générales. Tout d'abord, alors que les ligands fortement ou même faiblement σ-donneurs retardent ou inhibent le pouvoir catalytique des complexes de rhodium, les ligands π-accepteurs comme les phosphites,[4-7]) les phosphonites[8-13] ou les phosphinites[14-22] génèrent quant à eux des catalyseurs fortement actifs. L'encombrement des ligands, ou encore leur angle de morsure lorsqu'ils sont bidentes, joue également un rôle primordial non encore totalement élucidé. Aussi Tolman a instauré l'angle conique θ et le paramètre électronique χ permettant de les classer en fonction de leur encombrement stérique et de leur basicité.[23-25] Casey et Whiteker ont quant à eux développé le concept de « natural bite angle » ou en français angle de morsure,[26] qui a depuis été repris par l'ensemble de la communauté des chimistes. Cette notion a joué un rôle très important dans les tentatives de rationalisation des performances développées par les ligands en hydroformylation.

Parmi la très abondante production scientifique concernant l'hydroformylation, quelques exemples, choisis pour la qualité de leurs résultats catalytiques et l'originalité de leur système, vont être présentés afin de situer l'état des connaissances actuelles. Nous nous limiterons à la version non stéréosélective de la réaction.

I.2. Systèmes promouvant la formation d'aldéhydes linéaires

La production d'aldéhydes linéaires est plus recherchée que celle de leurs analogues branchés, essentiellement car ils constituent un réservoir de réactifs pour la synthèse d'esters peu ramifiés, valorisables en industrie plastique. Malheureusement, les catalyseurs d'hydroformylation se trouvent souvent être des systèmes efficaces pour l'isomérisation des oléfines, engendrant de faibles sélectivités et l'obtention de nombreux isomères (Schéma 2).

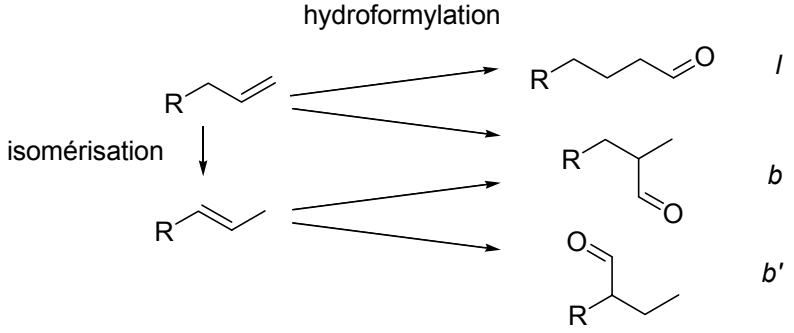


Schéma 2 : Hydroformylation et isomérisation.

De plus, même en absence d'isomérisation, l'obtention d'aldéhydes terminaux requiert l'hydroformylation sélective du carbone terminal de l'oléfine de départ. Ces deux paramètres pouvant idéalement être contrôlés par le catalyseur, de nombreuses études ont porté sur la synthèse de ligands permettant l'amélioration des rendements d'obtention d'aldéhydes terminaux.

I.2.a. Hydroformylation sélective d'α-oléfines

L'angle de morsure, notion développée par Casey en 1990, est l'angle de chélation adopté par un ligand bidente sur un métal.[26]. Les auteurs ont rapidement établi un lien entre cet angle et la régiosélectivité de la réaction d'hydroformylation catalysée par le rhodium.[26-29] Ils ont ainsi montré que le ligand BISBI **A** (2,2'-bis-((diphénylphosphino)méthyl)-1,1'-biphényl), diphosphine caractérisée par un angle de morsure de 113°, permettait l'obtention d' aldéhyde linéaire avec une très grande sélectivité par rapport aux aldéhydes branchés (*l* / *b* = 66 :1), alors que le ligand DPPE (diphénylphosphinoéthane) **B** avec un angle de morsure de 85° ne permettait qu'une sélectivité de *l* / *b* = 2 :1 (Schéma 3).

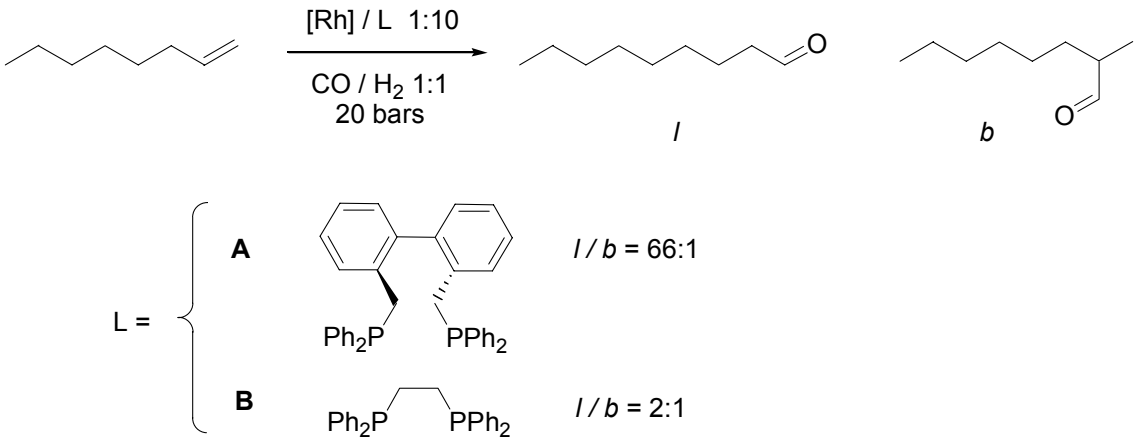


Schéma 3 : BISBI **A** *vs* dppe **B** en hydroformylation sélective du oct-1-ène.

Aussi, dès la découverte, par l'équipe de Van Leeuwen, des ligands bidentes diphosphines à grand angle de morsure dérivés du xanthène[30] (Schéma 4), leur potentiel en hydroformylation des oléfines, et plus particulièrement leur sélectivité en hydroformylation d'α-oléfines en aldéhyde terminaux ont été étudiés et exploités. Une parfaite corrélation a été établie expérimentalement entre l'angle de morsure du ligand utilisé, et la sélectivité en aldéhyde terminal. La rigidité du ligand est également importante puisqu'elle permet de stabiliser les complexes à haute température ce qui favorise le maintien de la sélectivité induite et l'augmentation des fréquences de rotation. Le Xantphos **F** s'est donc avéré être un ligand à haut potentiel en hydroformylation du oct-1-ène, permettant d'obtenir 97.7 % de nonanal et une fréquence de rotation de 800 h^{-1}. (Conditions : Rh / P / oct-1-ène = 1 :2.2:674 ; P(CO / H_2) (1:1) = 10 bars ; T = 80°C).

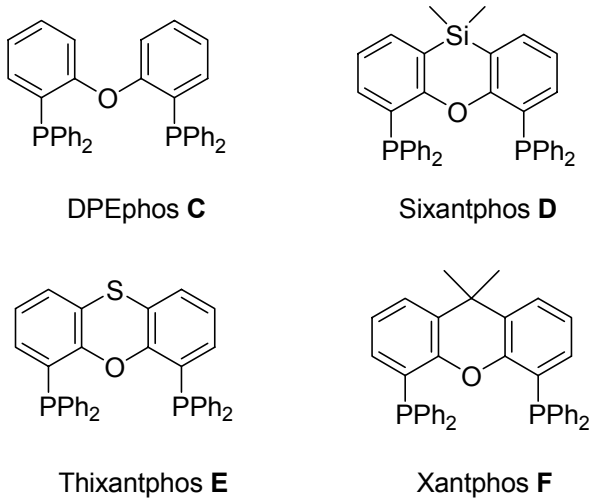


Schéma 4 : Ligands diphosphines basés sur le motif xanthène.

Plusieurs explications de cette sélectivité ont été émises puis démenties, avant qu'il ne soit établi qu'une double influence stérique et électronique gouverne la sélectivité en hydroformylation, rendant la prédiction de ligands adéquats délicate, et le rôle du grand angle de morsure difficile à expliquer.[28, 31-33] Cependant, de nombreux ligands, cumulant un grand angle de morsure et de fortes propriétés π–acceptrices, ont été synthétisés et se sont avérés extrêmement actifs et sélectifs en hydroformylation du oct-1-ène (des phosphines,[27, 30, 32, 34-39] des phosphites,[16, 40-44], des phosphonites,[8, 45], des diamides cycliques phosphorées,[46] et des ligands PN[22, 47, 48]).

I.2.b. Hydroformylation sélective terminale d'isomères d'oléfines internes

Une méthode industrielle consiste à utiliser pour réactif de départ des mélanges bruts d'oléfines internes, isomérisées en oléfines terminales puis préférentiellement hydroformylées en position terminale (Schéma 5). L'intérêt de cette méthode est immédiat en terme de coût car il permet d'utiliser comme réactif de départ non plus uniquement des α-oléfines mais aussi des mélanges de butènes issus du vapocraquage, comme la coupe Raffinate II. Industriellement réalisées par des catalyseurs de Cobalt ($0.1 <$ charge catalytique < 1 %), ces transformations mettent en jeu de très hautes pressions ($80 < P < 350$ bars) et températures ($160 < T < 190$°C) pour des sélectivités en aldéhyde terminal modérées (50-85 %), principalement en raison de la formation des produits d'hydrogénation.[49, 50] Bien que cette réaction nécessite des isomérisations successives des trois doubles liaisons, qu'elle exige une faible capacité pour l'hydroformylation d'oléfines internes et une forte sélectivité pour la formation de l'aldéhyde terminal, de nouveaux catalyseurs plus performants ont pu être mis au point. Quelques systèmes ont été décrits ci-dessous.

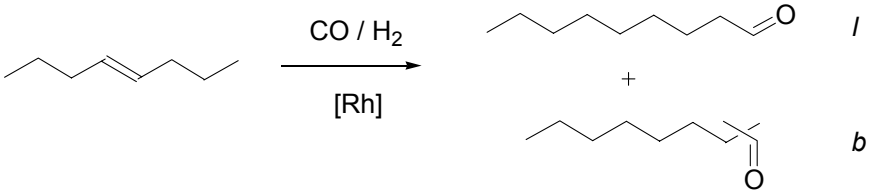
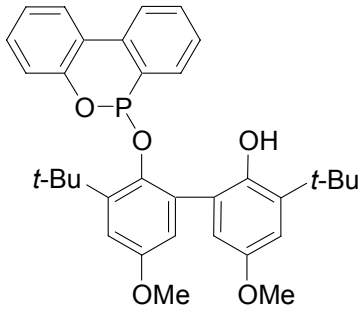


Schéma 5 : Hydroformylation du *trans*-oct-4-ène en aldéhyde linéaire et branché.

Selent et Börner ont exploité la très grande activité de certains ligands phosphonites **G** (Schéma 6).[9] L'hydroformylation du oct-1-ène est peu sélective (*l* / *b* ~ 1) mais s'effectue avec des fréquences de rotation supérieures à 80000 h^{-1} à 120°C, et de l'ordre de 45000 h^{-1} à 80°C sous 50 bars de CO / H_2 (1:1). Il a de plus été montré que sous des conditions plus favorables à l'isomérisation (température plus forte et pression plus faible), les phosphonites considérées se sont avérées performantes, même à de très faibles taux catalytiques, pour la formation de *n*-nonanal à partir d'un mélange d'isomères de *n*-octènes (3.3 % oct-1-ène, 48.4 % (Z)- et (E)-oct-2-ène, 29.2 % (Z)- et (E)-oct-3-ène, 16.4 % (Z)- et (E)-oct-4-ène, 2.1 % d'isomères variés, 0.6 % d'octane) (Schéma 6).

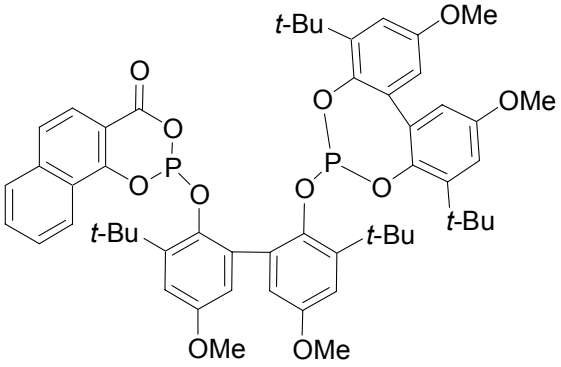


	G
1-nonanal	48 %
TOF (h^{-1})	1320

Schéma 6 : Ligand phosphonite. Activité en hydroformylation d'isomères d'un mélange de *n*-octènes. Conditions : Rh / P / octènes = 1:10:15700 ; P(CO / H_2) (1:1) = 20 bars ; T = 140°C.

Bien que peu sélectif, le système ainsi mis au point est comparable aux systèmes industriels à base de cobalt, en terme d'activité et de sélectivité, mais sous des conditions plus douces.

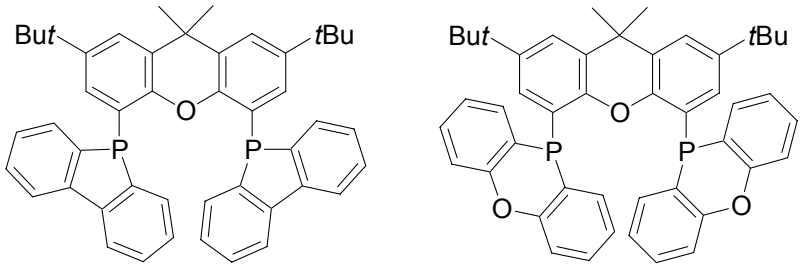
Selent et Börner ont amélioré les activités ainsi que les sélectivités obtenues avec les phosphonites en utilisant pour la première fois en catalyse homogène des ligands mixtes phosphite / acylphosphite **H** (Schéma 7). Partant du même mélange d'isomères mais avec une charge catalytique plus forte, ce nouveau système permet d'obtenir un rendement en nonanal augmenté de 20 % et une fréquence de rotation multipliée par 3.[40]



	H
1-nonanal	69 %
TOF (h^{-1})	4450

Schéma 7 : Ligand mixte phosphite / acylphosphite. Activité en hydroformylation d'isomères d'un mélange de *n*-octènes. Conditions : Rh / P / octènes = 1:10:1570 ; P(CO / H_2) (1:1) = 20 bars ; T = 130°C.

D'autres systèmes reposant sur des ligands phosphites[41] ou phosphonites[8] ont été mis au point pour l'isomérisation / hydroformylation d'oléfines internes en aldéhyde terminal. Leur inconvénient majeur est cependant leur instabilité thermique et leur sensibilité vis-à-vis de l'hydrolyse[51, 52] Voulant s'affranchir de cet inconvénient, l'équipe de Van Leeuwen a développé de nouveaux ligands diphosphines rigides **I** et **J** basés sur le motif xanthène[35] (Schéma 8). Bien qu'à la fois actifs et sélectifs pour l'hydroformylation du oct-1-ène en 1-nonanal, **I** et **J** se sont montrés propices à l'isomérisation de l'alcène de départ. Testés en hydroformylation de *trans*-oct-4-ène à haute température et basse pression pour favoriser l'isomérisation et empêcher l'hydroformylation des oléfines internes, ces deux ligands se sont révélés très sélectifs bien qu'ayant des fréquences de rotation modestes (Schéma 8).



	I	**J**
1-nonanal	86 %	81 %
TOF (h^{-1})	15	20

Schéma 8 : Dibenzophospholyl- et phenoxaphosphanyl-xanthène **I** et **J**. Activité en hydroformylation du *trans*-oct-4-ène. Conditions : Rh / P / octène = 1:10:673 ; P(CO / H_2) (1:1) = 2 bars ; T = 120°C.

D'autres ligands phosphacycliques mis au point par la même équipe ont également été testés en hydroformylation d'oléfines internes et ont montré des activités comparables,[34] alors que Beller et son équipe ont proposé pour cette réaction les ligands de type Naphos avec différents substituants électroattracteurs permettant d'atteindre des activités et sélectivités plus importantes mais à partir du pent-2-ène.[53]

I.3. Systèmes promouvant la formation d'aldéhydes branchés

Moins étudiée que l'hydroformylation d'α-oléfines en aldéhydes terminaux, la formation d'aldéhydes branchés par hydroformylation d'oléfines internes à pression modérée n'en demeure pas moins synthétiquement intéressante, bien que plus difficile car il a été montré que l'efficacité des catalyseurs d'hydroformylation diminue exponentiellement avec le degré de substitution des oléfines.[54] La découverte de phosphites très encombrées a cependant permis d'obtenir des systèmes performants pour l'hydroformylation d'oléfines substituées,[25, 55, 56] mais leur sensibilité à l'hydrolyse et leur tendance à subir des réactions de dégradation ont limité leur utilisation.

I.3.a. Hydroformylation d'oléfines di-, tri- et tétrasubstituées

Breit a utilisé avec succès le pouvoir accepteur des phosphinines en hydroformylation d'oléfines substituées.[57-60]

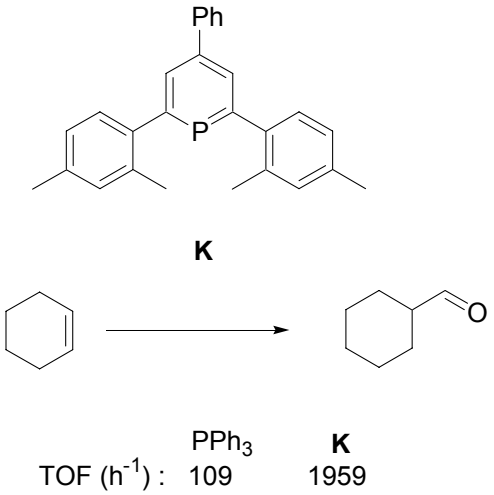


Schéma 9 : Ligand phosphinine. Activité en hydroformylation du cyclohexène. Conditions : Rh / P / cyclohexène = 1:20:4166 ; P(CO / H_2) (1:1) = 40 bars ; T = 90°C.

Ce système, optimisé pour l'hydroformylation du cyclohexène (Schéma 9), s'est révélé efficace pour l'hydroformylation de nombreuses oléfines disubstituées comme l'isobutène, trisubstituées comme l'α-pinène ou tétrasubstituées comme le tétraméthyléthylène, qui nécessite d'abord une isomérisation puis une hydroformylation régiosélective (Schéma 10).

Aucun catalyseur capable de réaliser de telles transformations n'avait précédemment été mis au point.

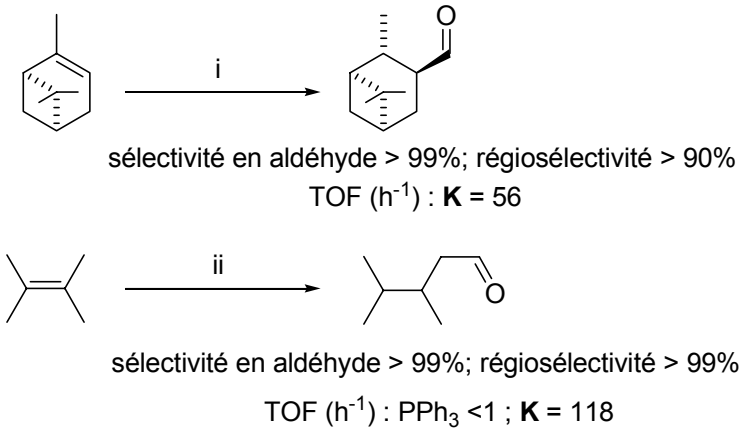


Schéma 10 : Ligand phosphinine. Activité en hydroformylation d'alcènes tri- et tétrasubstitués. Conditions : i) Rh / P / alcène = 1:20:4166 ; P(CO / H_2) (1:1) = 60 bars ; T = 80°C. ii) Rh / P / alcène = 1:20:4166 ; P(CO / H_2) (1:1) = 60 bars ; T = 100°C.

Bien que moins acceptrices que les phosphites, les phosphinines testées se sont avérées extrêmement robustes et résistantes aux conditions de température et de pression imposées par l'hydroformylation. Breit a en effet montré que sous les pressions de CO / H_2 considérées, les phosphinines restaient coordinées au centre métallique, même si dans ces systèmes le ratio ligand / métal est toujours important.

I.3.b. Hydroformylation sélective d'oléfines internes affranchie d'isomérisation

Comme nous l'avons vu précédemment, des phosphines,[35] des phosphonites[9] et des phosphites[40] capables d'hydroformyler des oléfines internes ont été synthétisées, mais celles-ci réalisent tout d'abord l'isomérisation des alcènes afin de conduire préférentiellement aux aldéhydes terminaux. L'hydroformylation sélective d'alcènes internes affranchie d'isomérisation a donc été étudiée. Aussi, Breit a exploité la tridimensionnalité des phosphabarrélènes[61, 62] (Schéma 11).

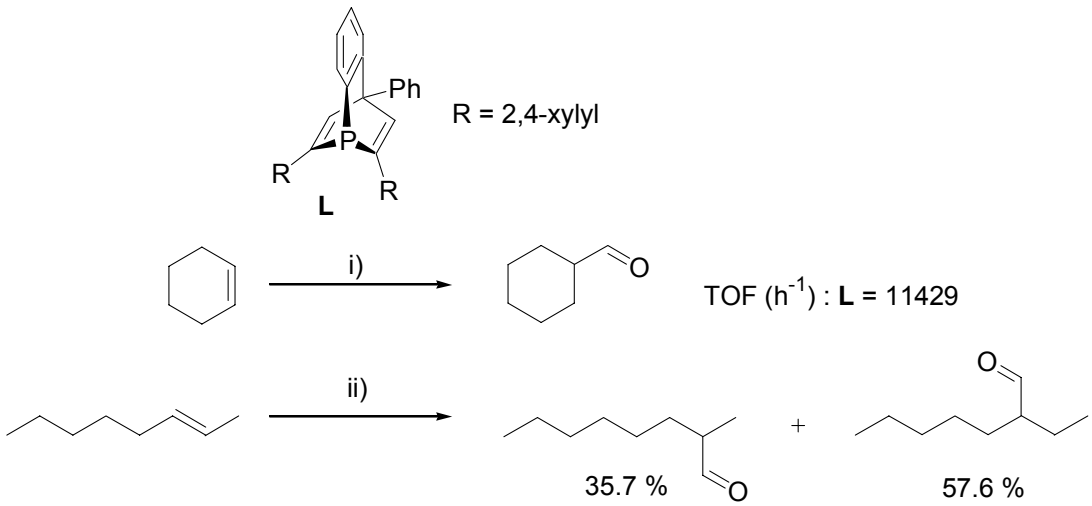


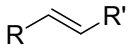
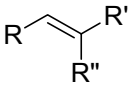
Schéma 11 : Ligand phosphabarrelene. Activité en hydroformylation du cyclohexène et du oct-2-ène. Conditions : i) Rh / P / alcène = 1:20:4160 ; P(CO / H_2) (1:1) = 10 bars ; T = 120°C. ii) Rh / P / alcène = 1:20:7187 ; P(CO / H_2) (1:1) = 10 bars ; T = 70°C.

Ce système s'est avéré extrêmement actif pour l'hydroformylation du cyclohexène, et sa faible tendance à l'isomérisation a également permis l'hydroformylation sélective d'oléfines internes. Généralement, les systèmes performants pour l'hydroformylation d'oléfines internes comme les phosphites encombrées ou les phosphinines réalisent conjointement l'isomérisation de l'oléfine avec l'hydroformylation, afin de conduire à des mélanges d'aldéhydes. Le ligand élaboré par Breit permet au contraire d'obtenir moins de 7 % de produits issus de l'isomérisation.

La sélectivité de ses résultats confirme le rôle primordial de l'encombrement stérique généré par le ligand dans l'activité des complexes de rhodium pour l'hydroformylation des oléfines internes.

Au vu de la grande variété des résultats catalytiques obtenus, la nature des ligands employés en hydroformylation apparaît donc fondamentale. Ceux-ci, par leurs effets électroniques et géométriques divers, guident la sélectivité et l'activité des catalyseurs résultants. Un résumé succinct est présenté dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Résumé des différentes caractéristiques des ligands en hydroformylation des oléfines.

Oléfine	Aldéhydes linéaires	Aldéhydes branchés (mélanges)
	Diphosphines **C**, **D**, **E**, **F**, Di-phosphonites, -phosphinites, -phosphites à grand angle de morsure	Tous les systèmes actifs en hydroformylation
	Phosphonites **G**, Phosphites **H** Diphosphines **I** et **J**	Phosphabarrélènes **L** (obtention sélective des aldéhydes branchés)
	-	Phosphites encombrées, Phosphinines **K**

Nous proposerons à notre tour au Chapitre II un nouveau ligand bidente mixte P / oléfine pour l'hydroformylation des oléfines.

II. ALLYLATION D'AMINES PRIMAIRES PAR L'ALCOOL ALLYLIQUE PALLADO-CATALYSEE

Les substitutions allyliques constituent une méthode efficace de création de liaisons C-C et C-Hétéroatome. Elles sont en général réalisées à partir de carboxylates, de carbonates ou de phosphates allyliques, issus de l'activation des alcools allyliques correspondants. Il est donc du plus grand intérêt, d'un point de vue synthétique et d'économie d'atomes, de réaliser directement le couplage avec les alcools allyliques, afin de s'affranchir de leur étape d'activation, mais aussi de la quantité de sels stœchiométrique générée par leur forme activée. La synthèse de catalyseurs capables de réaliser directement l'activation de l'alcool allylique et la substitution a été récemment étudiée, et des systèmes très intéressants ont été mis au point.

Les propriétés du ligand DPCB (DPCB = diphosphanylidène-cyclobutène) et l'activité du complexe [Pd(η^3-allyl)(DPCB)][OTf] **M** correspondant ont entre autres été étudié par Osawa et Yoshifuji[63] (Schéma 12) qui ont ainsi développé le plus performant catalyseur d'allylation de l'aniline à ce jour.

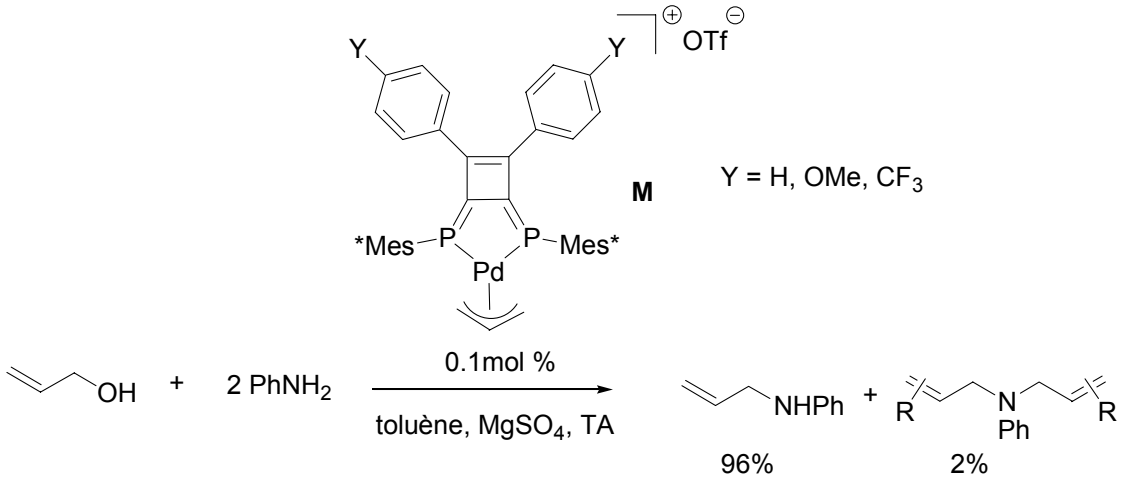


Schéma 12 : Réaction entre l'aniline et l'alcool allylique.

L'aniline réagit avec l'alcool allylique à température ambiante en 2h pour donner le produit résultant de la mono-allylation avec une bonne sélectivité (96 % *vs* 2 % de produit de bis-allylation).

Une double étude expérimentale et théorique a été menée au laboratoire en 2006 par l'équipe de Le Floch sur l'allylation des amines primaires par l'alcool allylique catalysée par des complexes de palladium, afin de déterminer et de comprendre son mécanisme réactionnel. Cette étude ayant motivé une grande partie de ce travail de thèse (Partie I, chapitre III, Partie II), nous allons présenter dans ce paragraphe ses conclusions, et reviendrons plus généralement sur la réaction d'allylation des amines par l'alcool allylique dans l'introduction de la Partie II qui lui est entièrement consacrée.

II.1. Etude expérimentale

Afin de mieux comprendre les effets électroniques et géométriques mis en jeu lors de la fonctionnalisation d'amines par des alcools allyliques catalysée par des complexes de palladium, une série de ligands monodentes et bidentes ont été sélectionnés au laboratoire. Les complexes cationiques de palladium(allyl) correspondants ont été testé en allylation de l'aniline par l'alcool allylique, afin de dégager une tendance générale de réactivité.[64, 65]

La série de ligands monodentes et bidentes, à base de phosphines (**N**, **O** et **P**) et de phospholes (**Q**, **R**, **S** et **T**) et d'un diazadiene (**U**) est présentée sur le Schéma 13. Ces ligands ont été choisis à la fois pour leur simplicité d'accès et pour leurs propriétés électroniques très différentes.

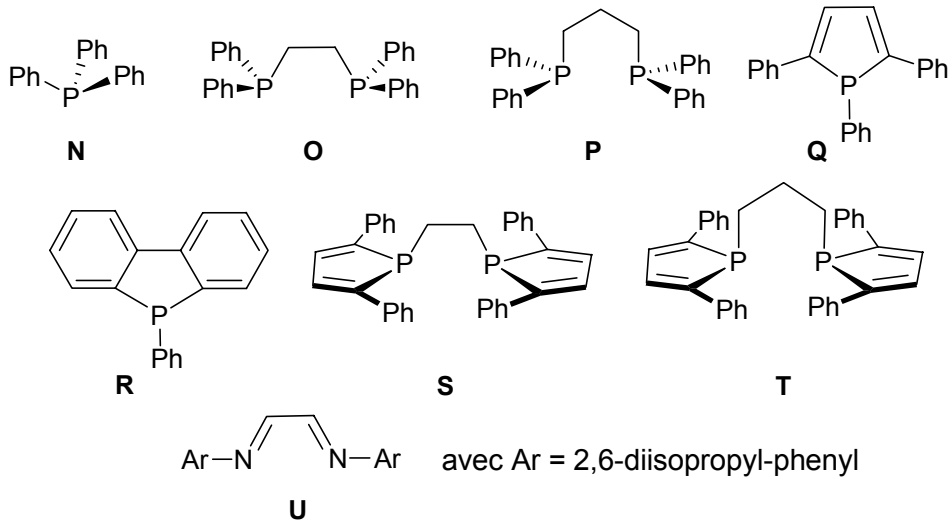


Schéma 13 : Sélection de ligands.

Le diazadiène **U** a été utilisé comme modèle de ligand donneur, les phospholes comme ligands accepteurs et les phosphines comme ligands aux propriétés intermédiaires (comme nous l'avons montré en Introduction générale, **I.2.b.**, le dibenzophosphole **R** a des propriétés électroniques similaires à celles de **N** et non de **Q**). Des ligands monodentes et bidentes ont été choisis pour mettre en évidence un éventuel effet de chélation. L'ordre de réactivité observé expérimentalement au laboratoire pour les ligands proposés est présenté sur le Schéma 14**.**

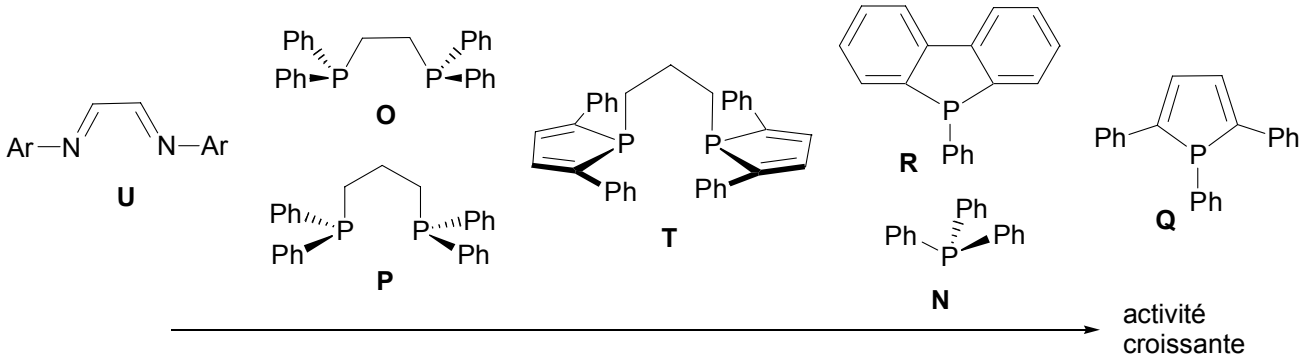


Schéma 14 : Ordre de réactivité des ligands dans le processus d'allylation de l'aniline catalysée au palladium.

Cette étude a permis de montrer que les propriétés géométriques et électroniques des ligands et l'activité des complexes sont corrélés, les ligands π-accepteurs et monodentes favorisant le procédé. Une étude DFT du mécanisme réactionnel a alors été conduite par la même équipe afin de rationaliser ces résultats expérimentaux.[66]

II.2. Etude théorique

Les substitutions allyliques sont des réactions qui ont été largement étudiées dans la littérature et leur mécanisme, communément admis, est présenté Schéma 15. Il repose sur la capacité du fragment métallique à promouvoir l'ionisation du groupe partant porté par le fragment allylique pour générer un complexe de palladium allylique. Ce dernier subit alors une attaque nucléophile sur une extrémité du ligand allyle.

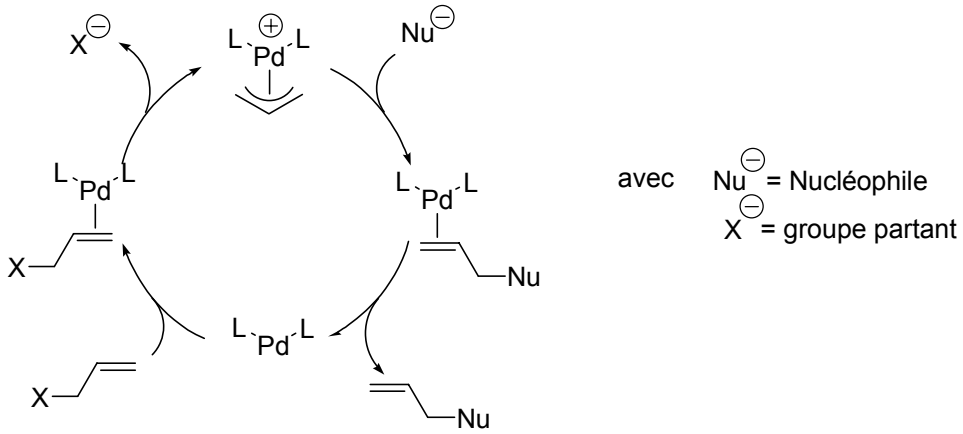


Schéma 15 : Mécanisme communément admis pour les substitutions allyliques.

Cependant, des études mécanistiques menées par Ozawa et Yoshifuji sur l'allylation des amines par l'alcool allylique, ont soulevé la possible présence comme intermédiaires réactionnels d'hydrures de palladium.[67] L'étude DFT complète menée au laboratoire avait donc tout d'abord pour but de trancher entre un mécanisme de type Tsuji-Trost classique et un mécanisme faisant intervenir des hydrures de palladium.[64, 66] Elle a donc été conduite avec le ligand DPCB-H, modèle du ligand DPCB utilisé par Ozawa et Yoshifuji, où les groupements Mes* et Ph ont été remplacés par des hydrogènes, et avec la méthylamine comme nucléophile.

Les deux mécanismes ont été entièrement calculés par DFT et comparés, sur la base des énergies PCM (Polarized Continuum Model) des divers intermédiaires et états de transition.[64, 66] L'étude a révélé que le mécanisme « classique » faisant intervenir des complexes de palladium(0) est thermodynamiquement plus favorable, car celui-ci met en jeu des intermédiaires plus stables que les complexes hydrures de palladium. Aussi, lorsque seuls les états de plus haute et plus basse énergie du cycle sont considérés, le mécanisme faisant intervenir des hydrures de palladium requiert une énergie d'activation globale plus importante que l'autre de 5.8 kcal.mol^{-1} ($\Delta E^{\ddagger}_{PCM}$ = 35.1 kcal.mol^{-1} *vs* $\Delta E^{\ddagger}_{PCM}$ = 29.3 kcal.mol^{-1}).

Le mécanisme ainsi calculé est présenté sur les Schéma 16 et Schéma 17. Il fait tout d'abord intervenir une attaque nucléophile exothermique de l'amine sur un carbone allylique du complexe de départ **I** pour donner le complexe de palladium(0) **II** à 16 électrons

où l'allylammonium est η^2-coordiné ($\Delta E^{\ddagger}_{PCM}$ = 5.9 kcal.mol-1). La décoordination de celui-ci pour former transitoirement le complexe de palladium(0) **III** a ensuite été envisagée, suivie d'une coordination de l'alcool allylique pour conduire au nouveau complexe de palladium(0) à 16 électrons **IV**.

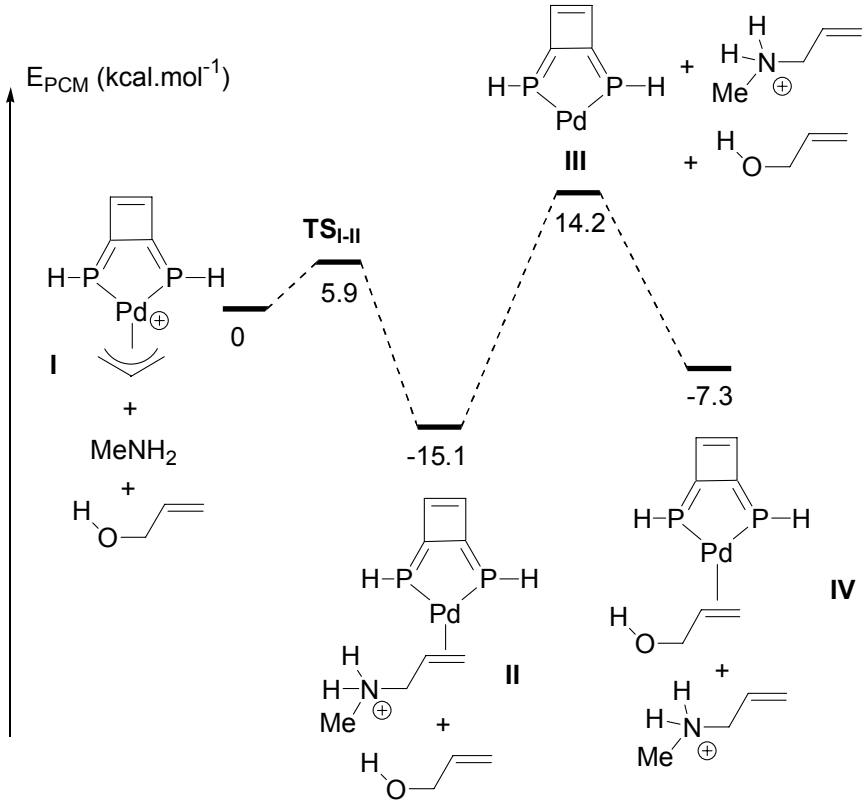


Schéma 16 : Premières étapes du mécanisme.

Le complexe **III** se situe à une énergie E_{PCM} = 14.2 kcal.mol^{-1} et sa formation requiert une énergie de 29,3 kcal.mol^{-1}. La formation du complexe **IV** est cependant thermodynamiquement très favorisée (E_{PCM} = -7.3 kcal.mol^{-1}).

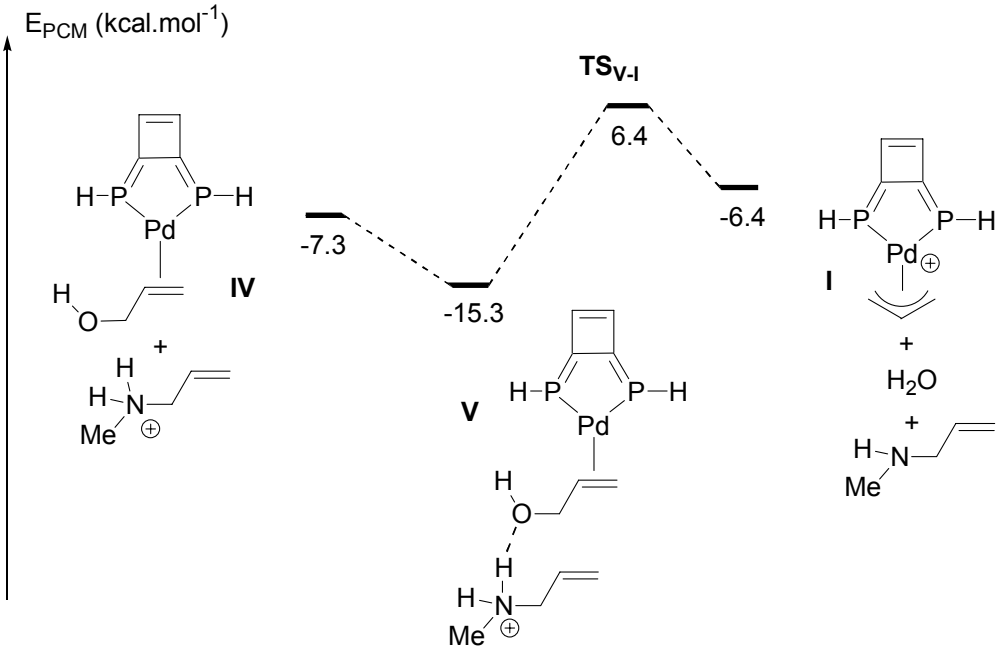


Schéma 17 : Suite et fin du mécanisme calculé.

Pour la dernière étape, l'assistance électrophile de l'allylammonium présent dans le milieu a été considérée, afin de réaliser l'élimination du groupement hydroxyde de l'alcool. En effet, en présence du complexe **IV**, l'allylméthylammonium libéré lors de la formation de l'intermédiaire **III**, peut former un adduit **V** (E_{PCM} = -15.3 kcal.mol^{-1}) stabilisé par une liaison hydrogène entre l'oxygène de l'alcool et un proton du méthylammonium. Cet adduit peut subir l'élimination d'eau assistée par l'allylméthylammonium pour régénérer le complexe de départ **I** et l'allylméthylamine. Cette transformation est caractérisée par une énergie d'activation de $\Delta E^{\ddagger}_{PCM}$ = 21.7 kcal.mol^{-1}.

L'étude DFT complète du mécanisme d'allylation de la méthylamine par l'alcool allylique menée au laboratoire a permis sa résolution. Il s'est avéré que l'étape cinétiquement déterminante du cycle correspond à la décoordination de l'allylammonium pour conduire à un complexe de palladium(0) à 14 électrons. La dernière étape fait intervenir une assistance électrophile de l'allylammonium qui facilite la reformation du complexe allylique actif.

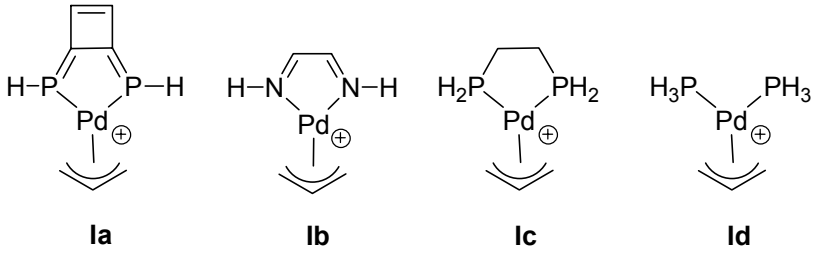
II.3. Comparaison Théorie-Expérience

II.3.a. Calcul des profils réactionnels

Cette étude s'est particulièrement focalisée sur l'influence des ligands du catalyseur sur le profil énergétique du mécanisme réactionnel. Afin de rendre compte des effets géométriques (monodente / bidente) et électroniques (donneur / accepteur) des ligands, une nouvelle gamme de ligands modèle a été utilisée. Le ligand DPCB étant connu pour posséder un fort pouvoir π-accepteur comme les composés phosphorés de basse valence,[68-70] le

modèle DPCB-H a été utilisé comme ligand bidente accepteur. DAD-H a été utilisé comme modèle du ligand donneur DAD (diazadiène), où les groupements aryles sur les atomes d'azote ont été substitués par des hydrogènes, et DPPE-H et PH_3 comme modèles des ligands DPPE et PPh_3 respectivement, où les substituants phényles sur les phosphores ont également été remplacés par des hydrogènes.

Les complexes de palladium allyliques considérés sont représentés sur le Schéma 18, la numérotation du paragraphe précédent étant conservée avec des indices a, b, c, d pour les complexes comportant respectivement les ligands DPCB-H, DAD-H, DPPE-H et PH_3.



Ia **Ib** **Ic** **Id**

Schéma 18 : Complexes modèles considérés.

Les chemins réactionnels calculés avec les complexes modèles (**Ia**, **Ib**, **Ic** et **Id**) sont présentés sur le Schéma 19. L'effet le plus important est observé pour l'étape cinétiquement déterminante de décoordination de l'allylammonium. Pour les complexes coordinés par des ligands bidentes, la formation du complexe à 14 électrons de Pd(0) **III** est très défavorisée dans le cas de DAD-H (E_{PCM} (**IIIb**) = 43.3 kcal.mol^{-1}), puis vient DPPE-H (E_{PCM} (**IIIc**) = 24.2 kcal.mol^{-1}) et enfin DPCB-H (E_{PCM} (**IIIa**) = 14.2 kcal.mol^{-1}). La comparaison des chemins réactionnels suivis par **Ic** et **Id**, possédant des propriétés électroniques à priori semblables mais géométriques différentes, a permis de montrer que la présence d'un ligand monodente facilite grandement la décoordination de l'allylammonium. Les résultats ainsi obtenus lors de cette étude sont en très bon accord avec l'ordre de réactivité précédemment observé expérimentalement[64, 66] (**II.1**), à savoir que les ligands monodentes et accepteurs génèrent de meilleurs catalyseurs.

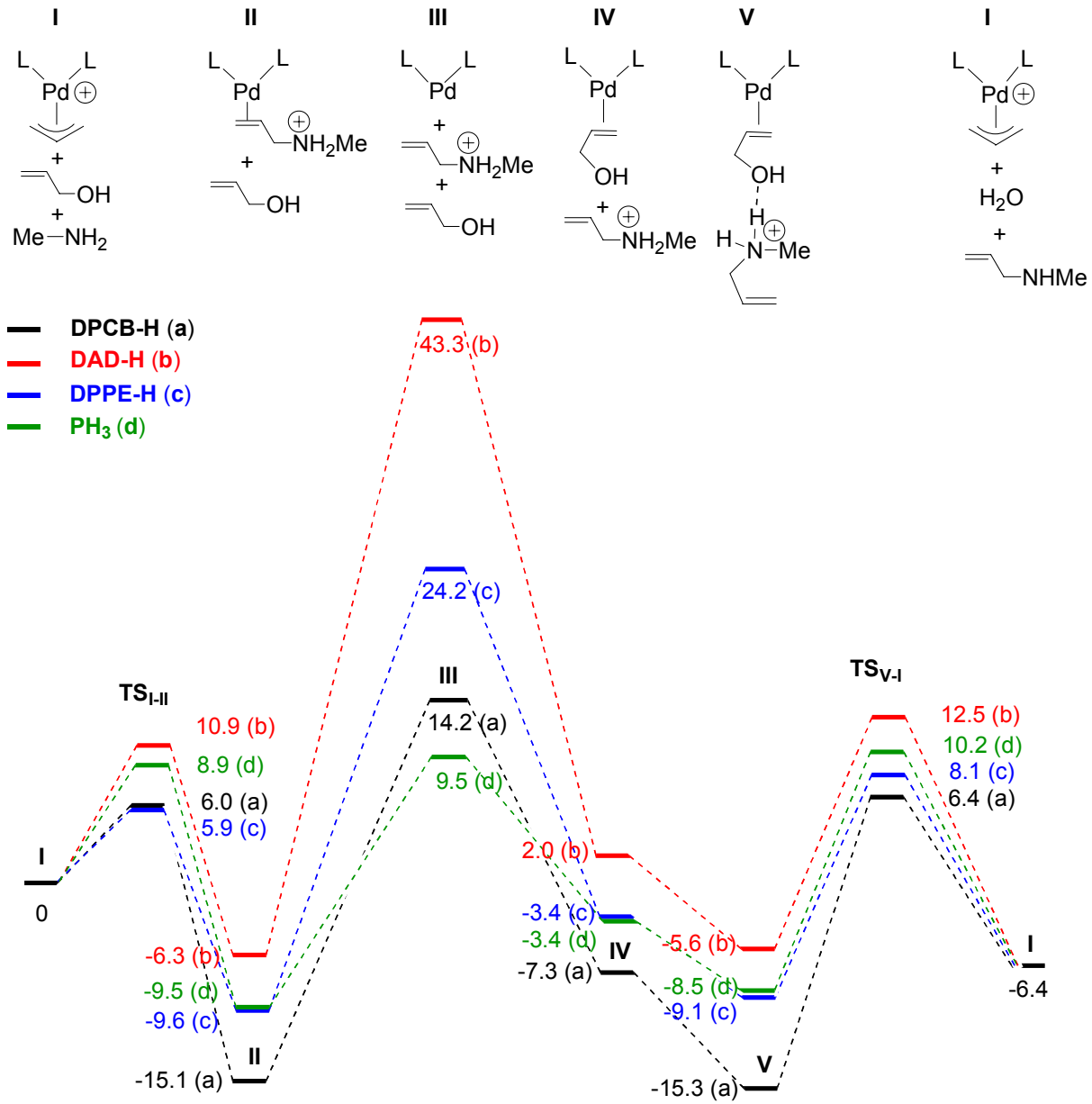


Schéma 19 : Cycles calculés pour les différents complexes.

II.3.b. Rationalisation des résultats

L'étude conduite au laboratoire a également permis de rationaliser cette meilleure activité des complexes coordinés par des ligands monodentes et accepteurs.

Dans un premier temps, l'étude des profils énergétiques calculés pour les deux ligands DPPE-H et PH_3 permet de conclure sur un effet géométrique. Ces deux ligands conduisent à de très faibles différences dans la première et la dernière étape du cycle. Le seul changement important intervient au niveau de l'étape cinétiquement déterminante de dissociation. Le complexe [PdL_2] **IIId** est en effet beaucoup plus stable que le complexe **IIIc** (E_{PCM} (**IIIc**) = 24.2 kcal.mol^{-1} *vs* E_{PCM} (**IIId**) = 9.5 kcal.mol^{-1}).

Cet écart est évidemment justifié par la géométrie linéaire du complexe **IIId** qui est seulement permise avec le ligand monodente PH_3 (Figure 1). Si le complexe **IIId** est optimisé avec une géométrie coudée imposée (**IIId coudé**) avec un angle P-Pd-P fixé à la valeur obtenue dans le complexe **IId** (103.2°), l'énergie du complexe résultant est du même ordre de grandeur que celle de **IIIc**.

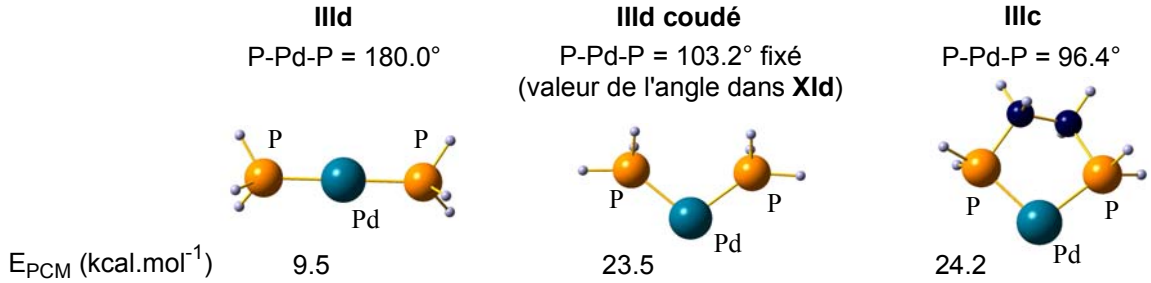
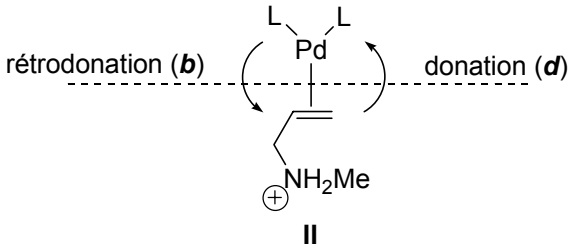


Figure 1 : Géométries optimisées de **IIId**, **IIId coudé** et **IIIc**.

Aussi, à caractère électronique équivalent, un ligand monodente, ou possédant un grand angle de morsure, stabilisera le complexe de palladium à 14 électrons **III**, entraînant une diminution de l'énergie engagée dans l'étape cinétiquement déterminante du cycle, favorisant ainsi sa facilité.

Dans un deuxième temps, l'effet électronique permettant de distinguer les trois ligands bidentes DAD-H, DPPE-H et DPCB-H a été quantifié. L'étape clé du mécanisme résidant dans l'étape de dissociation de l'allylammonium, l'activité d'un complexe est donc liée à la force de la liaison Pd-oléfine. Considérant le modèle communément admis de Dewar Chatt Duncanson (DCD),[71, 72] cette force de liaison dépend des propriétés électroniques des ligands portés par l'atome de palladium. Plus les ligands du palladium sont donneurs, plus le fragment métallique est riche en électrons, plus la rétrodonation est importante, plus la liaison Pd-oléfine est forte, et la décoordination difficile. Les échanges électroniques mis en jeu dans cette liaison ont donc été quantifiés à travers des calculs CDA,[73] comme nous l'avons fait dans l'Introduction générale **I.2.b.**, en considérant le fragment métallique $[PdL_2]$ d'une part et l'allylammonium d'autre part, dans les complexes **II** (Schéma 20).



II

Schéma 20 : Principe de l'analyse CDA sur les complexes **II**.

Les résultats des calculs CDA sur les ligands modèles obtenus au laboratoire sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Analyse des complexes **IIa-c** à l'aide de calculs CDA (*d* représente la donation, *b* la rétrodonation, ces termes sont exprimés en e).

Complexes	***d***	***b***	***b* / *d***	***b* / *d*+*b***
IIb : DAD-H	0.496	0.468	0.94	48.5 %
IIc :DPPE-H	0.474	0.401	0.85	45.8 %
IIa :DPCB-H	0.453	0.370	0.82	45.0 %

Comme supposé qualitativement, le fragment [Pd(DAD-H)], qui conduisait à la dissociation la plus difficile (ΔE_{PCM} = 49.6 kcal.mol^{-1}), correspond au fragment le plus donneur (*b* / *d* = 0.94), puis vient [(DPPE-H)Pd] (*b* / *d* = 0.85, ΔE_{PCM} = 33.8 kcal.mol^{-1}) et [(DPCB-H)Pd] est le fragment le plus accepteur (*b* / *d* = 0.82) avec la dissociation la plus facile (ΔE_{PCM} = 29.3 kcal.mol^{-1}). Ces résultats permettent donc de corréler les propriétés électroniques des ligands avec les énergies de dissociation obtenues précédemment (Schéma 19). Pour un ligand donné, les calculs CDA sur le complexe de palladium pourraient donc, en première approximation, servir à quantifier son activité catalytique.

L'étude a ainsi montré que les ligands accepteurs, en fragilisant la liaison Pd-oléfine, facilitent la décoordination de l'allylammonium et s'avèrent ainsi les plus actifs en allylation des amines primaires par l'alcool allylique. La stabilisation du complexe de palladium(0) à 14 électrons issu de la décoordination, permise par un ligand monodente ou à très grand angle de morsure, est également un facteur essentiel de l'activité du catalyseur. Ces résultats théoriques ont été appuyés par des expériences qui ont montré que le TPP (triphénylphosphole) **Q** était un ligand parfaitement adapté à la catalyse de cette réaction.

Forts de cette double étude, nous proposerons à notre tour au Chapitre III, **III.** un complexe actif pour cette réaction catalytique et étudierons expérimentalement son mécanisme.

III. DEALLYLATION DES ETHERS ALLYLIQUES

Le groupement allyle est largement utilisé en chimie organique comme groupe protecteur des alcools, amines et acides, en raison de la facilité d'accès des dérivés allyliques correspondants, et de leur insensibilité à de nombreuses réactions et sous des conditions

expérimentales variées. Les groupements allyliques protecteurs sont largement utilisés en chimie des sucres et synthèse peptidique, où les étape de protection et déprotection sont essentielles. La découverte des complexes de palladium allyliques et de leur aptitude à transférer l'allyle protecteur a encore accrue l'utilisation de ce groupement en chimie.

La protection des alcools par l'intermédiaire de groupements allyliques Allyl ou Alloc, a été particulièrement étudiée et nous nous intéresserons dans ce paragraphe à quelques techniques de déprotection correspondantes. Bien que de nombreuses méthodes stoechiométriques aient été mises au point (méthodes électrochimiques, ajout de base, d'oxydant, de réducteur…),[74] nous présenterons simplement les méthodes catalytiques de déallylation avec des complexes de palladium.

III.1. Déprotection par hydrogénolyse de groupements Allyloxycarbonyl

Le premier exemple de protection / déprotection avec un groupe allyle a été proposé en 1979 par Tsuji et coll. pour les acides carboxyliques. Il repose sur l'hydrogénolyse par le formate d'ammonium et le rejet conséquent de l'allyle sous forme de propylène[75] (Schéma 21).

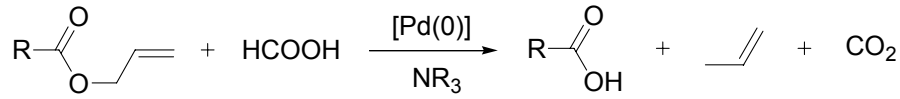


Schéma 21 : Déprotection par hydrogénolyse d'esters allyliques catalysée par les complexes de palladium.

L'utilisation du système HCOOH / NR_3 a été largement répandu et a ainsi permis la déprotection de carbonates[76-79] et de carbamates.[77, 80, 81]

Le mécanisme généralement accepté pour cette transformation implique la formation d'un complexe de palladium allylique ligandé par l'anion formiate. Ce dernier évolue en complexe de palladium hydrure allylique se décomposant par élimination réductrice pour donner du propène et le complexe de palladium(0) initial[82] (Schéma 22).

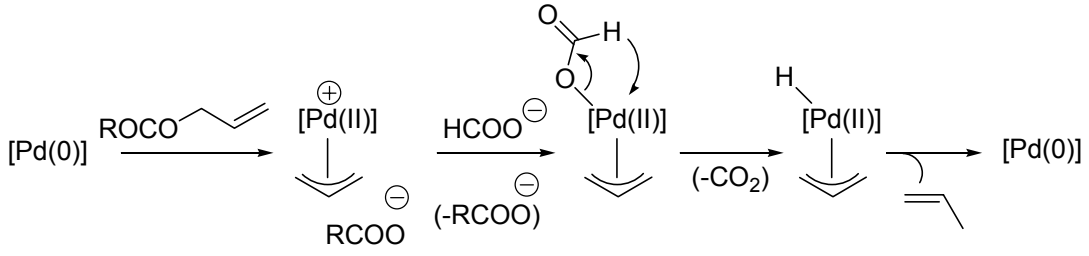


Schéma 22 : Mécanisme supposé pour l'hydrogénolyse des groupements allyles par l'ion formiate.

Une version alternative concerté et cyclique à 8 électrons a également été proposée par Tsuji, la différence essentielle reposant sur le fait que ce nouveau mécanisme ne fait pas intervenir de complexe de palladium hydrure[83] (Schéma 23).

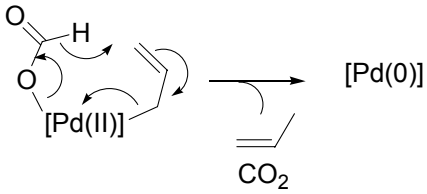


Schéma 23 : Mécanisme alternatif ne faisant pas intervenir de complexe de palladium hydrure.

Cette méthode d'hydrogénolyse à l'aide de diverses sources d'hydrures pour former le propène a été généralisée et utilisée pour la déprotection de nombreux esters allyliques,[82, 84] que ce soit avec l'acide formique,[85-88] le tributylétain,[89-91] ou d'autres donneurs d'hydrures. Notons dès à présent que le mécanisme d'action de ces donneurs d'hydrures n'est pas clarifié, l'intervention de complexe de palladium hydrures ayant été préalablement supposée,[82, 92] alors qu'un mécanisme classique d'attaque nucléophile peut être envisagé. Nous reviendrons sur ce point en conclusion du chapitre III.

L'hydrogénolyse d'alkyléthers allyliques est en revanche impossible selon cette procédure, les complexes de palladium(0) classiques ne permettant pas d'addition oxydante dans la liaison C_{allyl}-$O_{éther}$. La protection d'alcool requiert donc l'utilisation de fonctions carbonates par l'intermédiaire des groupes Alloc (allyloxycarbonates). Ceux-ci sont aisément hydrogénolysables par le formiate d'ammonium[82, 84] ou le tributylétain,[76, 93] et permettent la formation de l'alcool correspondant, de propène et de dioxyde de carbone (Schéma 24).

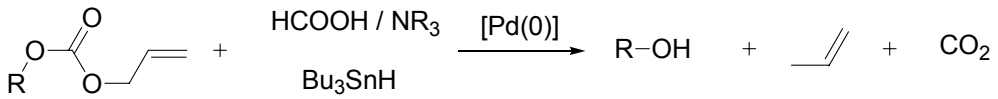


Schéma 24 : Déprotection par hydrogénolyse de groupements Alloc catalysée par les complexes de palladium.

Bien que cette méthode ait l'avantage de pouvoir être utilisée sous des conditions douces et permet donc la présence de nombreux groupes fonctionnels, elle n'est pas optimale d'un point de vue d'économie d'atome, puisque le groupe allyle est éliminé sous forme de propène, et l'agent d'hydrogénolyse perdu sous forme de sel. Transférer le groupement allyle à un nucléophile de choix permettrait par contre, en plus de l'étape de déallylation, la formation de molécules d'intérêt synthétique.

III.2. Déprotection par attaque nucléophile de groupements Allyloxycarbonyl

La déallylation par attaque nucléophile de complexes de palladium allylique implique la nécessité de reformer ces derniers à partir des substrats de départ. Cette méthode a donc été tout d'abord employée sur les esters allyliques, ces derniers pouvant facilement subir l'addition oxydante d'un complexe de palladium(0)[92] (Schéma 25). Pour la même raison en revanche, la méthode s'est avérée inadaptée à la déallylation des éthers allyliques.

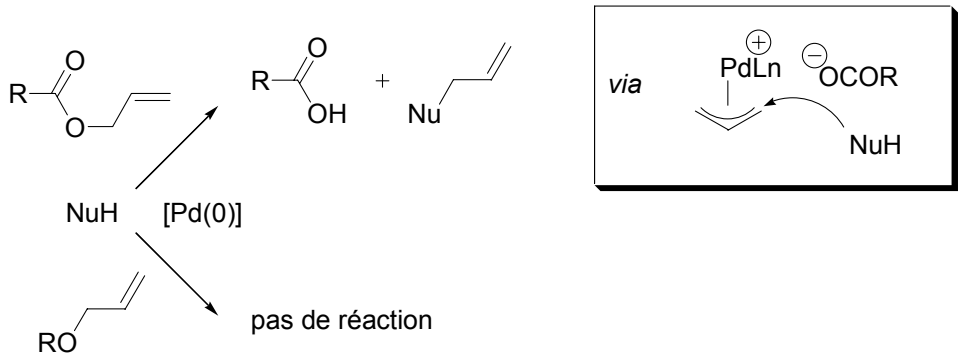


Schéma 25 : Déallylation par attaque nucléophile catalysée par les complexes de palladium.

Le mécanisme envisagé pour cette réaction est un mécanisme Tsuji-Trost classique, l'addition oxydante des complexes de palladium(0) dans la liaison C_{allyl}-O_{ester} conduisant à la formation d'un complexe de palladium allylique et ce dernier subissant l'attaque nucléophile et la formation de l'espèce Nu-allyl concomitante à la reformation du complexe de palladium(0) initial[94-96] (Schéma 25).

La méthode, largement utilisée avec les acides protégés sous forme d'esters allyliques, peut également être étendue aux alcools et amines, si toutefois ceux-ci sont protégés par le groupe Alloc.[97-106] De très nombreux nucléophiles ont ainsi pu être employés avec succès.[92,107]

III.3. Déprotection directe des éthers allyliques

Les deux méthodes précédemment exposées ne permettent pas la déprotection directe d'allyléthers, puisque le passage par la fonctionnalité Alloc est nécessaire. La déprotection directe des éthers allyliques par rupture de la liaison C-O a donc été l'objet de nombreuses études,[74] et plusieurs systèmes catalytiques ou non ont été mis au point, souvent à base de palladium,[11, 74, 108-114] mais aussi d'autres métaux comme le nickel,[115] le titane,[116] le ruthénium,[117] ou encore l'osmium.[118]

Tout d'abord, les aryléthers allylique peuvent être déprotégés par une hydrogénolyse classique, les complexes de palladium(0) permettant la rupture de la liaison C_{allyl}-OAr. L'hydrogénolyse peut à nouveau être réalisée par l'acide formique[119] et le Bu_3SnH,[120-122] mais également par $NaBH_4$[113] (Schéma 26).

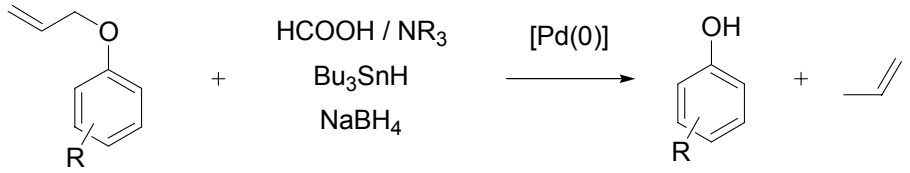


Schéma 26 : Déprotection d'aryléthers allyliques catalysée par les complexes de palladium.

Thayumanavan a développé une méthode élégante de déprotection des aryléthers allyliques catalysée par $[Pd(Ph_3)_4]$ dans le méthanol à température ambiante et en présence de K_2CO_3.[111] Cette méthode s'est avérée très chimiosélective puisqu'elle ne déprotège pas les alkyléthers allyliques à température ambiante, mais seulement sous chauffage (Schéma 27). Sans étudier plus avant le mécanisme de cette réaction, les auteurs ont supposé une attaque nucléophile de l'anion carbonate sur le complexe de palladium allylique.

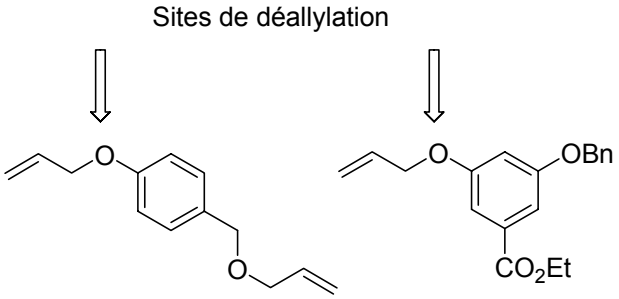


Schéma 27 : Déprotection sélective d'aryléthers allyliques catalysée par $[Pd(Ph_3)_4]$ (1-5 mol %) et 3 équivalents de K_2CO_3.

Une autre méthode sélective a été présentée par Chandrasekhar, utilisant un système catalytique de $[Pd(Ph_3)_4]$ combinant $ZnCl_2$ (18 mol %) et du polyméthylhydrosiloxane (PMHS) (2 équivalents).[112] Ce système s'est avéré efficace pour la déprotection de nombreux éthers allylique incluant les aryléthers, les benzyléthers, certains alkyléthers et sucres. La chimiosélectivité a été mise en évidence par l'insensibilité des fonctionnalités THP, Bn, MOM et TBS aux conditions réactionnelles mises en jeu.

Un procédé catalytique permettant à partir des éthers allyliques la formation des alcools désirés avec transfert du groupement allyle à un nucléophile, est à nouveau hautement souhaitable. Comme cela a été montré, cette méthode a été largement développée avec les esters, carbonates, et carbamates allyliques (**III-2**), mais très peu avec les éthers allyliques, en raison de la difficulté des complexes de palladium usuels à promouvoir la

rupture de la liaison C_{allyl}-$O_{éthers}$. Quelques exemples, que nous allons brièvement présenter, ont toutefois été décrits dans la littérature.

Nagakura reporta en 1997 un seul exemple où l'ion toluènesulfinate déprotège un dérivé de glucofuranose avec 7 mol % de [$Pd(Ph_3)_4$] à température ambiante (Schéma 28).[108]

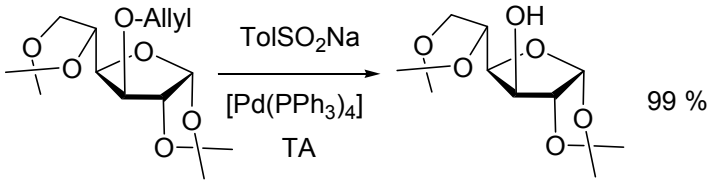


Schéma 28 : Déallylation par attaque nucléophile de $TolSO_2Na$.

La méthode est ensuite utilisée sur support solide par Kunz.[109]

L'utilisation d'acides barbituriques a également été décrite, ceux-ci étant suffisamment acide pour activer les éthers allyliques et jouer le rôle d'accepteur d'allyle en présence de [$Pd(Ph_3)_4$][123] (Schéma 29).

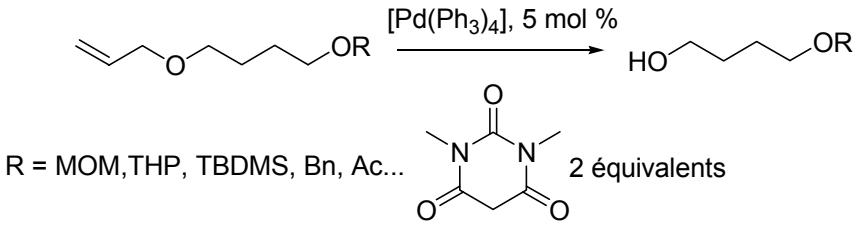


Schéma 29 : Déallylation par attaque nucléophile d'acide N,N-diméthylbarbiturique.

Une version sur support solide de cette méthode a été reportée par la même équipe pour la déallylations des sucres et des aryléthers allyliques.[110]

Les amines, déjà largement employées comme nucléophile pour la déallylation des esters et carbonates (**II.2.**), ont également pu être employée en déallylation d'éthers lorsque les ligands du complexe de palladium sont adaptés.

Ozawa a ainsi pu réaliser la déallylation, à 50°C dans l'aniline et avec une charge catalytique de 2 mol %, d'un grand nombre d'alkyl- et aryléthers allyliques, avec une grande chimiosélectivité puisque de nombreuses fonctionnalités restent insensibles aux conditions expérimentales (Schéma 30).[11] Le complexe catalytique utilisé est [Pd(η^3-allyl)(DPCB)][OTf], originalement utilisé avec succès en allylation de l'aniline par l'alcool allylique, dans des conditions plus douces puisqu'à température ambiante et avec une charge catalytique de seulement 0.1 mol %.[63]

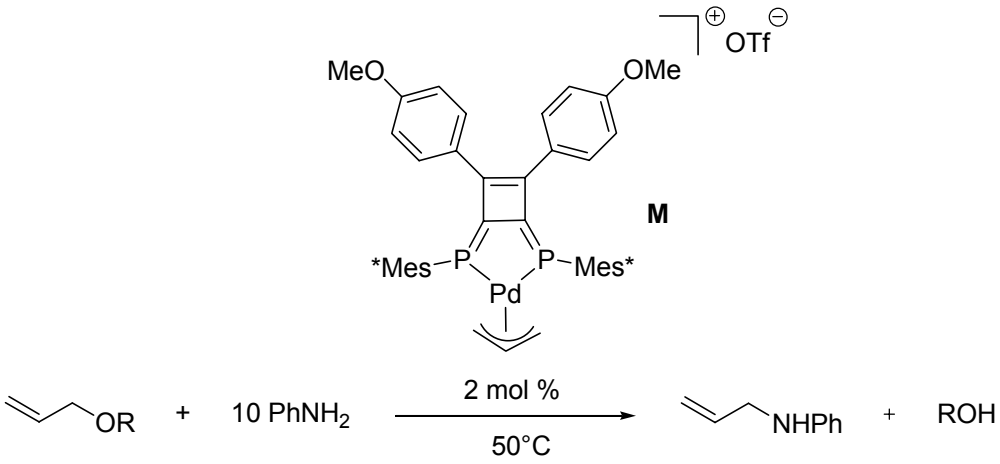


Schéma 30 : Déallylation par attaque nucléophile de l'aniline.

Au cours de dernières années, des amines, des acides sulfiniques ou encore des acides N,N-diméthylbarbituriques se sont avérés être des nucléophiles capables de réaliser le transfert d'allyle à partir d'éthers allyliques. Ce procédé, relatif à la réaction d'allylation de Tsuji-Trost, fait probablement intervenir des complexes de palladium allyliques comme intermédiaire clé. Lorsque des amines aromatiques sont utilisées comme nucléophile, il est envisageable que le mécanisme de cette réaction soit très proche de celui de l'allylation des arylamines par l'alcool allylique (**III**).[64, 66]

Nous proposerons au chapitre III, **IV.** un complexe catalytique actif pour cette réaction et étudierons son mécanisme réactionnel.

IV. CATALYSE DE DIMERISATION DE L'ETHYLENE

Les α-oléfines de courte chaîne carbonée sont largement utilisées pour la synthèse de produits commercialement valorisables.[124] Elles sont particulièrement utilisées comme co-monomère dans la synthèse de polyéthylène basse densité linéaire. Plusieurs procédés permettent la formation des α-oléfines : le craquage de paraffines, la déshydrogénation, la déshydratation, et l'oligomérisation. Cette dernière est née de la découverte accidentelle de Ziegler et coll. qu'en polymérisation de l'éthylène catalysée par des complexes d'aluminium AlR_3, les sels de nickel permettaient de changer la nature même du produit, en produisant non plus de longues chaînes carbonées, mais du but-1-ène.[125, 126] Reportée dans la littérature comme le « nickel effect »,[127] cette découverte marqua le début du développement d'une nouvelle ère en chimie, celle de la réaction d'oligomérisation en catalyse homogène.[128]

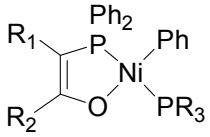
Largement développée depuis, elle constitue sans nul doute aujourd'hui la technique la plus fine de synthèse d'α-oléfines, puisqu'elle permet de produire sélectivement des oléfines C_4, C_6 ou C_8, qui sont les plus valorisables car impliquées comme réactifs dans une vaste gamme de réactions.[129] Au cour de la dernière décennie ont donc été développés de nombreux systèmes actifs dans les conditions de Ziegler et Natta.[130-133]

La dimérisation de l'éthylène catalysée par des complexes de nickel a fait l'objet de nombreuses études, et plusieurs familles de ligands se sont avérées adéquates pour cette transformation.[134] Parmi elles, nous pouvons citer :

- les bidentes mixtes mono-anioniques coordinés par un atome d'oxygène, P,O et N,O
- les bidentes neutres N,N et P,P
- les bidentes neutres mixtes P,N.

Quelques exemples récents, choisis pour leur originalité et la qualité des résultats catalytiques, vont être brièvement présentés.

Un système catalytique remarquable pour l'oligomérisation de l'éthylène avec formation sélective d'α-oléfines est le procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) (Schéma 31).

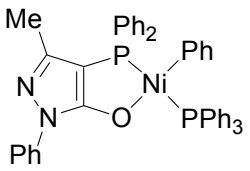


V

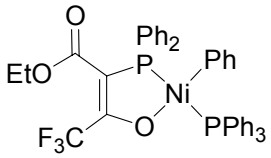
Schéma 31 : Famille de catalyseurs SHOP (**V**).

De nombreux systèmes dérivés ont été synthétisés et ont permis d'étendre la variété des produits, des oligomères aux polymères à très longues chaînes.[135] L'originalité essentielle de ce système est qu'il repose sur l'unique utilisation de nickel sans ajout de complexes d'aluminium comme co-catalyseur.

Matt et coll., en substituant la double liaison par divers groupements accepteurs, modulent la donation du phosphore et de l'oxygène, et élaborent ainsi de nouveaux complexes actifs en oligomérisation et polymérisation de l'éthylène[136, 137] (Schéma 32).



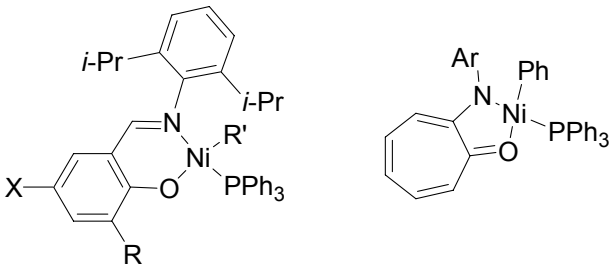
W1



W2

Schéma 32 : Catalyseurs SHOP avec substituants accepteurs, **W1** et **W2**.

Les catalyseurs de type SHOP inspirèrent également les catalyseurs mono-anioniques de type N,O **X1** et **X2**, utilisés en polymérisation[138-140] (Schéma 33).



R = H, t-Bu
R' = Ph, CH
X = I, NO_2

X1

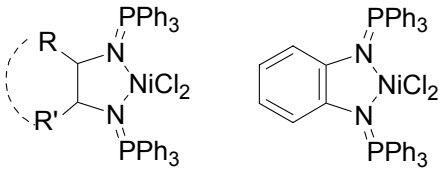
Ar = $C_6H_3(i\text{-}Pr)_2$

X2

Schéma 33 : Catalyseurs N,O **W3** et **W4** pour la polymérisation.

Les complexes de nickel(II) coordinés à des ligands bidentes neutres N,N ou P,P et activés par du méthylaluminoxane (MAO) se sont également révélés être de puissant catalyseurs pour l'oligomérisation de l'éthylène.

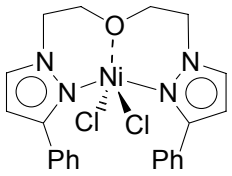
Réau, de Souza et coll. ont ainsi synthétisés des complexes de [$NiCl_2$] à base de diiminophosphorane[141] (Schéma 34). Ils ont montré que la nature des substituants R et R' et leur rigidité ont un impact profond sur la sélectivité en obtention de chaînes courtes (C_4 et C_6). Des fréquences de rotation supérieures à 100 000 h^{-1} ont pu être obtenues, mais sans sélectivité marquée pour un des 2 oligomère ni pour les α-oléfines ($P(C_2H_4)$ = 6-11 bars ; T = 30-50°C ; Al / Ni = 200).



Y1, TOF = 135 000 h^{-1}
Sélectivité C_4 : 60 %,
C_6 : 30 %, >C_6 : 10 %

Schéma 34 : Complexes de nickel(II) **Y1** à base de diiminophosphorane.

Carpentier, Casagrande et coll. ont quant à eux utilisés des complexes de nickel(II) coordinés à des ligands tridentes pyrazolyles.[142] L'activité de ces systèmes s'est avérée moindre puisque n'étant jamais au-delà de 80 000 h^{-1}, mais leur sélectivité en but-1-ène est excellente (>90 %). Le complexes **Y2** (Schéma 35) s'est révélé être le plus performant en terme d'activité / sélectivité ($P(C_2H_4)$ = 40 bars ; T = 30°C ; Al / Ni = 250).



Y2, TOF = 60 000 h^{-1}
Sélectivité C_4 : 98.8 %
αC_4 : 93.1 %

Schéma 35 : Complexes de nickel(II) **Y2** à base de pyrazolyles.

Matt et coll. initièrent l'utilisation de complexes de nickel(II) coordinés par des ligands calixarènes en dimérisation de l'éthylène[143] (Schéma 36). Les complexes correspondant ont permis l'obtention de fréquences de rotations supérieures à 1 000 000 h^{-1} avec une pour le butène supérieure à 95 % ($P(C_2H_4)$ = 20 bars ; T = 25°C ; Al / Ni = 400), mais avec une sélectivité modérée en but-1-ène à cause de l'aptitude des complexes à isomériser les oléfines formées. Matt et coll. émettent l'hypothèse que le grand angle de morsure généré par la libre rotation du fragment [$NiBr_2$] autour de l'axe P-P facilite l'étape d'élimination terminant le cycle catalytique, et contribue ainsi à la très grande activité du système.

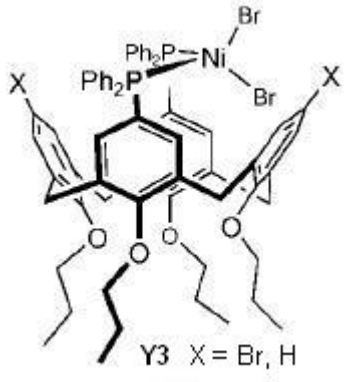
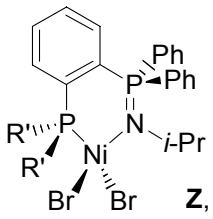


Schéma 36 : Complexes de nickel(II) **Y3** à base de calixarènes.

Les ligands bidentes mixtes P,N offrent l'avantage évident de deux modes de coordination différents, susceptibles d'élargir les propriétés électroniques du métal et pouvant susciter l'hémilabilité du ligand. Les activités des différents complexes de [$NiCl_2$] n'excèdent cependant pas des fréquences de rotation de 61 000 h^{-1} pour des sélectivités de l'ordre de 80 %.[144]

Un complexe de nickel(II) coordiné par un ligand phosphine / iminophosphorane a été synthétisé au laboratoire[145] (Schéma 37). Son utilisation en dimérisation de l'éthylène a permis d'obtenir des fréquences de rotation supérieures à 300 000 h^{-1} pour une sélectivité en butène de 97 % (Sélectivité en but-1-ène = 73 %) ($P(C_2H_4)$ = 30 bars ; T = 20°C ; Al / Ni = 300).



Z, TOF = 300 000 h^{-1}
Sélectivité C_4 : 97 %
αC_4 : 73 %

Schéma 37 : Complexe de nickel(II) **Z** à base de phosphine / iminophosphorane.

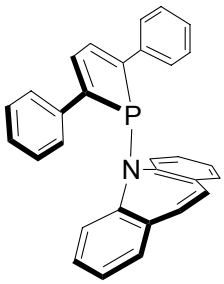
En dimérisation, comme dans les précédentes réactions décrites dans ce chapitre, les activités des complexes catalytiques sont extrêmement dépendantes des ligands les coordinant. Quelques études mécanistiques ont permis d'émettre des hypothèses sur les propriétés géométriques ou électroniques qui favorisent la réaction, mais aucune généralisation n'est aujourd'hui possible. La synthèse de ligands permettant d'atteindre conjointement de très fortes activités et sélectivités en but-1-ène reste donc toujours un challenge.

V. PRESENTATION DU SUJET

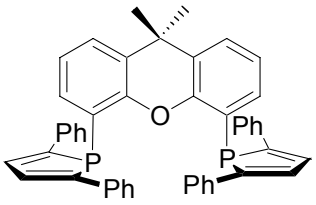
Les diverses réactions que nous venons de voir ont déjà été considérablement étudiées, et de nombreux systèmes performants ont été mis au point. Cependant, chaque système ayant ses avantages et ses inconvénients, il est impossible d'établir un classement sans tenir compte à la fois de l'activité des catalyseurs, de leur sélectivité ou encore de la dureté des conditions dans lesquelles ceux-ci sont efficaces. De plus, nous avons vu que la synthèse de nouveaux systèmes permettait d'avancer dans la compréhension des mécanismes réactionnels.

Dans cette partie, nous allons détailler la synthèse de ligands et de complexes dont la géométrie et / ou les propriétés électroniques permettent d'envisager une grande activité pour les réaction d'hydroformylation, d'allylation des amines, et de dimérisation.

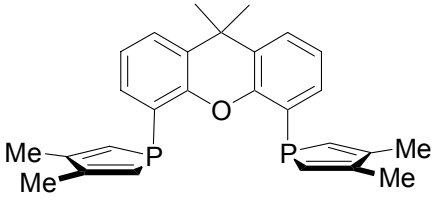
Aussi nous verrons que le ligand DPP-azaTROP est fortement accepteur et l'utiliserons en hydroformylation des oléfines (Chapitre II). Il sera également établi que le ligand DPP-Xantphos est caractérisé par un angle de morsure et un pouvoir π-accepteur susceptible de le rendre adéquate à la catalyse d'allylation des amines, et que le ligand DMP-Xantphos coordine le nickel selon un équilibre plan-carré / tétraèdre, ouvrant son angle de morsure et pouvant en faire un catalyseur actif en dimérisation de l'éthylène (Schéma 38).



DPP-azaTROP



DPP-Xantphos



DMP-Xantphos

Schéma 38 : Ligands synthétisés.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinso, *J. Chem. Soc.-Inorg. Chem. Theoretical.* **1968**, 2660.
[2] C. K. Brown, G. Wilkinso, *J. Chem. Soc.-Inorg. Chem. Theoretical.* **1970**, 2753.
[3] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinso, *J. Chem. Soc.-Inorg. Chem. Theoretical.* **1968**, 3133.
[4] J. Klosin, C. R. Landis, *Accounts Chem. Res.* **2007**, *40*, 1251.
[5] M. Sparta, K. J. Borve, V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8487.
[6] P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2409.
[7] H. W. Bohnen, B. Cornils, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 1.
[8] J. I. van der Vlugt, R. Sablong, P. Magusin, A. M. Mills, A. L. Spek, D. Vogt, *Organometallics* **2004**, *23*, 3177.
[9] D. Selent, K. D. Wiese, D. Rottger, A. Borner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 1639.
[10] M. T. Reetz, A. Gosberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2129.
[11] H. Murakami, T. Minami, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4482.
[12] I. D. Kostas, K. A. Vallianatou, J. Holz, A. Borner, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1090.
[13] J. K. Jeon, Y. K. Park, J. M. Kim, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 174.
[14] J. J. Carbo, A. Lledos, D. Vogt, C. Bo, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 1457.
[15] R. Odinets, T. Kegl, E. Sharova, O. Artyushin, E. Goryunov, G. Molchanova, K. Lyssenko, T. Mastryukova, G. V. Roschenthaler, G. Keglevich, L. Kollar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3456.
[16] J. I. van der Vlugt, J. Ackerstaff, T. W. Dijkstra, A. M. Mills, H. Kooijman, A. L. Spek, A. Meetsma, H. C. L. Abbenhuis, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 399.
[17] I. D. Kostas, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 424.
[18] I. D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 221.
[19] F. Agbossou-Niedercorn, I. Suisse, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 145.
[20] Z. Csok, G. Szalontai, G. Czira, L. Kollar, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 23.
[21] R. Ewalds, E. B. Eggeling, A. C. Hewat, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, D. Vogt, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 1496.
[22] S. C. van der Slot, J. Duran, J. Luten, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **2002**, *21*, 3873.
[23] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
[24] W. R. Moser, C. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Duwell, S. J. Weininger, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 271.
[25] P. Vanleeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 343.
[26] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299.
[27] C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.
[28] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11817.
[29] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, *19*, 872.
[30] M. Kranenburg, Y. E. M. Vanderburgt, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
[31] Z. Freixa, P. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1890.

[32] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616.
[33] J. J. Carbo, F. Maseras, C. Bo, P. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7630.
[34] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **1999**, *18*, 4765.
[35] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 336.
[36] P. C. J. Kamer, P. W. N. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Accounts Chem. Res.* **2001**, *34*, 895.
[37] J. I. van der Vlugt, M. M. P. Grutters, A. M. Mills, H. Kooijman, A. L. Spek, D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4361.
[38] J. I. van der Vlugt, J. M. Bonet, A. M. Mills, A. L. Spek, D. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4389.
[39] S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Kruger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 75.
[40] D. Selent, D. Hess, K. D. Wiese, D. Rottger, C. Kunze, A. Borner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 1696.
[41] C. B. Dieleman, P. C. L. Kamer, J. N. H. Reek, P. van Leeuwen, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3269.
[42] A. vanRooy, P. C. J. Kamer, P. vanLeeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 835.
[43] R. Paciello, L. Siggel, M. Roper, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 1920.
[44] C. Kunze, D. Selent, I. Neda, R. Schmutzler, A. Spannenberg, A. Borner, *Heteroatom Chem.* **2001**, *12*, 577.
[45] C. Kunze, D. Selent, I. Neda, M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, W. Baumann, A. Borner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 779.
[46] S. C. van der Slot, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, *19*, 2504.
[47] A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. vanLeeuwen, J. W. Elgersma, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1997**, *16*, 3027.
[48] D. Rivillo, H. Gulyas, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P. van Leeuwen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, *46*, 7247.
[49] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1997**, *36*, 1049.
[50] C. D. Frohning, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
[51] P. C. J. Kamer, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**.
[52] P. van Leeuwen, *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *212*, 61.
[53] H. Klein, R. Jackstell, K. D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 3408.
[54] B. Heil, L. Marko, *Chem. Ber.-Recl.* **1969**, *102*, 2238.
[55] A. Vanrooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34.
[56] T. Jongsma, G. Challa, P. Vanleeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 121.
[57] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 3106.
[58] B. Breit, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *143*, 143.
[59] B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1997**, 2681.
[60] B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071.
[61] B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 694.
[62] E. Fuchs, M. Keller, B. Breit, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 6930.
[63] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.

[64] C. Thoumazet, Thèse de l'Ecole Polytechnique **2006**.
[65] C. Thoumazet, H. Grutzmacher, B. Deschamps, L. Ricard, P. le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911.
[66] O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306.
[67] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, *Organometallics* **2004**, *23*, 1698.
[68] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627.
[69] F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578.
[70] F. Ozawa, M. Yoshifuji, *C. R. Chim.* **2004**, *7*, 747.
[71] J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, c79.
[72] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
[73] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
[74] S. A. Weissman, D. Zewge, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7833.
[75] J. Tsuji, T. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 613.
[76] F. Guibe, Y. Saintmleux, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3591.
[77] Y. Hayakawa, H. Kato, M. Uchiyama, H. Kajino, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2400.
[78] D. Romo, S. D. Meyer, D. D. Johnson, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7906.
[79] T. J. Matray, M. M. Greenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6931.
[80] Y. Hayakawa, S. Wakabayashi, H. Kato, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1691.
[81] M. M. Greenberg, J. L. Gilmore, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 746.
[82] J. Tsuji, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4361.
[83] T. Mandai, T. Matsumoto, M. Kawada, J. Tsuji, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 475.
[84] J. Tsuji, T. Mandai, *Synthesis* **1996**, 1.
[85] N. Ono, M. Tsuboi, S. Okamoto, T. Tanami, F. Sato, *Chem. Lett.* **1992**, 2095.
[86] W. Bannwarth, E. Kung, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4219.
[87] J. Otera, T. Yano, A. Kawabata, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2383.
[88] Y. Hayakawa, M. Uchiyama, H. Kato, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6505.
[89] H. X. Zhang, F. Guibe, G. Balavoine, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 623.
[90] F. Guibe, O. Dangles, G. Balavoine, A. Loffet, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2641.
[91] P. Lloydwilliams, A. Merzouk, F. Guibe, F. Albericio, E. Giralt, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4437.
[92] C. J. Salomon, E. G. Mata, O. A. Mascaretti, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3691.
[93] F. Guibe, A. M. Zigna, G. Balavoine, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 257.
[94] B. M. Trost, *Accounts Chem. Res.* **1980**, *13*, 385.
[95] J. Tsuji, *Organic Synthesis With Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
[96] B. M. Trost, T. R. Verhoven, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
[97] H. Kunz, C. Unverzagt, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1984**, *23*, 436.
[98] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1984**, *23*, 71.
[99] M. Ciommer, H. Kunz, *Synlett* **1991**, 593.
[100] R. Deziel, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4371.
[101] J. P. Genet, E. Blart, M. Savignac, S. Lemeune, S. Lemaireaudoire, J. M. Paris, J. M. Bernard, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 497.
[102] J. P. Genet, E. Blart, M. Savignac, S. Lemeune, S. Lemaireaudoire, J. M. Bernard, *Synlett* **1993**, 680.
[103] P. D. Jeffrey, S. W. McCombie, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 587.
[104] D. Habich, P. Naab, K. Metzger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2559.

[105] D. Gala, M. Steinman, R. S. Jaret, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4488.
[106] P. Boullanger, G. Descotes, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2599.
[107] F. Guibe, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2967.
[108] M. Honda, H. Morita, I. Nagakura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8932.
[109] T. Opatz, H. Kunz, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10185.
[110] H. Tsukamoto, T. Suzuki, Y. Kondo, *Synlett* **2003**, 1105.
[111] D. R. Vutukuri, P. Bharathi, Z. Y. Yu, K. Rajasekaran, M. H. Tran, S. Thayumanavan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1146.
[112] S. Chandrasekhar, C. R. Reddy, R. J. Rao, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3435.
[113] R. Beugelmans, S. Bourdet, A. Bigot, J. P. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4349.
[114] M. Fisher, R. C. D. Brown, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8227.
[115] T. Taniguchi, K. Ogasawara, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1998**, *37*, 1136.
[116] M. Ohkubo, S. Mochizuki, T. Sano, Y. Kawaguchi, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 773.
[117] S. Tanaka, H. Saburi, M. Kitamura, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 375.
[118] P. I. Kitov, D. R. Bundle, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2835.
[119] H. Hey, H. J. Arpe, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1973**, *12*, 928.
[120] F. Guibe, O. Dangles, G. Balavoine, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2365.
[121] P. Four, F. Guibe, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1825.
[122] D. A. Evans, J. A. Ellman, K. M. Devries, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8912.
[123] H. Tsukamoto, Y. Kondo, *Synlett* **2003**, 1061.
[124] D. Vogt, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley, Weinheim, **1996**, p. 245.
[125] K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, **1954**, *589*, 91.
[126] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1955**, *67*, 426.
[127] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1973**, *12*, 943.
[128] A. M. Aljarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, A. W. Alsadoun, *Catal. Today* **1992**, *14*, R9.
[129] Y. Chauvin, H. Olivier, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley, Weinheim, **1996**, p. 258.
[130] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, S. Mastroianni, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 1639.
[131] A. Bre, Y. Chauvin, D. Commereuc, *New. J. Chem.* **1986**, *10*, 535.
[132] D. S. McGuinness, V. C. Gibson, J. W. Steed, *Organometallics* **2004**, *23*, 6288.
[133] K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2005**, *24*, 280.
[134] W. Keim, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1990**, *29*, 235.
[135] K. A. Ostoja Starzewski, *Late Transition Metal Polymerization Catalysis, Vol. Nickel Polymerization Catalysts with Ylide Steering Ligands*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**, pp. 1.
[136] P. Kuhn, D. Semeril, C. Jeunesse, D. Matt, P. Lutz, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1477.
[137] P. Kuhn, D. Semeril, C. Jeunesse, D. Matt, M. Neuburger, A. Mota, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 5210.
[138] F. A. Hicks, M. Brookhart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3217.
[139] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science* **2000**, *288*, 1750.

[140] C. M. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, *17*, 3149.
[141] M. Sauthier, F. Leca, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmao, L. F. T. Queiroz, L. Toupet, R. Reau, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 630.
[142] N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Horner, C. M. Thomas, J. F. Carpentier, O. L. Casagrande, *Organometallics* **2006**, *25*, 1213.
[143] M. Lejeune, D. Semeril, C. Jeunesse, D. Matt, F. Peruch, P. L. Lutz, L. Ricard, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 5354.
[144] F. Speiser, P. Braunstein, W. Saussine, *Accounts Chem. Res.* **2005**, *38*, 784.
[145] A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemps, L. Vu-Do, L. Boubekeur, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2007**, 1502.

CHAPITRE II : LIGAND PHOSPHOLE / OLEFINE. APPLICATION EN CATALYSE D'HYDROFORMYLATION D'OLEFINES

I. INTRODUCTION

Alors que les ligands se coordinant par des hétéroatomes et par extension, les ligands mixtes Phosphore / Hétéroatome ont été largement exploités en catalyse homogène, l'utilisation d'oléfines demeure beaucoup plus rare. En effet, bien que les complexes présentant des ligands de type η^2-oléfine soient omniprésents en chimie organométallique,[1] le ligand oléfine est en général dissocié ou subit des transformations chimiques lors de procédés catalytiques. L'utilisation d'oléfines comme ligand « spectateur » *ie* qui reste accroché au métal pendant le cycle catalytique et modifie donc les propriétés catalytiques du métal, est très peu exploitée.[2]

Si les η^2-oléfines (éthylène, cyclooctène, cyclooctadiène, cymène) se dissocient facilement du métal et, lui laissant un site vacant, constituent de formidables ligands pour les précurseurs catalytiques, certains dienes pouvant se coordiner sous forme de chélates donnent des complexes beaucoup plus stables. Des études se sont donc focalisées sur la synthèse de dienes chiraux pour des application en catalyse homogène asymétrique. Hayashi et coll.[3] décrivent ainsi l'utilisation de ligands [2.2.1]bicycloheptadienes **A** dans des réactions d'additions d'acides boroniques sur des cétones α,β-insaturées catalysées par le rhodium, puis Carreira et coll.[4] celle de ligands [2.2.2]bicyclooctadienes **B** pour la résolution cinétique de carbonates allyliques catalysée par l'iridium. Hayashi décrit également l'utilisation de [2.2.2]bicyclooctadienes **C** comme ligand du rhodium pour des réaction d'arylation d'imines par des boroxines (Schéma 1).[3]

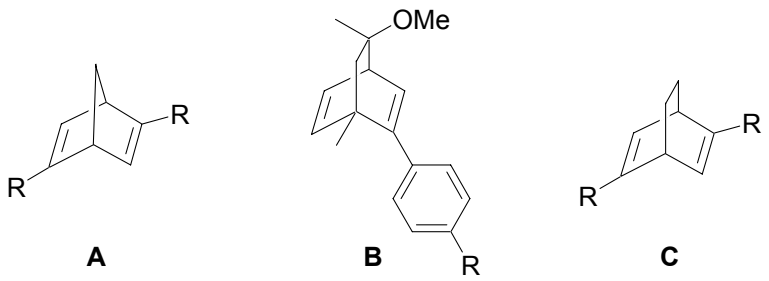
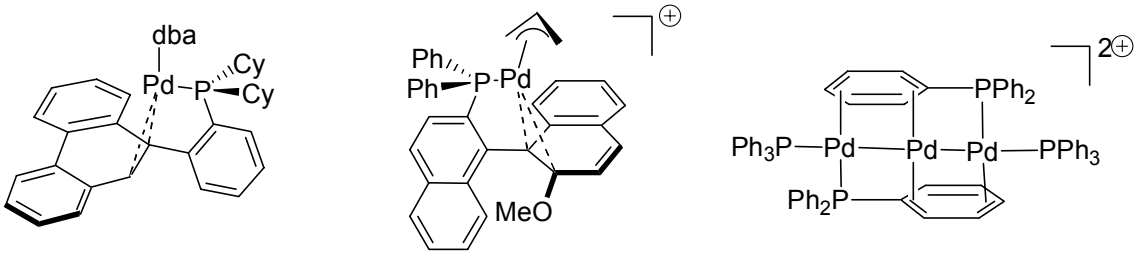


Schéma 1 : Ligands [2.2.1]bicycloheptadiène **A** et [2.2.2]bicyclooctadienes **B** et **C**.

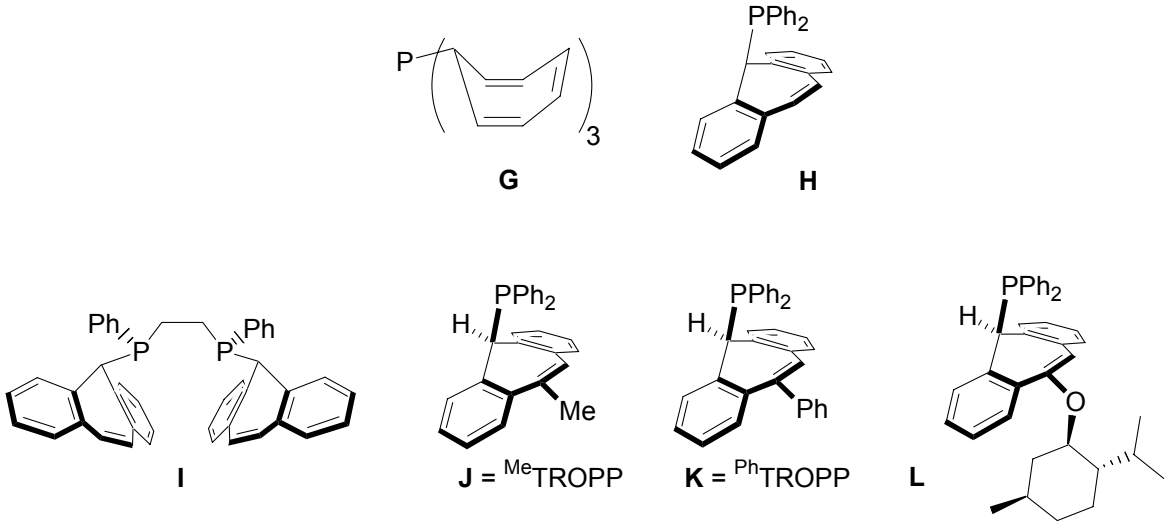
L'association d'un phosphore et d'une oléfine est encore plus rarement rencontrée en catalyse homogène. L'isolement de certains complexes de palladium incorporant des ligands phosphines supposés monodentes a permis de montrer un mode de coordination inattendu de ces ligands, se coordinant de façon bidente par le phosphore et une double liaison du système aromatique (Schéma 2). Le complexe **D**[5] a été utilisé dans le couplage de Suzuki de substrats encombrés et le complexe **E**[6-9] dans des réactions d'alkylation allylique. Sharp et coll.[10] ont également isolé un complexe triphénylphosphine de palladium **F** où la triphénylphosphine se coordine de façon inattendue à trois atomes de palladium.



D **E** **F**

Schéma 2 : Complexes présentant des ligands Phosphore-Oléfine.

Des ligands mixtes phosphore / oléfine ont également été synthétisés et leur chimie de coordination étudiée. Wrackmeyer et coll.[11-13] ont par exemple proposé un ligand tris(tropylidenyl)phosphine **G** dont ils ont étudié la coordination sur des métaux du groupe 10 essentiellement. L'équipe de Grützmacher a quant à elle reporté la synthèse de ligands dibenzotropylidène (TROP) / phosphine en version bidente **H**,[14] tétradente **I**,[15] bidente chirale **J**,[16] **K**,[17] ou encore **L**,[18] (Schéma 3) et a étudié les propriétés des complexes du groupe 9 résultants.[19-24]



G **H** **I** **J** = ^{Me}TROPP **K** = ^{Ph}TROPP **L**

Schéma 3 : Ligands tropylidènes TROP / phosphine.

Les ligands **H** et **J** se sont par exemple révélés capables de stabiliser des complexes de rhodium ou d'iridium de bas degrés d'oxydation (0 et -I) (Schéma 4),[16, 19-21]propriété caractéristique de ligands très accepteurs puisque seuls quelques ligands comme le monoxyde de carbone ou la trifluorophosphine le peuvent ($[Rh(CO)_4]^-$[1, 25] et $[Rh(PF_3)4]^-$[26] ont en effet été isolés et décrits). Un exemple de rhodium(-I) a entre autre été stabilisé au laboratoire par des bis-phosphinines.[27]

$$[M(tropp)_2]+ \xrightarrow{Na\ /\ THF} [M(tropp)_2]^\circ \xrightarrow{Na\ /\ THF} [M(tropp)_2]-$$

Schéma 4 : Synthèse de complexes de M(0) et M(-I) (M = Rh, Ir).

Ils ont également été utilisés avec succès comme ligands de métaux du groupe 9 (Rh, Ir) dans des réactions de cyclocarbonylation[28] ou d'addition 1,4 d'acides arylboroniques sur des cétones α,β-insaturées.[17] Inspirés par les récentes conclusions de Hayashi et Carreira proclamant que « *yes, olefins can be used as steering ligands in catalysis, even for catalyzed hydrogenations* »,[3, 4] Grützmacher et coll. ont exploité les propriétés de ces ligands en hydrogénation d'imines[18] ou d'alcènes,[17] catalysée par l'iridium.

II. SYNTHESE DE LIGANDS MIXTES PHOSPHOLE / OLEFINE

II.1. Dibenzophosphole / Dibenzotropylidène (DBP-TROP)

II.1.a. Synthèse du ligand

Inspirée par l'intérêt des propriétés des ligands TROP développés par Grützmacher en catalyse homogène, une étude visant à synthétiser le premier phosphole-TROP a été menée en 2004 dans notre laboratoire. Aussi le ligand dibenzophosphole / dibenzotropylidène (DBP-TROP) **M** a pu être synthétisé selon la procédure employée initialement par Grützmacher et coll.[14] pour la synthèse de **H**, à savoir par réaction entre DBP-H et TROP-Cl (Schéma 5).[29]

Ce ligand bidente présente deux fonctionnalités très différentes puisqu'il est susceptible de se coordiner à la fois par un phosphore σ-donneur et une oléfine π-acceptrice. Ces propriétés électroniques très différentes font de ce ligand un système « push-pull » intéressant pour des applications en catalyse homogène.

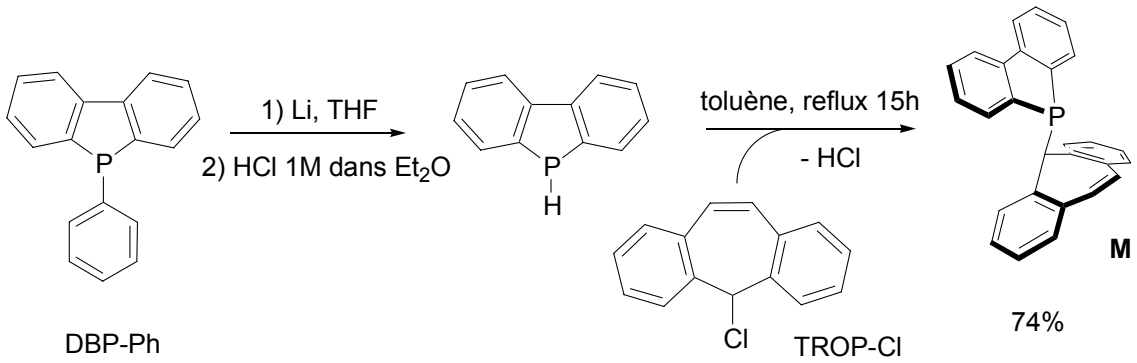


Schéma 5 : Synthèse du ligand DBP-TROP **M**.

II.1.b. Coordination aux métaux d^{10}

Additionné sur le précurseur [$PdCl_2$(COD)], **M** a confirmé son mode de coordination bidente par le phosphore et l'oléfine en formant le complexe [$PdCl_2$(**M**)] **N** (Figure 1).

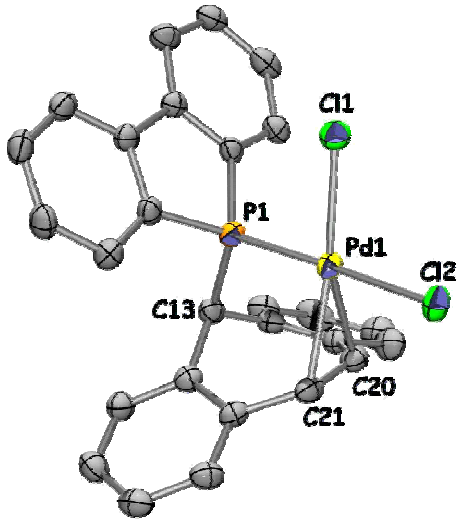


Figure 1 : Structure RX du complexe [$PdCl_2$**M**] **N**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd1-P1, 2.225(1) ; Pd1-C20, 2.211(3) ; Pd1-C21, 2.225(3) ; Pd1-Cl1, 2.312(1) ; Pd1-Cl2, 2.381(1) ; C20-C21, 1.395(4) ; P1-C13, 1.863(3) ; P1-Pd1-C21, 90.5(1) ; C21-Pd1-C20, 36.7(1) ; P1-Pd1-Cl1, 87.1(1).

Additionné sur un demi équivalent de [Ni(COD)$_2$], le ligand **M** a permis de former le complexe homoleptique de nickel(0) à 18 électrons [Ni(**M**)$_2$] **O**. Cette capacité à stabiliser des complexes de nickel(0) confirme le caractère π-accepteur de **M**, déjà constaté par Grützmacher et coll. pour les premiers ligands TROP formés.[29]

II.1.c. Couplage de Suzuki-Miyaura

Les propriétés catalytiques du complexe [$PdCl_2$(**M**)] **N** pour le couplage de Suzuki-Miyaura ont été testées (Schéma 6). Il s'est ainsi révélé extrêmement efficace, et des fréquences de rotation de 95 000 h^{-1} pour le bromobenzène et 60 000 h^{-1} pour le bromotoluène lui permette de se classer parmi les meilleurs catalyseurs de cette réaction.

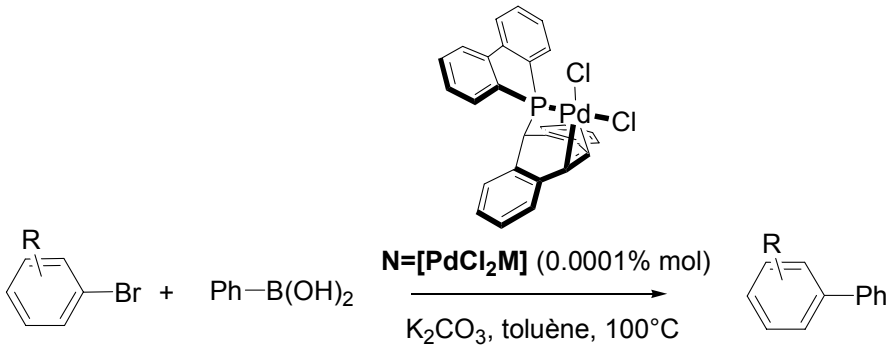


Schéma 6 : Couplage de Suzuki des bromoarènes catalysé par le complexe [$PdCl_2$(**M**)] **N**.

II.2. Diphénylphosphole / Dibenzotropylidène (DPP-TROP)

Motivé par la synthèse d'un ligand qui exploiterait conjointement les propriétés π-acceptrices des motifs TROP et diphénylphosphole (voir Introduction générale **I.2.b.**), nous avons voulu synthétiser le ligand diphénylphosphole / dibenzotropylidène **1**.

Comme nous l'avons vu précédemment, la synthèse des ligands diphénylphosphine / dibenzotropylidène ou dibenzophosphole / dibenzotropylidène repose sur la réaction de Ph_2PH[14] ou DBP-H[29] avec TROP-Cl (Schéma 5). Cette méthode de synthèse ne peut être étendue à l'incorporation du cycle diphénylphosphole à cause de la possibilité de migration sigmatropique (1,5) des groupements portés par le phosphore d'un motif phosphole, qui est particulièrement facile dans le cas du proton (voir Introduction générale **II.1.**).

L'attaque nucléophile de l'anion 2,5-diphénylphospholure sur le TROP-Cl a donc été envisagée. Le phospholyle lithium est formé à partir du dimère de diphénylphosphole dans le THF en présence de lithium (Schéma 7).

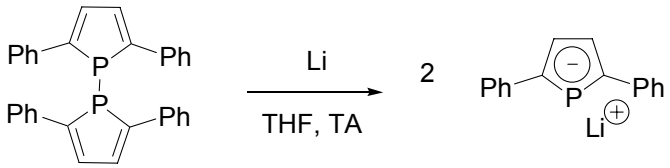


Schéma 7 : Formation de l'anion 2,5-diphénylphospholure.

Après avoir retiré l'excès de lithium, une solution de TROP-Cl dans du THF a été ajoutée goutte à goutte à -78°C (Schéma 8). Le spectre RMN ^{31}P témoigne de la formation de trois produits, le ligand **1** attendu à -6.3 ppm (environ 40 % par intégration du signal RMN ^{31}P) et deux autres produits phosphorés à 6.0 (environ 30 %) et 7.7 ppm (environ 30 %). Aucun changement n'est observé lorsque l'ordre d'addition ou la température sont changés. Néanmoins, le produit de couplage désiré a pu être séparé par filtration dans l'hexanes. Les produits secondaires correspondant aux deux signaux RMN ^{31}P non attribués n'ont malheureusement pas pu être isolés ni identifiés.

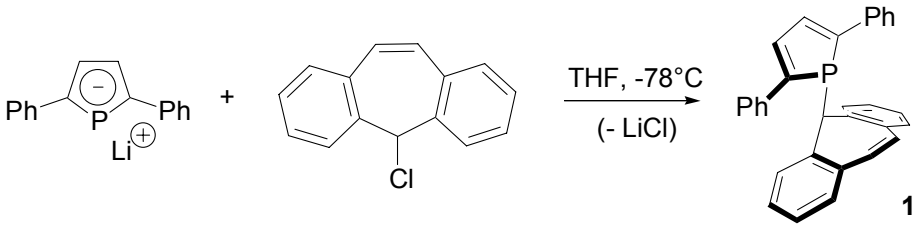


Schéma 8 : Synthèse du ligand DPP-TROP **1**.

Le solide jaune ainsi obtenu par précipitation dans un mélange d'hexanes s'est avéré soluble dans les solvants halogénés et le THF, et son spectre RMN ^{1}H a révélé la présence d'une grande proportion d'un produit non phosphoré, résultant du couplage réducteur du TROP-Cl sur lui même. La formation du ligand désiré a cependant pu être confirmée par l'obtention de la structure cristallographique du complexe [$PdCl_2$(**1**)] **2** (Figure 2, gauche) formé par réaction du solide non purifié avec [$PdCl_2$(COD)]. La diffusion d'hexanes dans la solution impure du complexe **2** dans le dichlorométhane a également permis d'obtenir des cristaux du dimère de TROP résultant du couplage de deux molécules de TROP-Cl (Figure 2, droite).

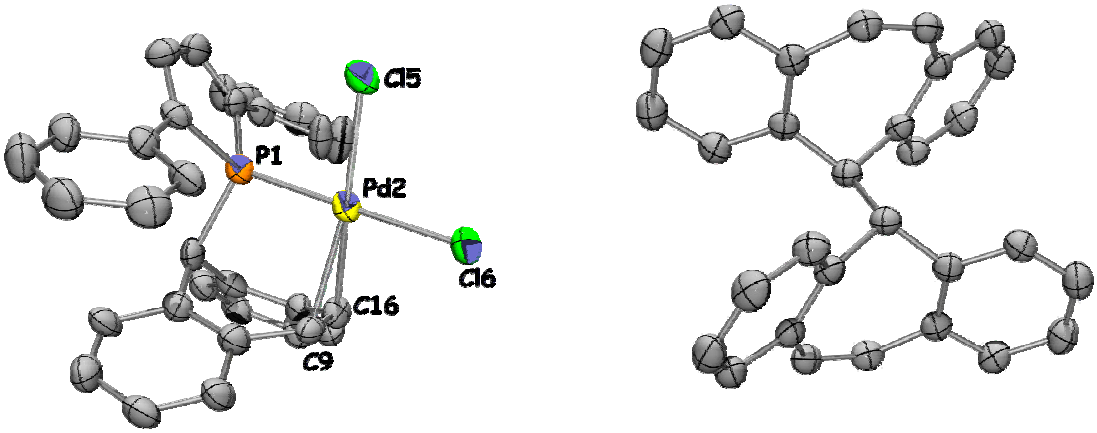


Figure 2 : Structure RX du complexe **2** (à gauche) et du dimère de TROP (à droite). Distances (Å) et angles (°) significatifs pour **2**: Pd2-P1, 2.239(3) ; Pd2-C9, 2.241(3) ; Pd2-C16, 2.230(2) ; Pd2-Cl5, 2.302(3) ; Pd2-Cl6, 2.365(3) ; C9-Pd1-C16, 35.2(4) ; P1-Pd2-C9, 92.0(3).

Bien que la purification du ligand **1** soit possible par chromatographie, il apparaît que cette voie de synthèse, conduisant au ligand avec un rendement brut d'environ 30 % (intégrations en RMN ^{1}H), ne peut s'affranchir de la formation d'un produit résultant du couplage réducteur du TROP-Cl sur lui-même. La découverte d'un ligand alternatif comportant une liaison PN et conservant les propriétés π-acceptrices des motifs TROP et diphénylphosphole nous a incité a abandonné la synthèse de ce ligand.

II.3. Diphénylphosphole / Dibenzo-azatropylidène (DPP-AzaTROP)

II.3.a. Synthèse

La nucléophilie de l'azote de la 10,11-dihydro-5H-dibenzo[b,f]azepine nous a permis de changer de technique de synthèse afin d'éviter le couplage réducteur de deux fragments TROP, et ainsi d'obtenir en un seul pot le ligand **3** désiré. Ce dernier a en effet pu être synthétisé à partir du dimère de diphénylphosphole.

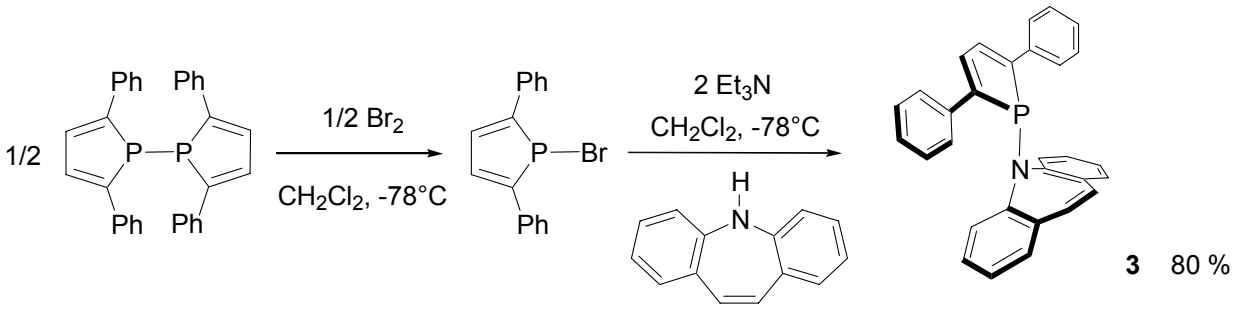


Schéma 9 : Synthèse en un pot du ligand DPP-azaTROP **3**.

Une première étape de clivage de la liaison P-P du dimère de diphénylphosphole par un équivalent de dibrome à -78°C dans le dichlorométhane a permis de conduire au bromophosphole correspondant. L'addition d'un équivalent de 10,11-dihydro-5H-dibenzo[b,f]azepine à -78°C sur cet intermédiaire non isolé en présence de deux équivalents de triéthylamine, a alors conduit au DPP-azaTROP **3** (Schéma 9). Ce dernier fut isolé avec un rendement de 80 % sous forme d'un solide jaune stable à l'air. Il a été complètement caractérisé par RMN (^{31}P, ^{1}H, ^{13}C) et analyse élémentaire. Il se caractérise par un singulet à 62.9 ppm en RMN ^{31}P, et 4 protons aromatiques particulièrement blindés : les deux protons éthyléniques du fragment azaTROP caractérisés par un singulet à 6.04 ppm, et les deux protons en position β du phosphole caractérisés par un doublet à 6.44 ppm ($^{3}J_{HP}$ = 10.2 Hz). Une diffusion d'hexanes dans une solution de **3** dans le chloroforme a permis d'en obtenir des cristaux. Le ligand **3** a ainsi été caractérisé par diffraction des rayons X.

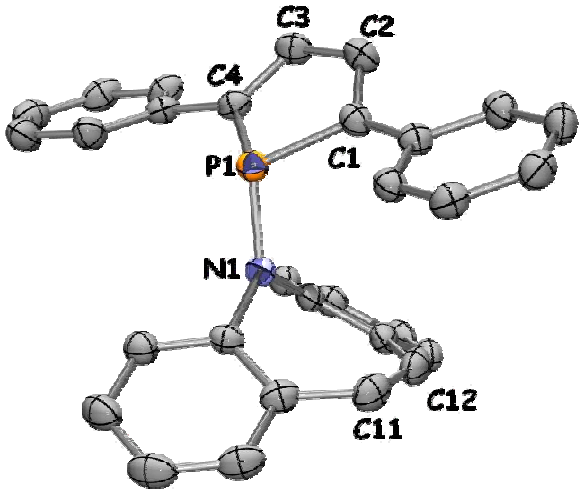


Figure 3 : Structure RX du ligand DPP-azaTROP **3.** Distances (Å) et angles (°) significatifs : P1–N1, 1.697(1) ; P1–C1, 1.825(1) ; P1–C4, 1.817(1) ; C1–C2, 1.354(2) ; C2–C3, 1.447(2) ; C3–C4, 1.350(2) ; C(11)-C(12), 1.339(2) ; N1–P1–C1, 108.6(1) ; N1–P1–C4, 107.6(1) ; C1–P1–C4, 91.1(1) ; P1–C1–C2, 108.5(1) ; C1–C2–C3, 115.1(1) ; C2–C3–C4, 115.3(1) ; C3–C4–P1, 108.8(1).

La structure cristallographique du ligand **3** est présentée Figure 3, les paramètres les plus significatifs étant listés dans la légende correspondante. De la même manière que les précédentes molécules synthétisées comportant le motif TROP (ligands **H** et **M**), le ligand **3** adopte une géométrie concave faisant apparaître une cavité qui devrait lui permettre une coordination en mode bidente.

Ce nouveau ligand a été synthétisé de façon simple et en une seule étape. Il propose deux sites de coordination très différents, mais tous deux caractérisés par leur pouvoir π-accepteur. Nous avons alors voulu quantifier ce double caractère accepteur.

II.3.b. Evaluation du caractère π-accepteur du ligand DPP-AzaTROP

II.3.b.1. Influence de la liaison P-N

Un nouveau ligand comportant une liaison P-N ayant été synthétisé, il est intéressant d'essayer d'évaluer son caractère π-accepteur, et de le comparer aux précédents ligands phosphole-TROP synthétisés.

Une première analyse orbitalaire peut nous permettre d'étudier l'influence de la présence de l'azote. Ce dernier étant plus électronégatif que le carbone (3.04 *vs* 2.55 sur l'échelle de Pauling), son orbitale 2p engagée dans l'orbitale moléculaire σ_{PN} va être plus basse en énergie que son analogue carbonée (Schéma 10).

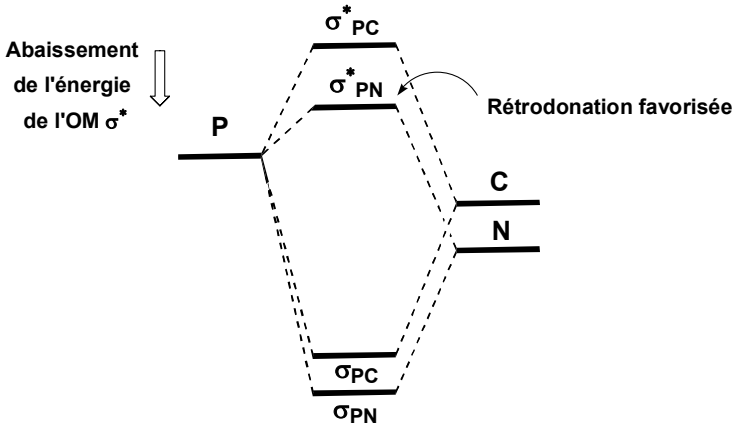
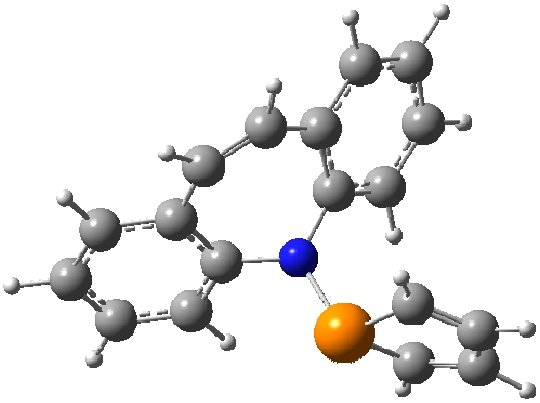
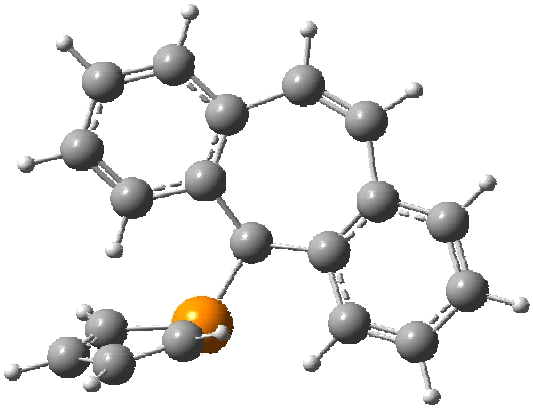
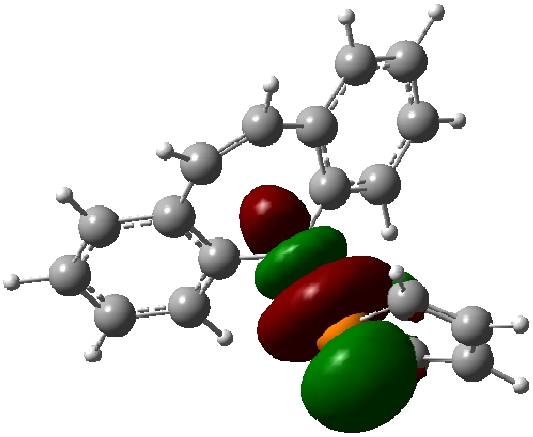
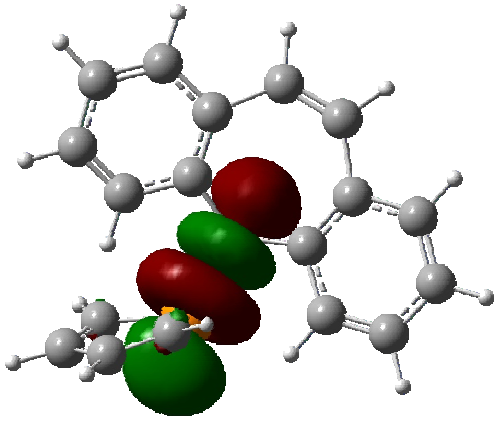


Schéma 10 : Diagramme orbitalaire simplifié de σ_{PN} et σ_{PC}.

L'éloignement de cette orbitales 2p de l'azote par rapport à la 3p du phosphore va engendrer l'abaissement de l'orbitale moléculaire σ^*_{PN} (par rapport à σ^*_{PC}), qui va ainsi se rapprocher énergétiquement du phosphore. σ^*_{PN} sera donc, comparativement à σ^*_{PC}, plus développée sur le phosphore, et étant plus basse en énergie, le pouvoir accepteur du ligand résultant en sera d'autant plus marqué.

Afin d'illustrer cette analyse orbitalaire, un simple calcul de population a été conduit pour le phosphole-azaTROP **I** et pour le phosphole-TROP **II**, modèles respectifs du ligand **3** et du ligand **1**, avec le programme gaussian 03[30] et la fonctionnelle B3PW91,[31, 32] les atomes étant décrit dans la base 6-31G*.[33-35] Pour cela, et afin de rendre compte le plus simplement possible de l'influence de la présence de l'azote, le motif phosphole non substitué a été choisi.

Tableau 1 : Géométries optimisées des ligands phosphole-azaTROP **I** et phosphole-TROP **II**, et représentation de leur orbitale, respectivement σ^*_{PN} et σ^*_{PC}.

Entrée	Phosphole-azaTROP I	Phosphole-TROP II
1		
2		

Les géométries optimisées des ligands **I** et **II** sont représentées sur le Tableau 1, ligne 1. La similitude des distances entre les géométries calculées et les structures rapportées précédemment étant tout à fait excellente, les calculs d'optimisation de géométrie sont considérés fiables et exploitables. Les orbitales σ^*_{PC} et σ^*_{PN} ont été représentées sur la deuxième ligne du Tableau 1. Il apparaît sur la représentation de l'OM du phosphole-azaTROP **I**, que l'orbitale se développe majoritairement sur le phosphore, alors que la répartition est plus équilibrée sur l'OM σ^*_{PC} du phosphole-TROP **II**, suggérant bien que l'atome d'azote permet à l'orbitale moléculaire σ^* de s'abaisser en énergie et ainsi de se rapprocher de l'orbitale atomique 3p du phosphore, phénomène moins marqué lorsque celui-ci est lié à un atome de carbone. Ceci fait du ligand DPP-azaTROP un ligand avec un caractère π-accepteur plus marqué que le DPP-TROP.

II.3.b.2. Influence du motif de substitution du phosphole par comparaison des trois complexes N, 2 et 4

Ayant préalablement cristallisé les complexes [$PdCl_2$(**M**)] **N** et [$PdCl_2$(**1**)] **2**, comportant respectivement les ligands DBP-TROP **M** et DPP-TROP **1**, il était intéressant, afin d'établir une comparaison entre les différents ligands, d'obtenir la structure du complexe [$PdCl_2$(**3**)] permettant de constater sa similarité ou au contraire sa différence avec les complexes **N** et **2**.

A une solution de **3** dans le dichlorométhane fut donc ajouté un équivalent de [$PdCl_2$(COD)]. La formation quantitative du complexe [$PdCl_2$(**3**)] **4** a été vérifiée par RMN ^{31}P (singulet à 135.3 ppm, Schéma 11).

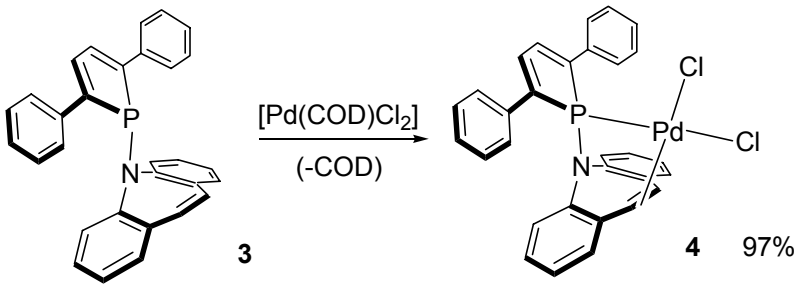


Schéma 11 : Synthèse du complexe [$PdCl_2$(**3**)] **4**.

Le complexe a été isolé sous la forme d'une poudre jaune et avec un rendement de 97 %. Il a été caractérisé par RMN ^{31}P et ^{1}H. Une diffusion d'hexanes dans une solution de **4** dans le dichlorométhane nous a permis d'en obtenir des cristaux, et de déterminer ainsi sa structure cristallographique (Figure 4).

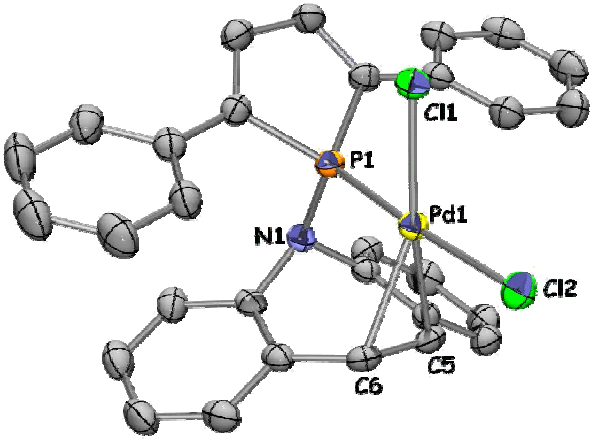
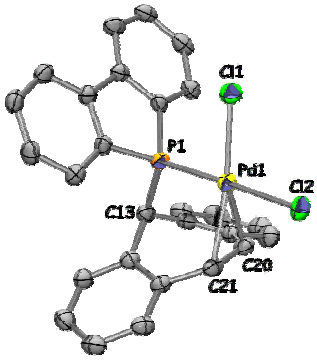
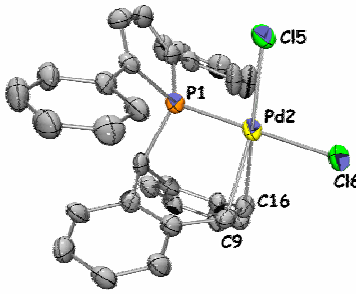
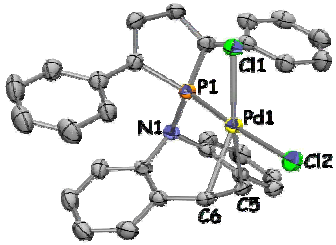


Figure 4 : Structure RX du complexe [$PdCl_2$(**3**)] **4**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd1-P1, 2.201(1) ; Pd1-C6, 2.235(3) ; Pd1-C5, 2.234(3) ; Pd1-Cl1, 2.307(1) ; Pd1-Cl2, 2.358(1) ; C5-C6, 1.377(4) ; P1-Pd1-C5, 92.2(1).

Le palladium, de configuration électronique d^8, a un environnement plan carré, et la distance Pd-Cl *trans* du phosphore est plus longue que celle en *trans* de l'oléfine, confirmant le caractère σ-donneur du phosphore plus marqué que celui de l'oléfine (π-acceptrice).

Est-il possible à présent de quantifier ce pouvoir π-accepteur par rapport aux ligands DBP-TROP **M** et DPP-TROP **1**, afin de voir si le palladium « ressent » une différence électronique entre les trois chélates ? Commençons par comparer les trois structures de $[PdCl_2(\mathbf{L})]$ (Tableau 2).

Tableau 2 : Comparaison des trois structures $[Pd(\mathbf{L})Cl_2]$ (**L** = **N**, **2**, **4**).

Complexes	**N**	**2**	**4**
Ligands	L = DBP-TROP **M**	L = DPP-TROP **1**	L = DPP-azaTROP **3**
Structures			
Pd-Cl (Å) (trans P)	2.381(1) = 2.378-2.384	2.365(3) = 2.356-2.374	2.357(1) = 2.354-2.360

Le pouvoir σ-donneur du phosphore peut être mesuré à l'influence *trans* exercée sur la longueur de la liaison Pd-Cl. Plus celle-ci est grande, plus le phosphore peut être considéré comme σ-donneur. En première approximation, nous pouvons considérer inversement que moins cette liaison est longue, plus le phosphore est accepteur. Ce raisonnement n'est plus ici basé sur les recouvrements orbitalaires (comme l'influence *trans*), mais sur le niveau d'énergie de l'orbitale $\sigma^*_{Pd\text{-}Cl}$. Les ligands accepteurs ayant tendance à abaisser l'ensemble du diagramme orbitalaire du métal, cette dernière va être stabilisée donc la liaison Pd-Cl va s'affaiblir.

Il apparaît donc que le ligand **1** semble être plus accepteur que **M**, la seule différence entre ces deux complexes étant le schéma de substitution du phosphore. Ce résultat, qui apparaît au vu des incertitudes sur les longueurs de liaison, comme une simple tendance, confirme ce que nous avons vu dans l'introduction générale (**I.2.b.**), à savoir que le motif diphénylphosphole est plus accepteur que le dibenzophosphole qui est lui-même très proche électroniquement du fragment diphénylphosphine. Malheureusement, en raison de l'incertitude importante sur les longueurs de liaison du complexe **2**, la comparaison des complexes **2** et **4** qui ne diffèrent que par la présence de l'azote ne permet pas de conclure sur un éventuel effet lui étant attribuable. Cependant, la comparaison des longueurs de liaison

Pd-Cl des complexes **N** et **4** montre un raccourcissement assez net, traduisant que le ligand **3**, de part l'effet conjoint de l'azote et du schéma de substitution du phosphole, est plus accepteur que le ligand **N**.

Le nouveau ligand **3** obtenu semble donc marqué par un caractère π-accepteur plus important que ces deux analogues, et c'est en tant que tel que nous l'utiliserons, une fois coordinée à un métal adéquate, en catalyse homogène.

III. CHIMIE DE COORDINATION DE DPP-AZATROP AU RHODIUM

Trois différents précurseurs de rhodium ont été testés pour la synthèse de complexes du ligand **3**. $[Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(C_2H_4)_4]$, $[Rh(COD)_2][BF_4]$ et le dimère $[Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(COD)_2]$. L'addition de deux équivalents de **3** sur ce dernier dimère n'a pas permis la synthèse quantitative d'un complexe, mais a formé un mélange de produits complexe comme l'ont indiqués les divers signaux visibles sur le spectre RMN ^{31}P du mélange (3 types de signaux différents). L'examen des figures de couplages du produit majoritaire nous a cependant permis d'en déduire la structure. Le spectre RMN ^{31}P de cette espèce est en effet un système ABX classique avec 2 doublets de doublets δ = 81.8 et 143.9 ppm, caractérisés par deux constantes de couplage au rhodium du même ordre de grandeur ($^1J_{P\text{-}Rh}$ = 158.0 Hz et 110 Hz) et un couplage entre les deux phosphores de plus grande valeur ($^2J_{PP}$ = 401.0 Hz), suggérant ainsi que ceux-ci sont coordinés au métal en *trans*. Il est donc aisé d'imaginer que ce produit correspond à un complexe de rhodium coordiné à deux molécules **3**, l'une sous forme de chélate, l'autre en monodente, le quatrième site de coordination étant occupé par l'atome de chlore (Schéma 12). Il n'a malheureusement pas été possible d'isoler ce complexe du mélange réactionnel.

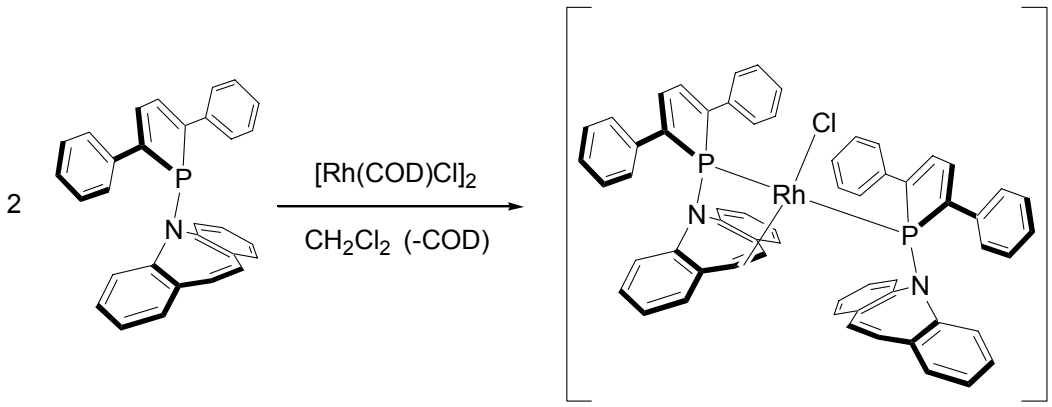


Schéma 12 : Réaction du ligand DPP-azaTROP **3** sur $[Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(COD)_2]$.

Un système ABX similaire a été observé après réaction du ligand **3** sur un demi équivalent de $[Rh(\eta^2\text{-}C_2H_4)_2Cl]_2$ dans le dichlorométhane à reflux. Dans ce cas cependant, un nouveau produit majoritaire sous forme de doublet à 157.9 ppm en RMN ^{31}P est apparu après quelques minutes d'agitation. Après 1 h, ce complexe **5** a pu être cristallisé par addition lente d'hexanes sur le mélange réactionnel. Il a été isolé avec un rendement de 65 % sous la forme d'une poudre rouge-orange stable à l'air (Schéma 13). Le complexe **5** a été complètement caractérisé par RMN (^{31}P, ^{1}H, et ^{13}C) et analyse élémentaire.

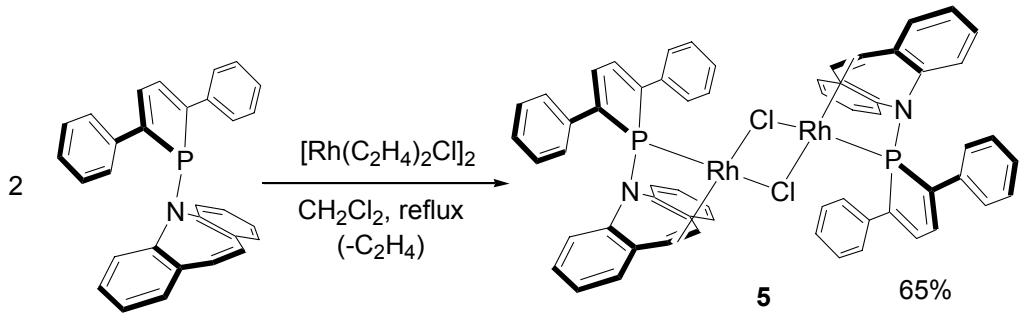


Schéma 13 : Synthèse du complexe $[Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(\mathbf{3})_2]$ **5**.

Ces données spectrales nous ont permis de proposer une structure pour **5**, qui a été confirmée par sa structure cristallographique. Une diffusions d'hexanes dans une solution de **5** dans le dichlorométhane à 4°C nous a en effet permis d'en obtenir des cristaux, et ainsi de l'étudier par diffraction des rayons X.

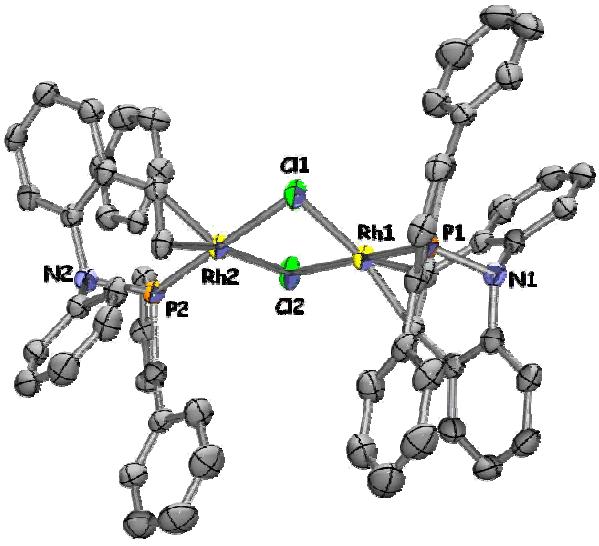


Figure 5 : Structure RX du complexe $[Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(\mathbf{3})_2]$ **5**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Rh(1)-P(1), 2.145(1) ; Rh(1)-Cl(1), 2.380(1) ; Rh(1)-Cl(2), 2.478(1) ; Rh(2)-P(2), 2.155(1) ; Rh(2)-Cl(2), 2.385(1) ; Rh(2)-Cl(1), 2.464(1) ; P(1)-N(1), 1.726(3) ; P(2)-N(2), 1.724(3) ; P(1)-Rh(1)-Cl(1), 91.5(1) ; P(1)-Rh(1)-Cl(2), 176.8(1) ; Cl(1)-Rh(1)-Cl(2), 86.5(1) ; P(2)-Rh(2)-Cl(2), 93.7(1) ; P(2)-Rh(2)-Cl(1), 179.2(1) ; Rh(1)-Cl(1)-Rh(2), 89.4(1) ; Rh(2)-Cl(2)-Rh(1), 88.9(1).

Il apparaît que le complexe **5** se caractérise par la présence de deux atomes de rhodium(I) d^8 adoptant logiquement une géométrie plan carrée et reliés par deux atomes de chlore pontant (Figure 5).

L'addition d'un équivalent de ligand **3** sur une solution de $[Rh(COD)_2][BF_4]$ dans le dichlorométhane a conduit à l'obtention de deux doublets à δ = 141.3 ppm ($^1J_{PRh}$ = 149.4 Hz) et 138.9 ppm ($^1J_{PRh}$ = 165.2 Hz), respectivement dans les proportions 2/3 et 1/3. Après évaporation du solvant, le spectre RMN ^1H du mélange brut a révélé la présence du précurseur $[Rh(COD)_2][BF_4]$, de COD libre, mais l'absence de ligand **3** libre (le signal correspondant aux protons éthyléniques « libres » du motif aza-TROP ayant de plus disparu). Etant donné la forte labilité du ligand COD, nous avons naturellement pensé à la formation simultanée des deux produits monosubstitué **6** et disubstitué **7** (Schéma 14).

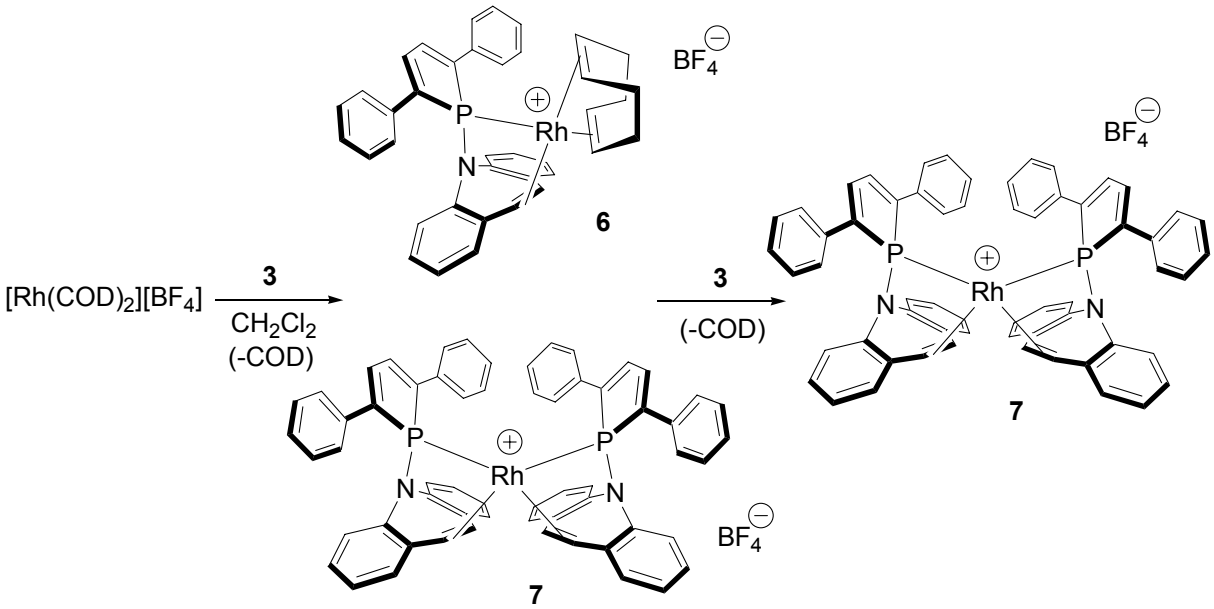


Schéma 14 : Synthèse du mélange des produits monosubstitué $[Rh(COD)(\mathbf{3})][BF_4]$ **6** et disubstitué $[Rh(\mathbf{3})_2][BF_4]$ **7**.

Cette hypothèse a été confirmée par l'ajout d'un deuxième équivalent de ligand **3** qui a conduit à la formation exclusive en RMN ^{31}P du doublet à 138.9 ppm ($^1J_{PRh}$ = 165.2 Hz) correspondant donc au signal du complexe disubstitué **7**. La diffusion d'hexanes dans une solution de mélange de **6** et **7** dans le dichlorométhane nous a permis d'obtenir des cristaux, chaque maille élémentaire contenant une molécule du complexe **6** et une molécule du complexe **7**. La structure du complexe **7** est présentée Figure 6. Une géométrie plan carrée caractérise la structure du complexe **7**, et une coordination *cis* des deux molécules de ligands.

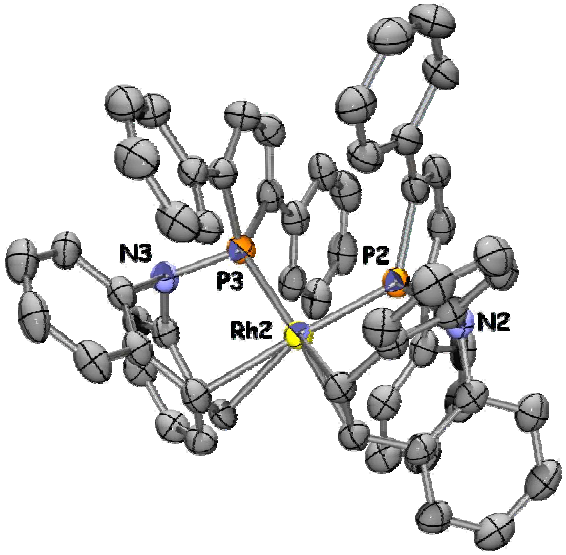


Figure 6 : Structure RX du complexe [Rh(**3**)$_2$][BF$_4$] **7**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Rh(2)-P(2), 2.236(1) ; Rh(2)-P(3), 2.237(1) ; P(2)-N(2), 1.726(3) ; P(3)-N(3), 1.726(3) ; P(2)-Rh(2)-P(3), 95.0(1).

Soucieux d'exploiter les propriétés électroniques de complexes de [Rh^I(**3**)] en catalyse, il était du plus grand intérêt de pouvoir synthétiser quantitativement le complexe monosubstitué **6**, la présence résiduelle d'un ligand COD labile sur le rhodium étant susceptible de générer facilement des sites de coordination pour divers substrats, comme par exemple des oléfines. Par chance, il n'a pas été besoin de purifier le mélange précédent.

L'addition lente et à froid (0°C) d'une solution de ligand **3** diluée dans le dichlorométhane sur une solution concentrée de [Rh(COD)$_2$][BF$_4$] dans le dichlorométhane a en effet permis d'obtenir quantitativement le complexe **6**, le spectre RMN ^{31}P confirmant l'absence de toute trace de **7** (Schéma 15). Le complexe **6** a été isolé sous la forme d'une poudre orange stable à l'air et a été complètement caractérisé par RMN ^{31}P, ^{1}H et ^{13}C, ainsi que par analyse élémentaire.

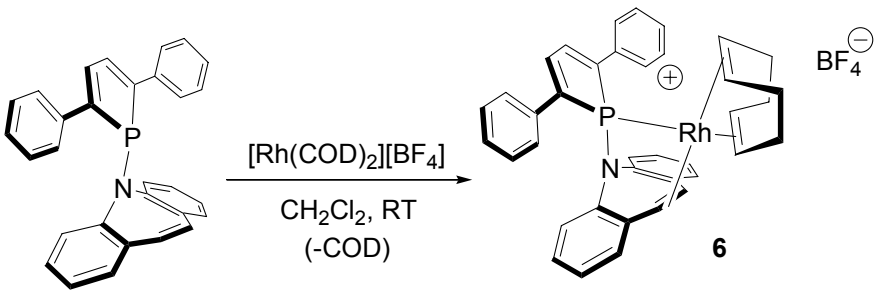


Schéma 15 : Synthèse du complexe [Rh(COD)(**3**)][BF$_4$] **6**.

La coordination de l'atome de phosphore est bien sûr mise en évidence par la disparition du singulet à 62.9 ppm (**3**) et l'apparition simultanée d'un doublet à 141.3 ppm ($^1J_{PRh}$ = 149.4 Hz) observée en RMN ^{31}P. Les spectres ^{1}H et ^{13}C témoignent quant à eux de la coordination de la fonction oléfine. Les protons vinyliques caractérisés par un signal à δ 6.04 ppm pour le ligand libre **3**, sont déplacés vers les champs faibles à δ 6.94 ppm pour le complexe **6**. Les signaux caractérisant les carbones vinyliques de **3** apparaissaient à δ 131.1 ppm et sont déplacés après coordination au rhodium vers les champs forts à δ 100.0 ppm. Ces déplacements ont déjà été observés pour les premiers complexes [Rh(TROP)] synthétisés par l'équipe de Grützmacher. [15, 16, 19]

La diffusion d'hexanes à 4°C dans une solution de **6** dans le dichlorométhane nous a permis d'obtenir des cristaux qui ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X. La structure cristallographique de **6** est présentée Figure 7 et les longueurs et angles de liaison les plus significatifs ont été listés dans la légende.

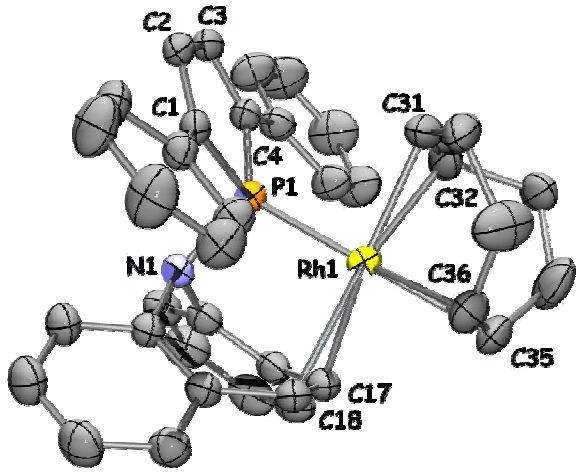


Figure 7 : Structure RX du complexe [Rh(COD)(**3**)][BF_4] **6.** Distances (Å) et angles (°) significatifs : Rh1–C17, 2.341(3) ; Rh1–C18, 2.286(3) ; Rh1–C31, 2.191(3) ; Rh1–C32, 2.185(3) ; Rh1–C35, 2.322(3) ; Rh1–C36, 2.308(3) ; Rh1–P1, 2.211(1) ; C31–C32, 1.375(5) ; C35–C36, 1.353(5) ; C17–C18, 1.389(4) ; P1–N1, 1.717(2) ; P1–C1, 1.821(3) ; P1–C4, 1.833(3) ; C1–C2, 1.351(4) ; C2–C3, 1.455(4) ; C3–C4, 1.356(4) ; N1–P1–C1, 104.7(1) ; N1–P1–C4, 103.2(1) ; C1–P1–C4, 94.0(1) ; P1–C1–C2, 107.0(2) ; C1–C2–C3, 115.9(2) ; C2–C3–C4, 117.5(2) ; C3–C4–P1, 105.6(2).

Il apparaît que la géométrie autour du rhodium est plane, et que le ligand **3** est coordiné par le phosphore et par l'oléfine en *cis*. Les différents paramètres métriques enregistrés sont comparables aux autres complexes de rhodium ligandés par diverses molécules TROP. La distance Rh(1)-P(1) de 2.211(1) Å est ainsi ressemblante aux liaisons Rh-P des deux complexes [Rh(^{Me}TROP)$_2$]$^+$ (2.226(1) et 2.260(1) Å)[15] et [Rh(Bis-{TROPphenylphosphino}ethane)$_2$]$^+$ (2.208(2) et 2.227(2) Å).[16] Des conclusions semblables

peuvent être tirées de la liaison C=C coordinée, dont la longueur augmente logiquement après coordination (1.389(4) Å pour **6** *vs* 1.339(2) pour **3**).

IV. CATALYSE D'HYDROFORMYLATION

Les propriétés π-acceptrices de **3** ayant été démontrée dans la partie précédente, et l'importance de ce caractère pour les catalyseurs d'hydroformylation ayant été largement détaillée (voir Chapitre I, **I**), nous avons voulu explorer les propriétés catalytiques de **5** et **6** en hydroformylation. Grützmacher et coll. ont décrit les propriétés catalytiques des complexes cationiques [Ir(COD)TROP]$^+$ (ou [Ir(COD)**H**]$^+$) et [Rh(COD)(^{Ph}TROP)]$^+$ (ou [Rh(COD)**K**]$^+$) en hydrogénations (1-5 bars H_2)[17, 18] et ont remarqué que seules les liaisons éthyléniques du COD des deux complexes étaient hydrogénées, la double liaison du fragment TROP restant intacte. Bien que les fragments TROP ne soient pas exactement semblables, nous pouvons penser que même sous des conditions plus dures la liaison C=C$_{Aza\text{-}TROP}$ a toutes les chances de ne pas être affectée. La présence de chlore (ligand donneur) étant souvent considérée comme néfaste pour la catalyse de cette réaction, une activité limitée peut être attendue pour le complexe **5**.

L'ensemble des expériences décrites ici a été conduit en autoclave sous une pression de 20 bars (10 bars CO, 10 bars H_2), correspondant aux pressions les plus faibles trouvées dans la littérature pour l'hydroformylation. Après le temps indiqué, les conversions sont établies par chromatographie gazeuse. Le protocole opératoire de la réaction est entièrement détaillé dans la Partie Expérimentale.

IV.1. Hydroformylation du oct-1-ène

L'activité des complexes **5** et **6** a été testée en hydroformylation du oct-1-ène (Schéma 16). Malheureusement et comme envisagé, le complexe **5** n'a montré aucune activité notable. **6** s'est cependant révélé être actif, même à température ambiante, bien que peu sélectif.

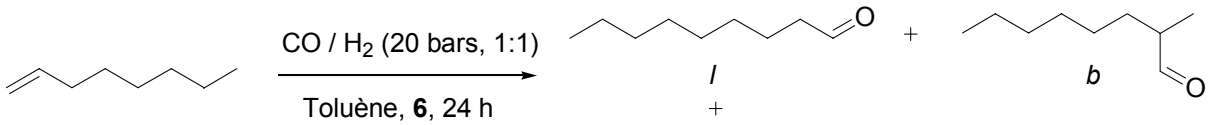


Schéma 16 : Hydroformylation du oct-1-ène catalysée par **6**.

Pour les expériences conduites à température ambiante (Tableau 3, entrées 1 et 2), moins de 50 % de l'alcène de départ est hydroformylé, environ 50 % de l'octène résiduel se trouvant encore sous forme de oct-1-ène. Les conversions s'avérant faibles même après 24h, des expériences ont été menées à plus haute température (Tableau 3, entrées 3 à 8). Au cours

de celles-ci, une conversion presque quantitative peut être atteinte (Tableau 3, entrées 4 à 8), et l'alcène résiduel après réaction se trouve isomérisé, majoritairement en oct-2-ène.

Des expériences ont été menées à 40°C avec augmentation progressive de la charge catalytique (Tableau 3, entrées 3 à 6). Le test mené à charge catalytique de 0.05 mol % (entrée 3) témoigne d'une très faible activité. A partir de 0.5 mol % (Tableau 3, entrées 4 à 6), les conversions obtenues sont supérieures à 90 %, mais la conversion globale en aldéhyde *b* et *l* s'affaiblit quand la charge catalytique augmente alors que le ratio *b*:*l* augmente en faveur de *b*. L'augmentation de la température à 60°C permet de maintenir la conversion globale à 95 % avec une charge catalytique de seulement 1 mol %, mais le ratio *b*:*l* reste équilibré. Le catalyseur semblant systématiquement réaliser une part d'hydroformylation d'oléfines interne pour donner des isomères du nonanal, nous avons réalisé l'hydroformylation du oct-2-ène afin de voir si **6** s'avère efficace pour l'hydroformylation en aldéhydes terminaux à partir d'oléfines internes (Tableau 3, entrée 8). L'isomérisation de l'oléfine initiale étant requise, la température a été portée à 70°C. Malheureusement, bien que la conversion soit quantitative après 24h (97 %), seuls 64 % de l'oléfine de départ ont été hydroformylés en *b* et *l*. De plus, le ratio *b*:*l* reste favorable à l'aldéhyde branché, ce qui n'est industriellement que peu intéressant.

Tableau 3 : Résultats catalytiques du complexe **6** pour l'hydroformylation du oct-1-ène.

Entrée	Temp. (°C)	**6** (mol %)	Conv. (%)[a] (*b*+*l*)[b]	*b* / *l*	TOF (h^{-1})[c]
1	TA	0.5	31 (31)	42:58	2.6
2	TA	1	43 (29)	83:17	1.8
3	40	0.05	2 (2)	36:64	1.7
4	40	0.5	90 (85)	47:53	7.5
5	40	1	92 (79)	56:44	3.8
6	40	3	95 (75)	60:40	1.3
7	60	1	95 (74)	57:43	4
8[d]	70	0.5	97 (64)	70:30	8

[a] Conversion globale en aldéhyde (*b*+*l*+isomères du nonanal) déterminée par GC

[b] Conversion en aldéhydes terminaux (*b*+*l*) déterminée par GC

[c] Fréquence de rotation globale : (mol d'aldéhyde formé)/(mol octène initial)/(mol de catalyseur)

[d] Expérience conduite sur le oct-2-ène

Bien que le complexe **6** ne catalyse ni l'hydroformylation du oct-1-ène en aldéhyde linéaire de manière sélective, ni l'hydroformylation du oct-2-ène en aldéhydes terminaux, il témoigne d'une activité certaine, même à 40°C pour une charge catalytique faible de 0.5 mol % (entrée 4), le rendant comparable en activité aux systèmes basés sur le Xantphos de Van

Leeuwen (2 < TOF < 13 à 40°C).[36] Notons que l'hydroformylation des oléfines linéaires est, à notre connaissance, presque toujours effectué à des températures supérieures à 80°C.[37-43] Sa capacité d'hydroformylation des oléfines internes sera exploitée sur le cyclohexène et le tétraméthyléthylène.

La non sélectivité observée lors de ces expériences a soulevé le problème de l'influence réelle du ligand **3** lors de la catalyse. Ce problème sera abordé dans le paragraphe **IV.4.**

IV.2. Hydroformylation du styrène

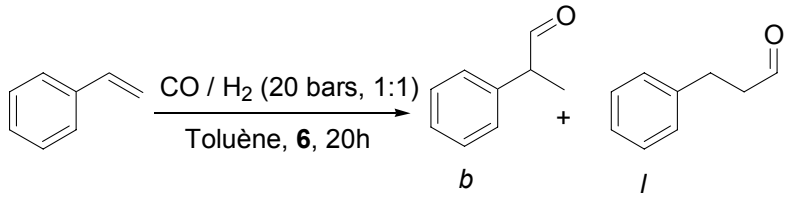


Schéma 17 : Hydroformylation du styrène catalysée par **6**.

Testé en hydroformylation du styrène (Schéma 17), le complexe **5** s'est à nouveau révélé être inactif. **6** s'est quant à lui avéré être un catalyseur modérément actif, bien que très sélectif pour la formation de l'aldéhyde branché. Notons que le styrène est un substrat s'orientant toujours préférentiellement vers la formation de l'aldéhyde branché. Plusieurs explications ont été fournies afin d'expliquer cette orientation, l'une invoquant la plus grande stabilité de l'espèce 2-alkyl-rhodium (par rapport au 1-alkyl-rhodium) en raison de sa tendance à former l'espèce π-allylique correspondante,[44] une autre la plus grande force de liaison Rh-C_α que Rh-C_β résultant en une migration de l'hydrure favorisée sur C_β, donc à la formation de l'espèce 2-alkyl-rhodium.[44]

Lorsque la réaction a été conduite à température ambiante (Tableau 4, entrées 1 et 2), la charge catalytique (0.5 ou 1 mol %) n'influence pas l'activité et seulement légèrement la sélectivité. A 40°C (Tableau 4, entrées 3 et 4), les conversions augmentent légèrement, mais les sélectivités décroissent. Une expérience conduite sous plus forte pression (40 bars, entrée 5) accroît la sélectivité jusqu'à un ratio *b*/*l* de 98/2 à température ambiante, sans augmenter significativement l'activité.

Tableau 4 : Résultats catalytiques du complexe **6** pour l'hydroformylation du styrène.

Entrée	Temp. (°C)	**6** (mol %)	Conv. (%)[a]	*b*/*l*	TOF (h^{-1}) [b]
1	TA	1	75	96/4	3.75
2	TA	0.5	75	94/6	7.5
3	40	1	84	90/10	4.2
4	40	0.5	80	90/10	8
5[c]	TA	0.5	78	98/2	7.8

[a] Conversion globale en aldéhyde (*l*+*b*) déterminée par GC

[b] Fréquence de rotation globale : (mol d'aldéhyde formé)/(mol de styrène initial)/(mol de catalyseur)
[c] Expérience conduite sous CO (20 bars) et H_2 (20 bars).

Comparée à l'ensemble des études relatives à la réaction d'hydroformylation, relativement peu de groupes de recherche se sont intéressés à l'hydroformylation du styrène, essentiellement en raison de sa tendance naturelle à donner l'aldéhyde branché et donc à l'impossibilité de corréler directement la sélectivité de la réaction et la nature du ligand. Cependant, les résultats rapportés par Van Leeuwen avec des phosphites encombrées (TOF = 2 h^{-1}, *b/l* = 90/10 à 50°C sous 20 bars),[44] ou par Yamamoto avec des diphosphinites (TOF = 9.7 h^{-1}, *b/l* = 95/5 à 30°C sous 40 bars),[45] restent comparables en activité et moins performants en sélectivité.

Développer des catalyseurs capables de réaliser l'hydroformylation du styrène avec formation préférentielle de l'aldéhyde linéaire reste toujours un challenge. La sélectivité pour l'aldéhyde branché est aujourd'hui essentiellement étudiée en version énantiosélective.[46-49]

IV.3. Hydroformylation d'alcènes di- et tétrasubstitués

Les substrats cyclohexène, cyclooctène, et tétraméthyléthylène ont été utilisés pour tester la capacité des complexes **5** et **6** à hydroformyler des oléfines disubstituées (Schéma 18). Les trois substrats étant symétriques, il n'est plus question ici de sélectivité mais seulement d'activité. Le complexe **5** s'est avéré ici actif, bien que moins performant que **6**.

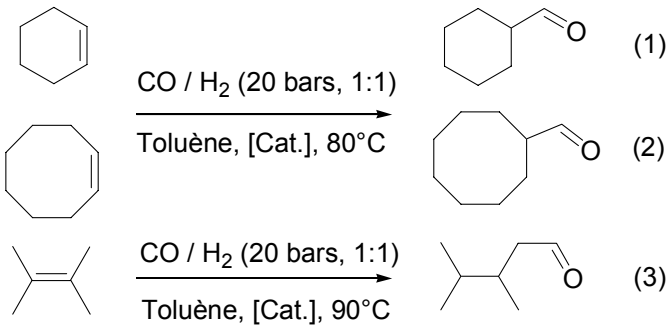


Schéma 18 : Hydroformylations d'oléfines di- et tétrasubstituées catalysées par les complexes **5** et **6**.

Sous pression de 20 bars et à 80°C correspondant aux conditions les plus douces reportées dans la littérature pour l'hydroformylation du cyclohexène, **6** catalyse la transformation de ce dernier avec une fréquence de rotation de 400 h^{-1} (Tableau 5, entrée 1) et celle du cyclooctène avec une fréquence de rotation de 290 h^{-1} (Tableau 5, entrée 3). Cette activité est comparable à celle de nombreux systèmes précédemment mis au point comme les phosphites,[44] ou encore les phosphinines.[50, 51] Les phosphabarrelenes mis au point par Breit

restent cependant bien plus actifs (TOF = 12000 h^{-1} à 120°C).[51, 52]Le complexe **5** garde une activité plus modeste bien que du même ordre de grandeur avec un TOF de 137.5 h^{-1} (Tableau 5, entrée 2).

Tableau 5 : Résultats catalytiques des complexes **5** et **6** pour l'hydroformylation d'oléfines di- et tétrasubstituées.

Entrée	[Cat.] (mol %)	Substrat	Temps (h)	Conv. (%) [a]	TOF (h^{-1}) [b]
1	**6** (0.025)	cyclohexène	4	40	400
2	**5** (0.1)	cyclohexène	4	55	137.5
3	**6** (0.1)	cyclooctène	24	29	290
4	**6** (0.1)	C_2Me_4	48	24	5
5	**6** (0.1)	C_2Me_4	24	14.5	6
6	**5** (0.1)	C_2Me_4	24	12	5

[a] Conversion en aldéhyde déterminée par GC

[b] Fréquence de rotation : (mol d'aldéhyde formé)/(mol d'alcène initial)/(mol de catalyseur)

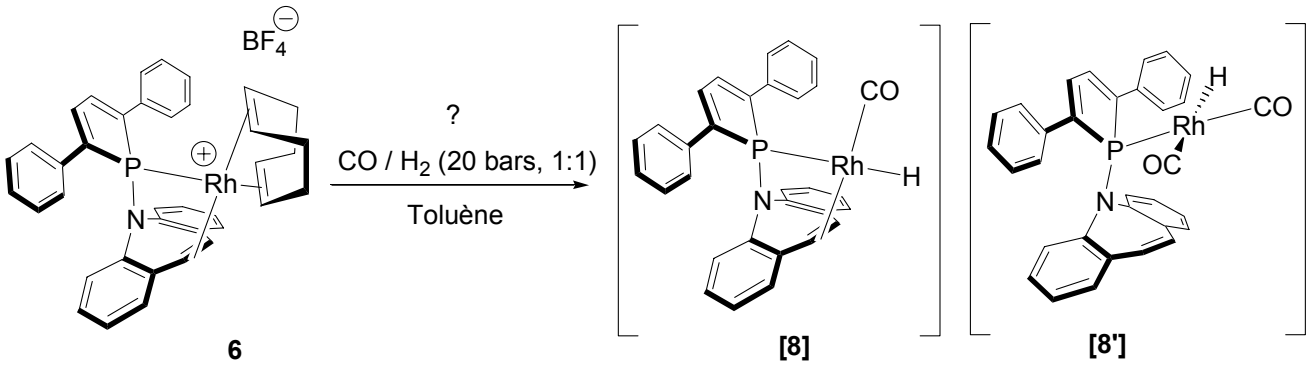
L'hydroformylation du tétraméthyléthylène en 3,4-diméthylpentanal est peu commune. Elle nécessite une première isomérisation de la double liaison, puis une hydroformylation sélective en position terminale. Très peu de systèmes s'avèrent actifs pour cette transformation. Comme mentionné au chapitre I (**I.3.a.**), un des rares systèmes actifs est [Rh] / phosphabarrelene proposé par Breit et coll. (TOF = 118 h-1 à 100°C sous 60 bars). Plus récemment, un catalyseur [Rh(COD)(**L**)] ou **L** est un anion phosphinine a été mis au point au laboratoire et s'est également révélé efficace pour cette catalyse (TOF = 4 h^{-1} à 90°C sous 20 bars).[53] Les complexes **6** et **5** se sont révélés actifs pour cette hydroformylation à 90°C sous pression de 20 bars (entrées 4 à 6). Les TOF obtenus de 5 et 6 h^{-1} sont modestes mais encourageants, considérant les conditions douces dans lesquelles la réaction a été effectuée.

IV.4. Etude du rôle du ligand DPP- AzaTROP

Les conditions dures de températures et surtout de pression qui caractérisent l'hydroformylation rendent l'étude des intermédiaires catalytiques difficile. Malgré toutes les études mécanistiques menées,[54-58] plusieurs zones d'ombres demeurent sur le mécanisme avec des ligands bidentes, ou encore sur le rôle de l'angle de morsure dans la sélectivité observée en hydroformylation d'α-oléfines. Ne disposant pas de techniques ni d'appareillages permettant au laboratoire la spectroscopie infrarouge ou RMN à haute pression, nous n'avons pas tenté d'élucider le mécanisme régissant l'évolution de notre catalyseur **6**, mais avons tenté de démontrer quelques aspects de son rôle.

Des expériences ont tout d'abord porté sur la résistance du ligand **3** dans cette réaction catalytique. Aussi a-t-on commencé par tester le ligand **3** comme substrat. Sous pression de 20 bars et à 80°C pendant 24 h en présence d'1 mol % de catalyseur **6** dans le toluène, le ligand **3** ne subit aucune transformation (ni hydrogénation ni hydroformylation), et a ainsi été récupéré intact en fin de réaction. L'oléfine du fragment Aza-TROP de **3** n'est donc nullement sensible aux conditions auxquelles les complexes ont été soumis.

Cependant, bien qu'insensible à l'hydroformylation de sa double liaison, la coordination du ligand **3** n'est pas garantie. L'absence de sélectivité en hydroformylation du oct-1-ène (**IV.1.**) nous empêche en effet de conclure quant à un effet du ligand **3** sur la réaction d'hydroformylation, et soulève donc la question de sa coordination au rhodium pendant les expériences catalytiques. En effet, si les conditions de températures et de pressions engendrent la décoordination du ligand **3**, l'espèce $HRh(CO)_3$ active mais non sélective en hydroformylation, est susceptible de se former. Celle-ci est en équilibre avec le complexe peu actif $HRh(CO)_4$, qui dimérise et forme des clusters de rhodium inactifs en catalyse.[59-65] Nous avons donc entrepris de démontrer la coordination du ligand **3** au métal pendant les expériences catalytiques.



6 **[8]** **[8']**

Schéma 19 : Complexes actifs **[8]** et **[8']** hypothétiques.

Nous avons donc soumis une solution de toluène contenant le catalyseur **6** à une pression CO / H_2 1:1 de 20 bars à 40°C pendant 24 h, et effectué un spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel (Schéma 19). Un doublet à 82.2 ppm ($^1J_{PRh}$ = 106.9 Hz) caractérise le produit majoritaire parmi 3 produits clairement détectables (signaux RMN ^{31}P du second ordre), et aucune trace de ligand libre n'est visible. Malheureusement, toute tentative de purification de ce complexe s'est avérée vaine et il n'a pas été possible par RMN ^1H ou par RMN ^{31}P (avec couplage proton) de conclure sur la présence d'une liaison Rh-H ou sur la coordination ou non de la liaison $C{=}C_{AzaTROP}$ du ligand. Ce signal correspond donc potentiellement au complexe plan carré [**8**] ou [**8'**], ou à encore un autre intermédiaire de géométrie bipyramidale à base triangulaire. Cependant, l'aptitude de CO à déplacer certains ligands peut permettre de penser que le complexe actif n'est coordiné que par le phosphore du ligand **3**. Afin de confirmer cette hypothèse, des expériences d'hydroformylation du oct-

1-ène ont été conduites en présence d'1 mol % de complexe dicoordiné $[Rh(\mathbf{3})_2][BF_4]$ **7**. Ce dernier est actif, mais son activité est diminuée de moitié par rapport au complexe **6**. Si la liaison $C{=}C_{aza\text{-}TROP}$ demeurait coordinée lors de la catalyse, il est probable que le complexe **7** aurait été très peu actif en hydroformylation, quatre sites de coordination étant irrémédiablement occupés. Sa capacité à catalyser la réaction, mais moins efficacement que le complexe **6**, est en parfait accord avec la décoordination supposée de l'oléfine du fragment azaTROP dans les conditions catalytiques. Cette hémilabilité peut être intéressante en terme de régénération de catalyseur en fin de réaction. En effet, il est possible d'imaginer qu'une fois les oléfines hydroformylées donc décoordinées du centre métallique, celui-ci puisse en effet se stabiliser en coordinant à nouveau l'oléfine libre $C{=}C_{Aza\text{-}TROP}$. Aucune expérience en ce sens n'a été poursuivie.

La coordination permanente du phosphore a également été mise en évidence par une expérience d'hydroformylation du oct-1-ène à 40°C sous pression de 20 bars en présence de $[Rh(CO)_2(acac)]$ et de ligand **3** (**3** / Rh = 5). Ce procédé est en effet le plus communément employé par les chimistes, l'excès de ligand (L / Rh = 5, 10, 20, etc…) garantissant sa coordination. Une fréquence de rotation de 3 h^{-1} et une sélectivité de *b*:*l* = 46/54 ont été obtenue dans notre cas, correspondant à une activité légèrement moins bonne et à un ratio *b*:*l* toujours équilibré. De plus, l'activité du précurseur $[Rh(COD)_2][BF_4]$ a été évaluée dans la même réaction, et aucune conversion n'a pu être détectée. Ces résultats sont en accord avec la présence permanente d'un complexe de rhodium ligandé par **3** dans les expériences catalytiques réalisées.

V. CONCLUSION

Un nouveau ligand mixte phosphole / oléfine a été synthétisé. L'introduction d'un atome d'azote dans la formulation du ligand DPP-TROP **2** originellement souhaité a contribué à simplifier son protocole de synthèse, et à optimiser son pouvoir π-accepteur par abaissement de l'OM σ^*_{PN}. La coordination au rhodium de ce ligand **3** a permis la formation de deux nouveaux complexes de rhodium(-I) **5** et **6**, dont l'activité en hydroformylation des oléfines a été étudiée. Bien que ne permettant pas l'hydroformylation sélective terminale d'oléfines linéaires, les complexes correspondant se sont avérés actifs en hydroformylation d'oléfines internes, à des conditions de température et de pression parmi les plus douces utilisées dans la littérature.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1995**.
[2] F. Glorius, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2004**, *43*, 3364.
[3] T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508.
[4] C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1628.
[5] J. J. Yin, M. P. Rainka, X. X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162.
[6] P. Kocovsky, S. Vyskocil, I. Cisarova, J. Sejbal, I. Tislerova, M. Smrcina, G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, C. P. Butts, M. Murray, V. Langer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7714.
[7] G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, M. Murray, C. P. Butts, S. Vyskocil, P. Kocovsky, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 4348.
[8] T. Hayashi, M. Kawatsura, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1681.
[9] T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354.
[10] S. Kannan, A. J. James, R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 215.
[11] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 10.
[12] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 173.
[13] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 51.
[14] J. Thomaier, S. Boulmaaz, H. Schonberg, H. Ruegger, A. Currao, H. Grutzmacher, H. Hillebrecht, H. Pritzkow, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 947.
[15] U. Laporte, C. Bohler, H. Schonberg, H. Grutzmacher, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 227.
[16] S. Deblon, H. Ruegger, H. Schonberg, S. Loss, V. Gramlich, H. Grutzmacher, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 83.
[17] E. Piras, F. Lang, H. Ruegger, D. Stein, M. Worle, H. Grutzmacher, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 5849.
[18] P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Bohler, H. Ruegger, H. Schonberg, H. Grutzmacher, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 4198.
[19] H. Schonberg, S. Boulmaaz, M. Worle, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grutzmacher, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1998**, *37*, 1423.
[20] S. Boulmaaz, M. Mlakar, S. Loss, H. Schonberg, S. Deblon, M. Worle, R. Nesper, H. Grutzmacher, *Chem. Commun.* **1998**, 2623.
[21] S. Deblon, L. Liesum, J. Harmer, H. Schonberg, A. Schweiger, H. Grutzmacher, *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 601.
[22] M. Mlakar, S. Boulmaaz, H. Schonberg, H. Grutzmacher, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1043.
[23] F. Breher, H. Ruegger, M. Mlakar, M. Rudolph, S. Deblon, H. Schonberg, S. Boulmaaz, J. Thomaier, H. Grutzmacher, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 641.
[24] C. Laporte, T. Buttner, H. Ruegger, J. Geier, H. Schonberg, H. Grutzmacher, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1931.
[25] J. H. B. Chenier, M. Histed, J. A. Howard, H. A. Joly, H. Morris, B. Mile, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4114.
[26] M. A. Bennett, R. N. Johnson, T. W. Turney, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2938.
[27] N. Mezailles, P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2941.
[28] B. Junghans, EP 1078923A2 **2001**.
[29] C. Thoumazet, L. Ricard, H. Grutzmacher, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 1592.

[30] A. Gaussian 03 Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**. (Référence complète en annexe théorique)
[31] A. D. J. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 5648.
[32] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
[33] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
[34] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
[35] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
[36] M. Kranenburg, Y. E. M. Vanderburgt, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
[37] D. Selent, D. Hess, K. D. Wiese, D. Rottger, C. Kunze, A. Borner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 1696.
[38] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **1999**, *18*, 4765.
[39] R. P. J. Bronger, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **2003**, *22*, 5358.
[40] J. I. van der Vlugt, R. Sablong, P. Magusin, A. M. Mills, A. L. Spek, D. Vogt, *Organometallics* **2004**, *23*, 3177.
[41] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 336.
[42] D. Selent, K. D. Wiese, D. Rottger, A. Borner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 1639.
[43] A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. vanLeeuwen, J. W. Elgersma, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1997**, *16*, 3027.
[44] A. Vanrooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34.
[45] K. Yamamoto, S. Momose, M. Funahashi, S. Ebata, H. Ohmura, H. Komatsu, M. Miyazawa, *Chem. Lett.* **1994**, 189.
[46] J. Klosin, C. R. Landis, *Accounts Chem. Res.* **2007**, *40*, 1251.
[47] M. Kuil, P. E. Goudriaan, P. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2006**, 4679.
[48] Y. J. Yan, X. M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7198.
[49] R. Ewalds, E. B. Eggeling, A. C. Hewat, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, D. Vogt, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 1496.
[50] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 3106.
[51] B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 694.
[52] E. Fuchs, M. Keller, B. Breit, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 6930.
[53] A. Moores, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 508.
[54] P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2409.
[55] M. Sparta, K. J. Borve, V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8487.
[56] J. J. Carbo, F. Maseras, C. Bo, P. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7630.
[57] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, *19*, 872.
[58] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616.
[59] A. D. Allian, Y. Z. Wang, M. Saeys, G. M. Kuramshina, M. Garland, *Vib. Spectrosc.* **2006**, *41*, 101.
[60] G. W. Liu, C. Z. Li, L. F. Guo, M. Garland, *J. Catal.* **2006**, *237*, 67.
[61] M. Garland, K. I. Krummel, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2005**, *229*, U1088.
[62] A. D. Allian, M. Garland, *Dalton Trans.* **2005**, 1957.
[63] C. Z. Li, E. Widjaja, W. Chew, M. Garland, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 3786.
[64] G. W. Liu, R. Volken, M. Garland, *Organometallics* **1999**, *18*, 3429.

[65] M. Garland, G. Bor, *Inorg. Chem*. **1989**, *28*, 410.

CHAPITRE III : LE DPP-XANTPHOS. FONCTIONNALISATION D'AMINES PAR ALCOOLS ET ETHERS ALLYLIQUES

I. INTRODUCTION

La combinaison des effets électroniques et stériques des ligands joue un rôle évident dans la mise au point de catalyseurs actifs et sélectifs, pour les transformations catalytiques d'intérêt synthétique. Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I, **I**), un troisième paramètre caractéristique intervient dans le cas des diphosphines : l'angle de morsure.[1-6] De nombreuses études ont montré sa très grande influence sur l'activité et la sélectivité des réactions considérées, et ont établi que des variations minimes de ce paramètre pouvaient conduire à des changement importants d'efficacité. Des exemples illustrent cette influence en hydroformylation,[7-12] hydrocyanation,[13-18] et pour des réactions d'alkylations[19-22] ou d'aminations.[23-31] Les auteurs utilisent généralement une gamme de ligands au squelette rigide aromatique et facilement fonctionnalisable afin de varier peu à peu l'angle de morsure. Cette stratégie a été utilisée avec succès par Van Leeuwen avec le squelette carboné du xanthène fonctionnalisé en position 4 et 5 par diverses phosphines cycliques ou acycliques (Schéma 1).[6, 7, 11, 12, 17, 32-35] Cette gamme de ligand a été valorisé dans plusieurs processus catalytique, le plus étudié étant probablement l'hydroformylation d'oléfines terminales (voir références citées au Chapitre I, **I**).

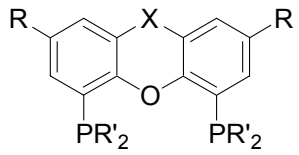


Schéma 1 : Dérivés du squelette Xanthène.

Si l'importance de l'angle de morsure du ligand en catalyse n'est plus à démontrer, il est toujours très difficile de rationaliser le rôle précis de son influence, principalement en raison des incertitudes qu'il existe sur la plupart des mécanismes réactionnels, et de la complexité des paramètres électroniques et stériques influençant l'activité et la sélectivité des catalyseurs. En effet, deux paramètres distincts ayant pour origine l'angle de morsure peuvent être répertoriés. Le premier, l'effet stérique de l'angle de morsure, est relatif aux interactions ligand-ligand et ligand-substrat, et intervient lorsque l'angle de morsure varie sous l'effet du changement de squelette carboné sans variation des substituants du

phosphore. Le second, l'effet électronique de l'angle de morsure, est relatif aux changements électroniques subis par le centre métallique lorsque l'angle de morsure varie. Ce dernier est un effet orbitalaire et relate les changements d'énergie orbitalaires conséquents à un changement d'angle de morsure. Ces deux effets pouvant engendrer la stabilisation et / ou déstabilisation des intermédiaires réactionnel des cycles catalytiques, leur influence est majeure.[2, 3]

Nous allons ici décrire la synthèse d'un nouveau ligand diphénylphosphole (DPP) construit sur le squelette carboné du xanthène. Cette étude a été motivée par deux découvertes récentes. L'étude DFT du mécanisme d'allylation des amines par l'alcool allylique a d'abord montré que l'étape cinétiquement déterminante du cycle catalytique était hautement dépendante des propriétés géométriques et électroniques des ligands (Chapitre I, **II**). Les conclusions de cette étude ont en effet montré que, coordinés à des ligands π-accepteurs, les intermédiaires catalytiques de palladium se maintiennent à des niveaux énergétiques plus faibles que lorsqu'ils sont coordinés à des ligands donneurs.[36] De plus, lorsque la géométrie du ligand permet au complexe de palladium(0) à 14 électrons, intermédiaire clé du mécanisme, d'adopter une géométrie linéaire, sa formation s'en trouve facilitée et le processus ainsi favorisé. En parallèle, Hartwig et coll. ont montré que les complexes de palladium η^3-allyliques et η^3-benzyliques coordinés par des ligands diphosphines à grand angle de morsure sont plus sensibles aux attaques nucléophiles des amines.[24]

Ayant mis en évidence le fort intérêt du motif diphénylphosphole (DPP), son pouvoir π-accepteur, et sa possible utilisation comme ligand des métaux de transition pour la catalyse homogène (Chapitre I, **II** ; Chapitre II, **IV**), et l'allylation des amines en particulier,[37] nous avons pensé que la combinaison de ses propriétés avec un squelette lui permettant d'adopter une géométrie à grand angle de morsure conduirait à un ligand extrêmement efficace pour la catalyse d'allylation d'amines par l'alcool allylique. Nous allons ici présenter la synthèse d'un tel ligand, sa chimie de coordination au palladium, et les applications en catalyse d'allylation d'amines par l'alcool allylique. Les propriétés structurelles et électroniques de ce nouveau ligand seront également exploitées en déallylation d'éthers allyliques, réaction dont le mécanisme sera entièrement étudié par DFT afin de mettre en évidence la similarité des propriétés catalytiques requises avec l'allylation par l'alcool allylique.

II. LE DPP-XANTPHOS

II.1. Synthèse

La synthèse de dérivés du xanthène comportant le motif phosphole n'est pas sans précédent. Nous avons effectivement vu au Chapitre I un exemple reporté par le groupe de Van Leeuwen : le dibenzophosphole (DBP-xantphos).[34] Le tétraphénylphosphole (TPP-Xantphos) a également été reporté par la même équipe. Ces ligands, utilisés en catalyse pour l'isomérisation / hydroformylation d'oléfines internes en aldéhyde terminal, ont été synthétisés par réaction des sels 4,5-dilithiés du xanthène avec les chlorophosphines correspondantes. Bien que le chloro-2,5-diphénylphosphole existe, sa très grande réactivité rend son utilisation peu aisée.[38] Nous avons par conséquent décidé de synthétiser le bromo-2,5-diphénylphosphole, préparé in situ dans le dichlorométhane à partir du bis-2,5-diphénylphosphole (Chapitre II, **II.3.a.**). Après évaporation du solvant et dissolution du bromophosphole dans le THF, ce dernier est canulé sur un demi équivalent de sels 4,5-dilithiés du xanthène à -78°C (Schéma 2).

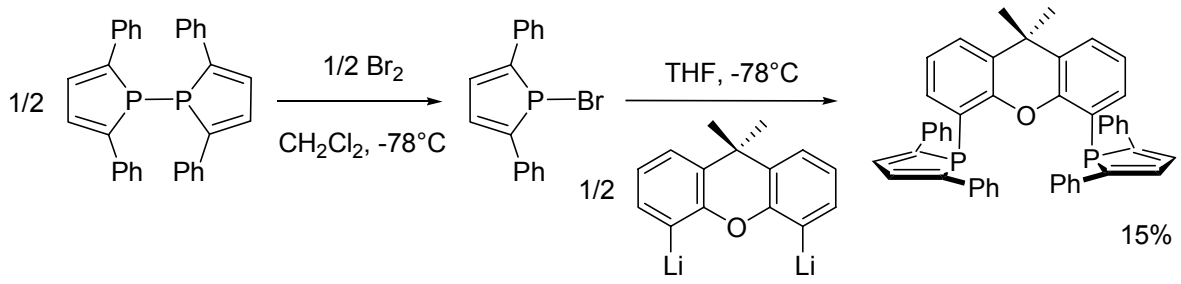


Schéma 2 : Tentative de synthèse du DPP-Xantphos *via* le bromo-diphénylphosphole.

Malheureusement, après une lente remontée jusqu'à température ambiante, le spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel témoigne d'un rendement très faible, à hauteur de 15 %, en faveur de la diphosphine désirée, alors que le signal largement majoritaire est retrouvé sous forme du dimère de départ (bis-2,5-diphénylphosphole).

Nous avons alors décidé d'entreprendre un nouveau changement de groupe nucléofuge et avons ainsi synthétisé le 1-cyano-2,5-diphénylphosphole **9**. La synthèse du 1-cyano-3,4-dimethylphosphole étant décrite dans la littérature,[39] le même protocole a été tenté et s'est avéré efficace pour la synthèse de ce nouveau cyanophosphole. Il consiste en l'attaque de l'anion 2,5-diphénylphospholure sur le cyanure de brome (Schéma 3). L'anion est obtenu par coupure réductrice du bis-2,5-diphénylphosphole par le lithium, puis canulé sans purification préalable sur une solution de cyanure de brome dans le THF à -78°C.

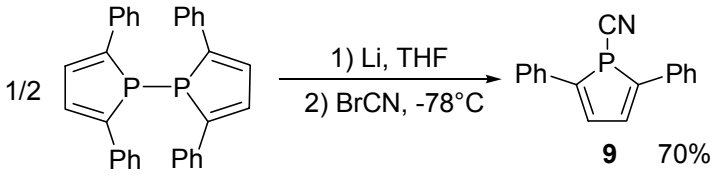


Schéma 3 : Synthèse du cyanophosphole **9**.

Après purification, le cyanophosphole **9** est isolé avec un rendement de 70 % sous la forme de poudre jaune stable à l'air. Il a été complètement caractérisé par RMN (^{31}P, ^{1}H, ^{13}C) et analyse élémentaire.

L'addition du cyanophosphole **9** sur le sel de 9,9'-dimethylxanthene 4,5-dilithié à basse température dans le THF a conduit au DPP-Xantphos **10** désiré avec un rendement de 65 %. (Schéma 4). Celui-ci a été isolé sous la forme de poudre jaune stable à l'air, et a été caractérisé par RMN (^{31}P, ^{1}H et ^{13}C) et analyse élémentaire.

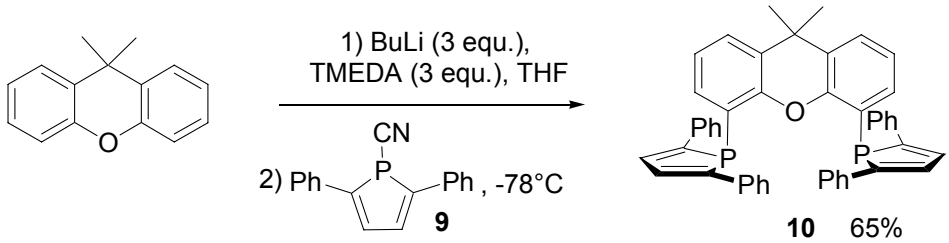


Schéma 4 : Synthèse du ligand DPP-Xantphos **10**.

La diffusion d'hexanes dans une solution saturée en **10** de dichlorométhane a fait apparaître des cristaux qui ont permis de le caractériser par diffraction des rayons X. La structure est présentée Figure 1. Elle ne mérite pas de commentaires particuliers, toutes les longueurs de liaisons et les angles étant caractéristiques des dérivés du xantphos[7, 40] et des phospholes P-substitués.[37, 41-43]

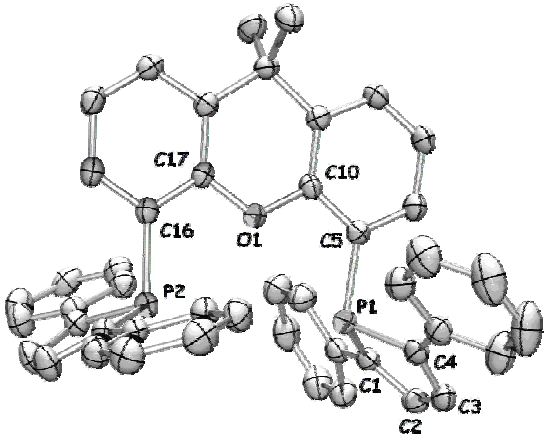


Figure 1 : Structure RX du DPP-Xantphos **10**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : P(1)-C(1), 1.808(2) ; C(1)-C(2), 1.364(2) ; C(2)-C(3), 1.433(2) ; C(3)-C(4),1.367(2) ; P(1)-C(4), 1.807(2) ;

P(1)-C(5), 1.830(2) ; C(1)-P(1)-C(5), 107.02(7) ; C(4)-P(1)-C(5), 103.28(7) ; C(4)-P(1)-C(1), 91.88(7) ; C(2)-C(1)-P(1), 107.6(1) ; C(1)-C(2)-C(3), 115.6(2) ; C(4)-C(3)-C(2), 114.9(2) ; C(3)-C(4)-P(1), 107.9(1).

II.2. Chimie de coordination au palladium

La réactivité du DPP-Xantphos **10** avec le précurseur dimérique [Pd(η^3-allyl)Cl]$_2$ a été étudiée. Dans le dichlorométhane et en présence d'AgOTf comme abstracteur de chlore, le complexe [Pd(η^3-allyl)(**10**)][OTf] (**11OTf**) est formé à température ambiante (Schéma 5). Il a été isolé sous la forme d'une poudre jaune marron stable à l'air, et caractérisé complètement par RMN (^{31}P, ^{1}H, ^{13}C), analyse élémentaire, et spectroscopie des rayons X.

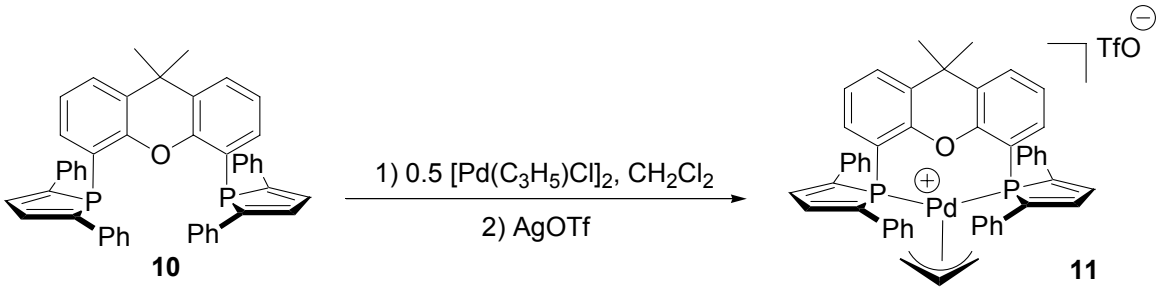


Schéma 5 : Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(**10**)][OTf] **11OTf**.

La structure cristallographique de **11OTf**, présentée Figure 2, montre une géométrie trigonale plane pour les deux phosphores et le fragment allyl, ce qui est naturel pour un complexe ML_3 d^8 à 16 électrons.

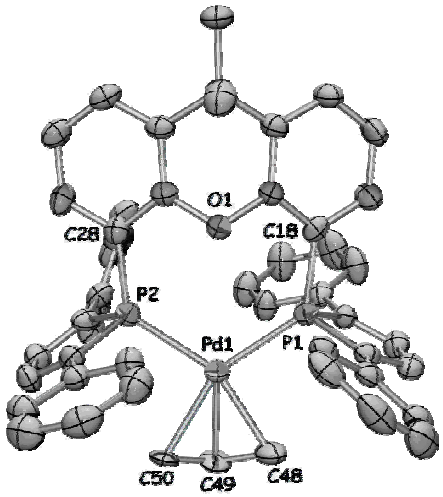


Figure 2 : Structure RX du cation du complexe [Pd(η^3-allyl)(**10**)][OTf] **11OTf.** Distances (Å) et angles (°) significatifs : C(48)-C(49), 1.3600(1) ; C(49)-C(50), 1.3600(2) ; Pd(1)-C(48), 2.175(7) ; Pd(1)-C(49), 2.167(6) ; Pd(1)-C(50), 2.21(1) ; Pd(1)-P(1), 2.332(1) ; Pd(1)-P(2), 2.338(1) ; P(1)-C(18), 1.825(5) ; P(2)-C(28), 1.820(5) ; P(1)-Pd(1)-P(2), 116.08(4) ; C(49)-Pd(1)-P(1), 121.4(2) ; C(49)-Pd(1)-P(2), 120.7(2).

Cette structure témoigne d'un angle de morsure de P(1)-Pd(1)-P(2) = 116.1°, ce qui est supérieur à l'angle de morsure généré par le ligand Xantphos (P(1)-Pd(1)-P(2) = 108.1° pour [Pd(η^3-allyl)Xantphos][Cl]).[24]

Lorsque l'expérience est conduite sans sel d'argent, la réaction entre le dimère [Pd(η^3-allyl)Cl]$_2$ et deux équivalents de ligand **10** dans le dichlorométhane à température ambiante forme le complexe allylique **11Cl** correspondant, avec le chlore pour contre ion. Ce complexe est isolée sous forme de poudre jaune orange et a été caractérisé par RMN ^{31}P, avec un signal singulet de déplacement chimique δ = -14.9 ppm. Ce signal étant tout à fait similaire à celui de **11OTf**, il apparaît clair que le chlore de **11Cl** se positionne en contre ion et non en ligand coordinant, ce qui aurait pour effet de dissymétriser les deux phosphores, l'un étant *trans* du chlore, l'autre de l'allyle. Cette espèce témoigne d'une stabilité très limitée en solution, le signal RMN ^{31}P se dégradant après quelques heures, avec l'apparition de plusieurs nouveaux signaux et d'une espèce rouge insoluble dans le dichlorométhane. Une tentative de cristallisation par diffusion d'hexanes dans une solution de **11Cl** dans le dichlorométhane a en effet permis d'obtenir deux types de cristaux, des blocks rouges sombres et des aiguilles jaunes. La diffraction des rayons X de ces dernières a révélé la structure du complexe **11Cl**. Les blocks rouges ont quant à eux permis de déterminer la structure d'une espèce inattendue, le complexe **12**, qui est présenté sur la Figure 3.

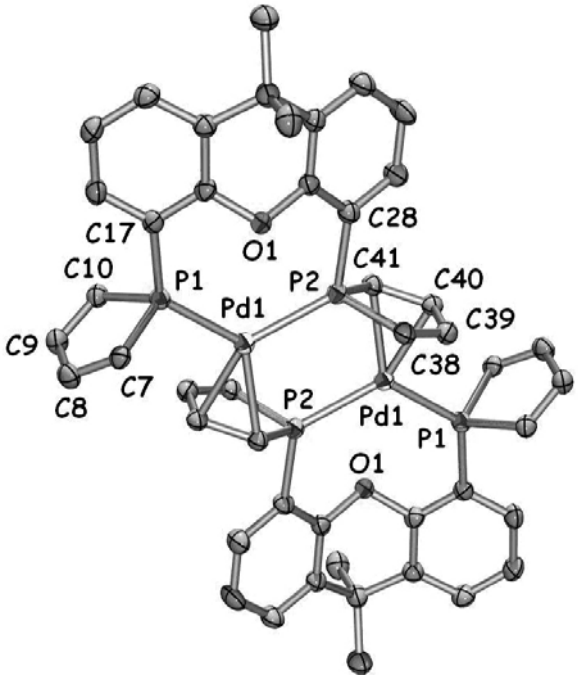


Figure 3 : Structure RX du complexe [Pd(**10**)]$_2$ **12**. Les groupes phényles des phospholes ont été omis par soucis de clarté. Distances (Å) et angles (°) significatifs : P(1)-C(17), 1.829(3) ; P(2)-C(28), 1.865(3) ; Pd(1)-P(1), 2.309(1) ; Pd(1)-P(2), 2.335(1) ; Pd(1)-C(40), 2.151(3) ; Pd(1)-

C(41), 2.234(3) ; Pd(1)-Pd(2), 4.030(1) ; P(1)-Pd(1)-P(2), 120.6(1) ; C(40)-Pd(1)-P(1), 95.3(1) ; C(41)-Pd(1)-P(1), 129.6(1) ; C(40)-Pd(1)-P(2), 143.9(1) ; C(41)-Pd(1)-P(2), 108.6(1).

La structure de **12** révèle un complexe neutre dimérique de palladium à 32 électrons, constitué de deux fragments [Pd^0(DPP-Xantphos)] (Schéma 6). Chaque ligand DPP-Xantphos se comporte comme un donneur de 6 électrons, 4 étant apportés par les deux phosphores liés au même palladium, 2 autres étant donnés à l'autre atome de palladium par une double liaison du phosphole en coordination η^2. Chaque palladium adopte une géométrie presque trigonale plane, ce qui est naturel pour un complexe de type PdL_3 d^{10}. Les deux longueurs de liaison Pd-P ne sont pas identiques (d(P1-Pd1) = 2.309(1) Å et d(P2-Pd1) = 2.335(1) Å), probablement en raison de contraintes géométriques. Notons qu'une fois coordinée au palladium, la double liaison C=C du phosphole s'allonge significativement (1.435(4) Å *vs* 1.343(5) Å pour la liaison C=C non coordinée), témoignant d'une forte rétrodonation du fragment [Pd(**10**)]. Un angle de morsure remarquable de P(1)-Pd(1)-P(2) = 120.6° caractérise la coordination du ligand **10** sur le palladium.

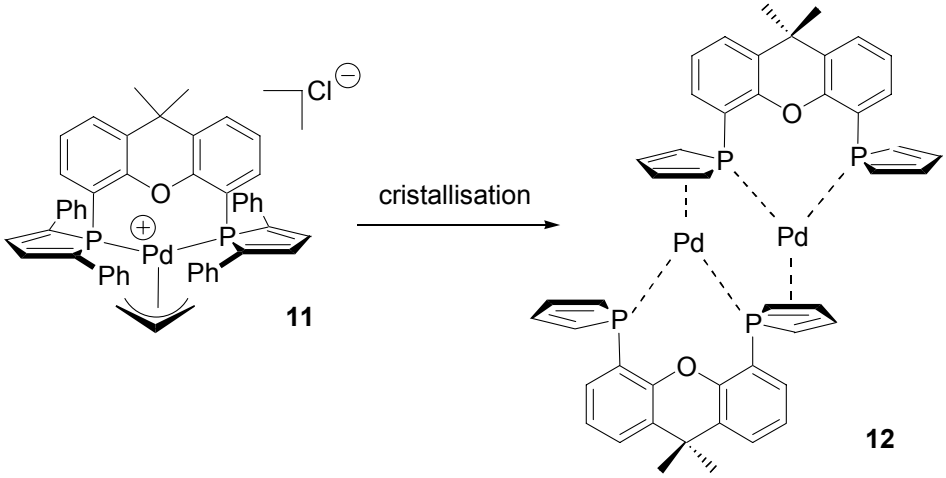


Schéma 6 : Formation de cristaux du complexe [Pd(**10**)]$_2$ **12** (les groupes phényles des phospholes ont été omis par souci de clarté).

Le complexe **12** a également été caractérisé par analyse élémentaire mais sa très grande insolubilité a empêché toute caractérisation par RMN ^{1}H et ^{13}C. Il n'a pas été possible de déterminer précisément le mécanisme de formation du complexe **12**, mais on peut supposer qu'il repose sur la formation du complexe de palladium(0) [Pd(**10**)] à 14 électrons qui dimérise. Le seule façon de rationaliser la formation de cette espèce insaturée est de considérer que le contre-ion chlore se comporte comme un nucléophile et attaque le fragment allyl, permettant ainsi de libérer le chlorure d'allyle. Afin de vérifier cette hypothèse, **11Cl** a été préparé *in situ* par mélange d'un demi équivalent de [Pd(η^3-allyl)Cl]$_2$ et d'un équivalent

de ligand **10**, et un équivalent de l'anion malonate de diméthyle ou encore d'aniline ont été ajouté à température ambiante (Schéma 7).

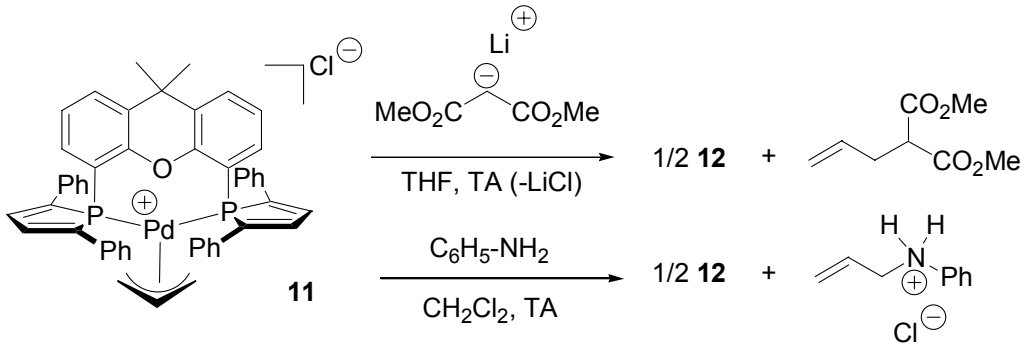


Schéma 7 : Synthèse de **12** par addition nucléophile sur **11Cl**.

Dans les deux cas, le mélange réactionnel devient instantanément rouge-orangé, et une poudre rouge insoluble apparaît après quelques minutes. La formation de l'allylmalonate et de l'allylaniline a été mise en évidence par RMN ^{1}H. Pendant les premiers instants suivant l'addition, il est possible d'observer un signal du second ordre AA'BB' en RMN ^{31}P centré sur δ = 4.8 ppm, correspondant de toute évidence au complexe **12** encore non insoluble, alors qu'un très faible signal correspond au complexe **11Cl** (-0,2 ppm) (Figure 4).

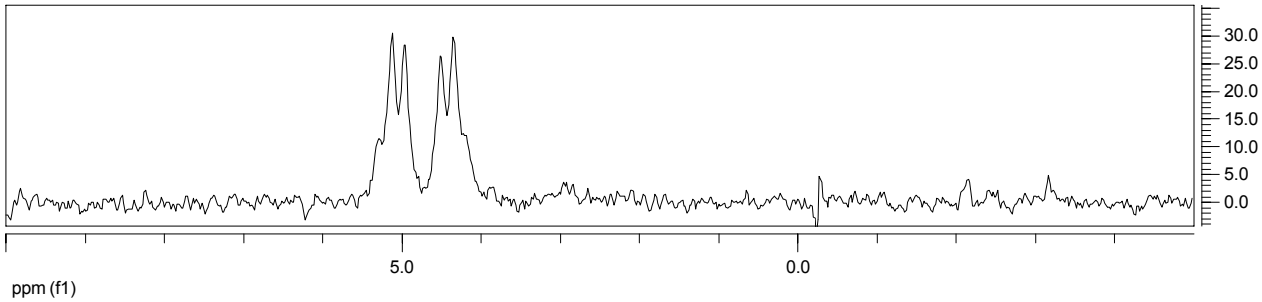


Figure 4 : Signal RMN ^{31}P AA'BB' du complexe **12**.

Le complexe **12** a cependant pu être caractérisé par structure des rayons X. En effet la diffusion d'une solution d'aniline dans l'hexane, dans une solution de **11OTf** ou **11Cl** dans le dichlorométhane à 4°C, a permis l'obtention unique de cristaux rouges dont la structure a été déterminée et s'est avérée exactement similaire à celle enregistrée précédemment (Figure 3).

Un nouveau ligand DPP-Xantphos **10** à grand angle de morsure a été synthétisé et caractérisé. Le complexe de palladium allylique [Pd(η^3-allyl)(**10**)][OTf] (**11OTf**) forme, par attaque nucléophile de l'aniline sur le fragment allyle, le complexe de palladium(0) à 14 électrons [Pd(**10**)] dont la forme dimérique a été caractérisée structurellement et par RMN ^{31}P. Une étude théorique menée au laboratoire évoquait cette espèce comme intermédiaire clé

du mécanisme d'allylation des amines par l'alcool allylique[36] (Chapitre I, **II**). Nous reviendrons sur l'étude mécanistique au paragraphe **III.2.**

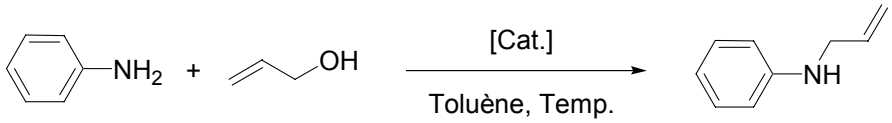
III. CATALYSE D'ALLYLATION DE L'ANILINE PAR L'ALCOOL ALLYLIQUE

III.1. Résultats catalytiques

III.1.a. Dans le toluène

L'activité catalytique des complexes **11OTf** et **12** a été évaluée en allylation de l'aniline par l'alcool allylique. Deux équivalents d'aniline pour un d'alcool allylique sont introduits dans le toluène à température ambiante, protocole usuel afin de favoriser la monoallylation.[37, 44]

Tableau 1 : Allylation de l'aniline catalysée par les complexes **11OTf** et **12**.[a]



Entrée	[Cat.] (mol %)	Temp.	Additif	Temps	Conversion
1	**11OTf** (1 mol %)	TA	-	15 min	100 %
2	**11OTf** (0.1 mol %)	TA	-	2 h	73 %
3	**11OTf** (0.1 mol %)	TA	$MgSO_4$	1 h	95 %
4	**12** (0.05 mol %)	TA	$MgSO_4$	5 h	70 %
5	**12** (0.05 mol %)	50°C	$MgSO_4$	5 h	92 %
6[b]	**12** (0.05 mol %)	50°C	$MgSO_4$, NH_4PF_6	2 h	96 %

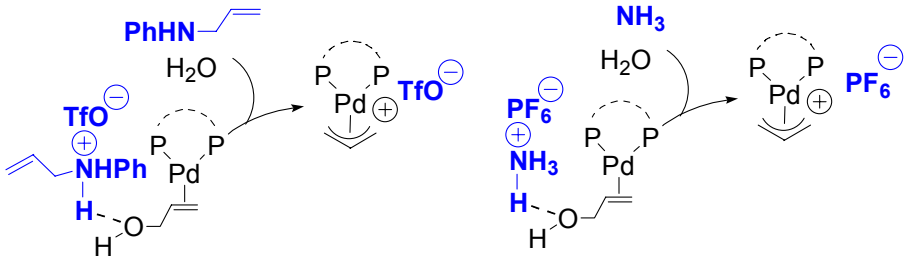
[a] 2 mmol de C_3H_6O, 4 mmol de $PhNH_2$, toluène (4 mL), 0.5 g de $MgSO_4$ (4.1 mmol) (entrée 3-5), 65 mg de NH_4PF_6 (20 mol %) (entrée 5). Après le temps indiqué, le mélange est filtré puis le solvant évaporé. De l'eau est ajoutée, et le produit est extrait avec de l'éther diéthylique. La phase organique correspondante est alors purifiée par colonne chromatographique flash.
[b] 1 mL d'acétonitrile a été ajouté au mélange réactionnel.

En tout premier lieu, une expérience a été menée avec 1 mol % de catalyseur (Tableau 1, entrée 1), charge catalytique classique pour l'activation d'alcool allylique.[45-57] Après 15 minutes, une conversion quantitative est observée, témoignant d'un complexe catalytique

très actif. Les expériences conduites à 0.1 mol % de catalyseur (entrées 2 et 3) montrent que même à cette faible charge catalytique, l'activité de **11OTf** est bonne voire excellente si $MgSO_4$ est additionné au milieu réactionnel, avec une conversion complète observée en 1h à température ambiante (TOF = 950 h^{-1}). Cette performance est similaire à celle du meilleur système catalytique mis au point à ce jour par Yoshifuji et Ozawa.[44]

Ayant montré récemment que le complexe de palladium(0) PdL_2 à 14 électrons est l'espèce active de ce cycle catalytique[36] (Chapitre I, **II**) des expériences utilisant le palladium dimère **12** ont été menées (entrées 4 et 5). En solution, ce dimère est susceptible de se dissocier afin de générer deux complexes monomériques [Pd(**3**)] à 14 électrons. Les expériences ont été conduites avec 0.05 mol % de catalyseur avec $MgSO_4$ comme additif afin que les résultats soient comparables avec l'expérience précédente (entrée 3). Une conversion de 70 % après 5 h (entrée 4) montre que la dissociation de l'espèce dimérique est peu favorisée, une conversion de 92 % étant observée lorsque le milieu réactionnel est chauffé à 50°C (entrée 5). Cependant, l'ajout d'une quantité catalytique d'une source de proton (20 mol % de NH_4PF_6) solubilisée par l'ajout d'acétonitrile au milieu réactionnel et le chauffage du mélange réactionnel à 50°C porte la conversion à 96 % en 2 h (entrée 6).

Cette observation est tout à fait cohérente avec l'étude DFT du mécanisme menée au laboratoire ayant déterminé que l'allylammonium produit en début de cycle assiste l'élimination d'eau de l'intermédiaire réactionnel [Pd(η^2-C_3H_5OH)L_2], permettant la formation du complexe cationique [Pd(η^3-C_3H_5)L_2] actif. L'utilisation du complexe dimérique neutre **12** au lieu du complexe cationique **11** va priver le milieu réactionnel de la formation initiale d'allylammonium, et ainsi pénaliser la faisabilité de la dernière étape. L'augmentation de la concentration en sel d'ammonium par l'ajout de NH_4PF_6 compense en amorçant cette étape, et permet de favoriser cinétiquement la réaction (Schéma 8).



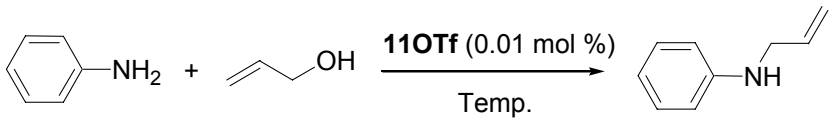
(a) (b)

Schéma 8 : Mécanisme postulé pour la dernière étape du cycle (a) sans NH_4PF_6, (b) avec NH_4PF_6.

III.1.b. Sans solvant

La grande activité de **11Of** nous a poussé à mener des expériences catalytiques sans solvant (Tableau 2).

Tableau 2 : Allylation de l'aniline sans solvant catalysée par **11OTf**. [a]



Entrée	Temp.	Additif	Temps	Conversion [b]
1	TA	-	24h	5%
2	50	-	6h	75%
3	TA	NH_4PF_6	24h	70%
4	50	NH_4PF_6	2h	95%

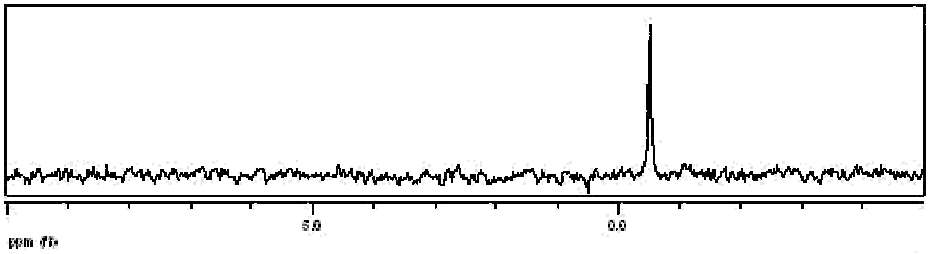
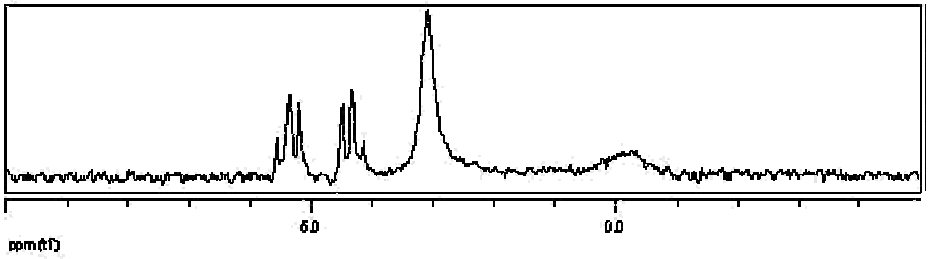
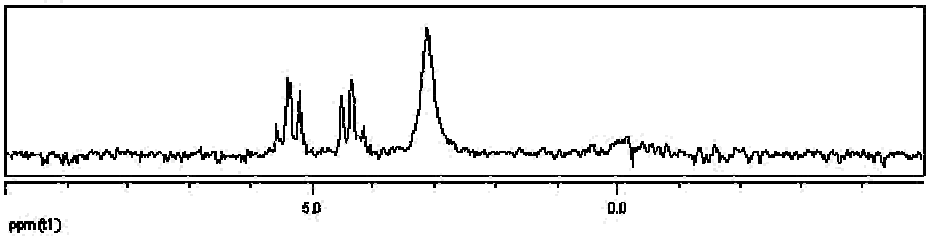
[a] 15 mmol de C_3H_6O, 30 mmol de $PhNH_2$, 125 mg de NH_4PF_6 (5 mol %) (entrée 5).
[b] Après le temps indiqué, les conversions sont déterminées par RMN ^1H du mélange brut.

A température ambiante et sans additif (entrée 1), presque aucune activité n'est décelée, ce qui apparaît logique car il semble que le catalyseur ne se solubilise que très peu dans le mélange alcool allylique / aniline 1 :2. Au contraire à 50°C (entrée 2), une conversion de 75 % est observée après 6 h. Basé sur le raisonnement mécanistique détaillé précédemment, un ajout de 5 mol % de NH_4PF_6 a été effectué (entrées 3 et 4). Alors que la transformation s'opère assez lentement à température ambiante, une conversion presque totale est observée en 2 h à 50°C. Ces résultats catalytiques *sans solvant* avec une charge catalytique de 0.01 mol %, portant la fréquence de rotation de la réaction à 4750 h^{-1}, constituent à notre connaissance une première pour l'allylation des amines par l'alcool allylique pallado-catalysée.

III.2. Suivi catalytique par RMN ^{31}P

Afin de confirmer expérimentalement le mécanisme établi par calcul DFT,[36] un suivi d'une expérience catalytique a été mené par RMN ^{31}P. Pour cela et afin que le signal observé soit satisfaisant, nous avons effectué l'expérience avec une charge catalytique de 1 mol % directement dans un tube RMN très concentré : 136 µL (2 mmol) d'alcool allylique, 365 µL (4 mmol) d'aniline, 19.5 mg (0.02 mmol) de **11OTf**, 0.65 mL de C_6D_6. L'ajout de NH_4PF_6 n'est pas ici nécessaire, la réaction étant extrêmement rapide à 1 mol % de catalyseur (Tableau 1).

Tableau 3 : Suivi par RMN ^{31}P de l'allylation de l'aniline catalysée par **11OTf**.

t = 0	s, δ = -0.5 ppm	
t = 1 min C = 20%	s, δ = 3.3 ppm m, δ = 4.3-5.6 ppm	
t = 15 min C = 95%	s, δ = 3.3 ppm m, δ = 4.3-5.6 ppm	

A t = 0, seuls le catalyseur, l'alcool allylique et le benzène deutéré sont présents dans le tube RMN. Le singulet présent est naturellement attribué au complexe allylique **11OTf** (Tableau 3, entrée 1). Alors que l'aniline est ajoutée, la solution, qui était jaune pâle avec une majorité de catalyseur sous forme de poudre jaune insoluble, devient rouge et totalement limpide. Après 1 minute, un spectre RMN ^{31}P est enregistré (entrée 2). Le singulet caractéristique du complexe allylique **11OTf** a laissé place à un signal très large et faible, alors qu'un nouveau singulet large est apparu à δ = 3.3 ppm et qu'un système du second ordre sous forme de deux pseudo triplets est également présent. Ce dernier signal est très similaire à celui enregistré pour le dimère de palladium $[Pd(\mathbf{3})]_2$ **12** (Figure 4), la faible différence d'allure du signal pouvant probablement être attribuée aux multiples équilibres du mécanisme réactionnel. La conversion en allylaniline, déterminée par RMN ^{1}H, est alors de 20 %. Après 15 minutes, l'alcool allylique a quantitativement réagi et le signal RMN ^{31}P est toujours semblable, le signal très large autour de δ = 0 ppm ayant presque disparu. Après 30 minutes, aucun signal n'est visible en RMN ^{31}P et tout le catalyseur se présente sous la forme d'une poudre rouge insoluble dans le benzène deutéré, attribuée naturellement au complexe dimérique **12**.

Afin de corréler ces observations avec le mécanisme établi par DFT, le complexe de palladium dimèrique **12** est récupéré par filtration puis lavé au toluène. Mélangé à 20 équivalents d'alcool allylique à température ambiante dans le toluène, aucune réaction n'a lieu, probablement en raison de la grande insolubilité du complexe **12**. Cependant, lorsque le

mélange est chauffé à 50°C, la poudre rouge disparaît pour laisser place à un mélange jaune limpide dont le spectre RMN ^{31}P révèle un singulet à δ = 0.5 ppm (Schéma 9).

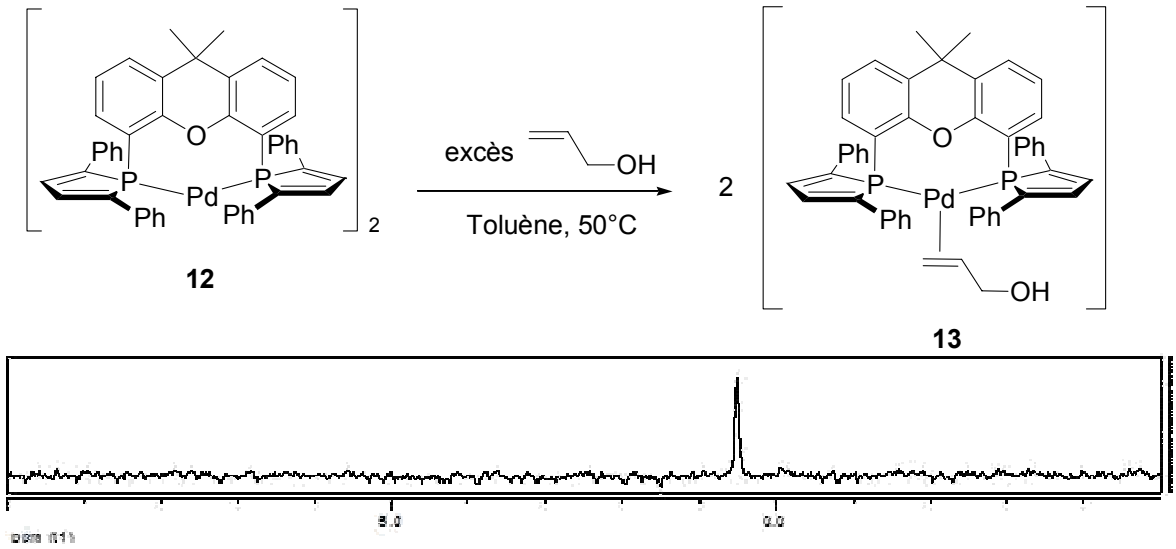


Schéma 9 : Formation supposée de l'intermédiaire réactionnel [Pd(η^2-C_3H_5OH)(DPP-Xantphos)] **13**.

Ce signal a naturellement été attribué à l'intermédiaire **13** de palladium(0) à 16 électrons où l'alcool allylique est η^2-coordiné, [Pd(η^2-C_3H_5OH)(DPP-Xantphos)]. Malheureusement, toute tentative de cristallisation de cet intermédiaire s'est avéré vaine, les cristaux se formant étant toujours ceux du complexe dimérique **12**. De même, une caractérisation par RMN ^{1}H ou ^{13}C n'a pas été possible car l'intermédiaire **13** n'est stable qu'en équilibre avec un grand excès d'alcool allylique. L'évaporation de celui-ci a invariablement conduit au complexe **12**.

Cependant, afin de vérifier que **13** est un intermédiaire du cycle catalytique, son activité pour l'allylation de l'aniline a été testée : préparé à partir de **12** chauffé en présence de 50 équivalents d'alcool allyliques dans le toluène, la formation de **13** et la disparition de **12** ont été vérifiées en RMN ^{31}P. 100 équivalents d'aniline ont été ajoutés alors que le mélange réactionnel revenait à température ambiante. Après 2 heures, la conversion en allylamine s'est avérée complète. Lorsque la même expérience a été reconduite en présence de NH_4PF_6 (20 mol %), la conversion s'est révélée totale après 30 minutes. Il n'est en effet pas surprenant que sans apport de proton, la formation du complexe allylique à partir de **13** soit peu aisée. Le fait que la réaction se produise quand même amène à penser que les probables traces d'acides présentes dans le milieu (venant de l'amine non purifiée) suffisent à promouvoir l'élimination d'eau et ainsi la reformation de l'espèce allylique active.

Une autre preuve indirecte de la structure de l'intermédiaire [Pd(η^2-C_3H_5OH)(DPP-Xantphos)] **13** a été fournie par l'addition au milieu réactionnel précédent (**12** + 20 équivalents d'alcool allylique) d'un excès d'allylammonium (20 équivalents) (Schéma 10).

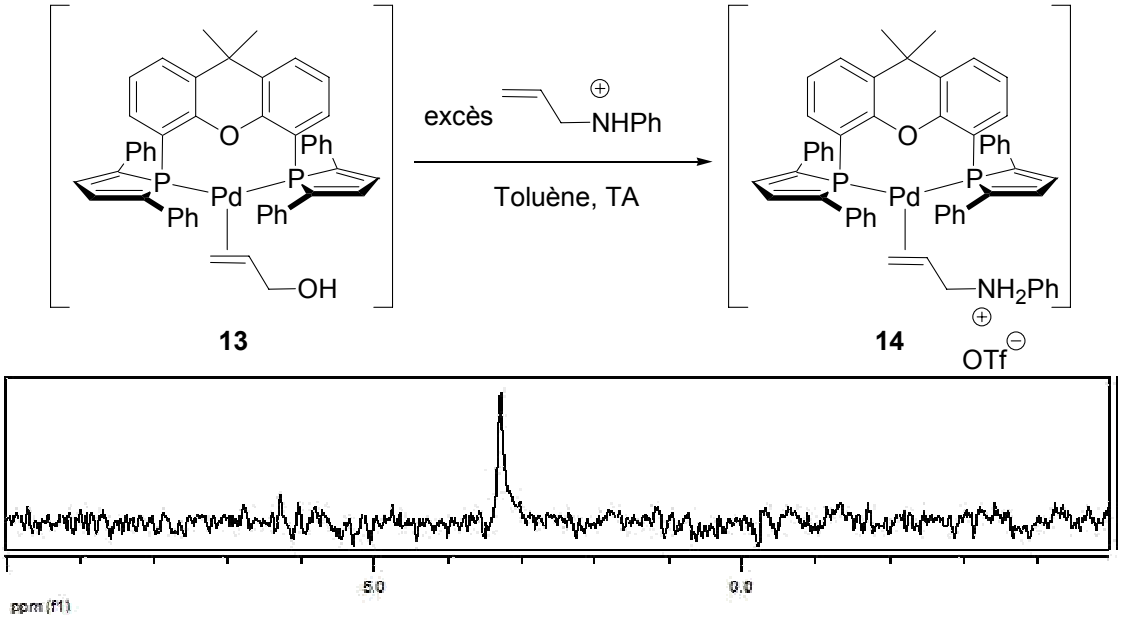
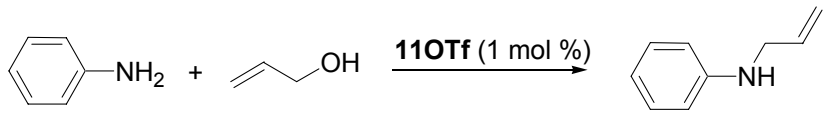


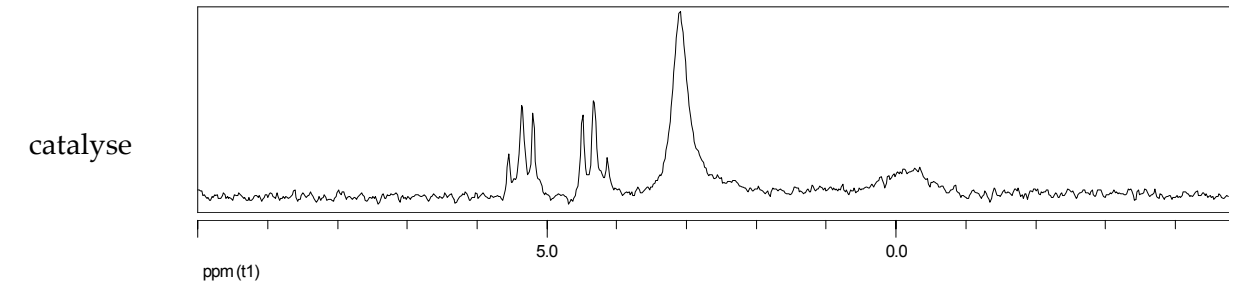
Schéma 10 : Formation supposée de l'intermédiaire réactionnel [Pd(η^2-$C_3H_5NH_2PhOTf$)(DPP-Xantphos)].

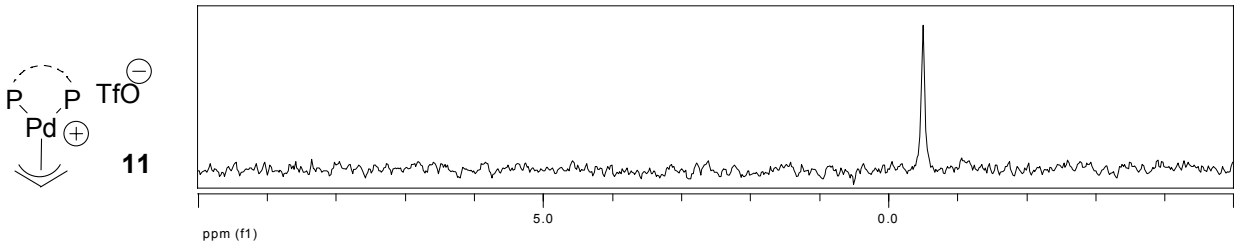
En effet, instantanément après l'ajout à température ambiante d'allylammonium, le signal singulet présent à δ = 0.5 ppm est déplacé à δ = 3.3 ppm, signal plus fin mais correspondant au déplacement chimique du singulet large non attribué au cours de la catalyse. Ce signal ne peut en toute vraisemblance qu'être attribué à l'intermédiaire de palladium(0) à 16 électrons où l'allylammonium est η^2-coordiné, [Pd(η^2-$C_3H_5NH_2PhOTf$)(DPP-Xantphos)] **14**. De même que pour **13**, la liaison Pd-oléfine est trop fragile pour que quelque purification ait permis de l'isoler sans reformation du complexe dimérique **12**.

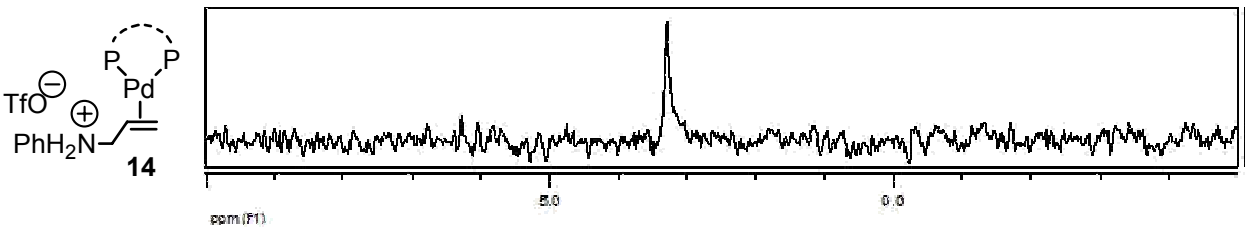
Il a donc été possible de caractériser par RMN ^{31}P tous les intermédiaires du cycle catalytique. Un bilan est présenté sur le Tableau 4, permettant de comparer le spectre visible pendant la réaction catalytique, et les intermédiaires caractérisés indépendamment les uns des autres.

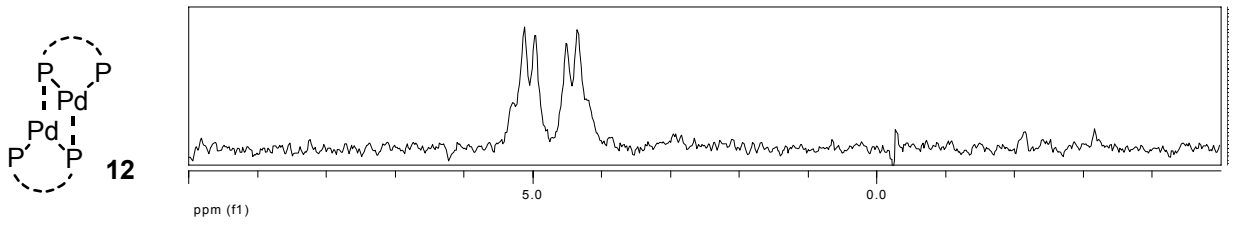
Tableau 4 : Caractérisation par RMN ^{31}P des intermédiaires réactionnels du cycle catalytique.

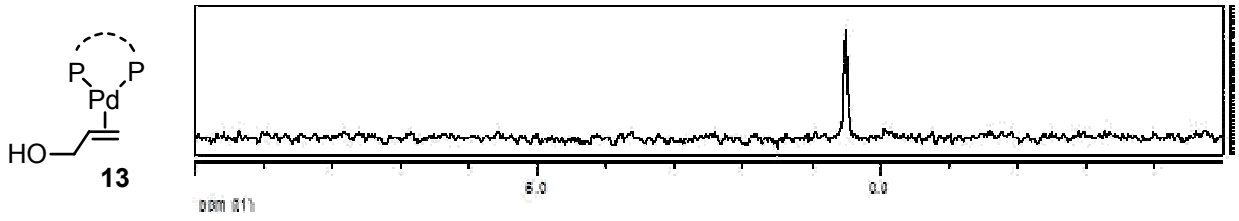












Le mécanisme supposé est présenté sur le Schéma 11. La présence du singulet correspondant à l'intermédiaire **14** pendant que la réaction de catalyse opère pourrait inciter à penser que la décoordination de l'allylammonium est, comme l'avait indiqué l'étude DFT (Chapitre I, **II**), l'étape cinétiquement déterminante. Cependant, la formation facile et

systématique du complexe dimérique **12**, et sa présence permanente au cours du cycle catalytique, traduit inversement la faiblesse de la liaison Pd-oléfine engagée dans cette dissociation. Il est donc plutôt probable que l'angle de morsure et le pouvoir π-accepteur du ligand **10** ait considérablement abaissé l'énergie de cette dissociation.

Inversement, comme nous l'avons vu au Chapitre I, **II.3.**, la dernière étape du cycle est énergétiquement peu dépendante du ligand et devient donc probablement ici l'étape cinétiquement déterminante. L'observation par RMN ^{31}P du signal du complexe **14** est donc simplement la conséquence d'une stabilité légèrement supérieure de celui-ci sur l'intermédiaire [Pd(**10**)] et **13**, qui ne sont jamais visibles dans le milieu réactionnel. La présence du complexe **12** traduit également la difficulté de la réaction de dissociation de ce dernier pour former le complexe **13**.

L'intermédiaire de palladium [Pd(**10**)] à 14 électrons est vraisemblablement en équilibre pendant la réaction avec sa forme dimérique **12** extrêmement stable. Lorsqu'il n'y a plus d'alcool allylique dans le milieu réactionnel, le catalyseur « s'accumule » sous forme de complexe **12**, insoluble.

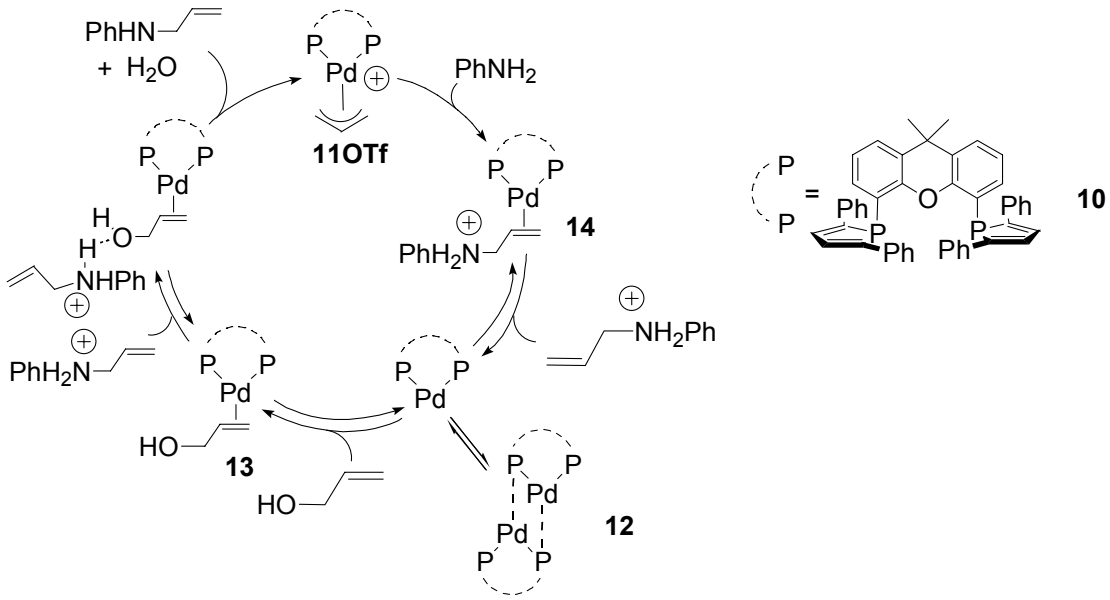


Schéma 11 : Mécanisme d'allylation de l'aniline par l'alcool allylique catalysée par **11OTf**.

Le ligand **10** nous a ainsi permis de collecter des arguments expérimentaux en faveur du mécanisme postulé à la suite de l'étude DFT qui a été menée au laboratoire.[36] Tous les intermédiaires catalytiques supposés ont en effet été reformés indépendamment du cycle, et caractérisés par RMN ^{31}P.

III.3. Rationalisation de l'activité catalytique

Deux facteurs principaux expliquent la très grande activité des complexes **11OTf** et **12** : le fort pouvoir π-accepteur du motif DPP (diphénylphosphole), et le grand angle de morsure des deux complexes (**II.2.**). Nous allons voir que ces effets tendent tous deux à l'augmentation de l'activité des complexes.

En 1996, sur la base de calculs théoriques, Szabo et coll. concluent que l'attaque nucléophile du carbone terminal d'un fragment allyl est favorisée par l'augmentation de l'angle de morsure du catalyseur.[58] Ces conclusions ont été vérifiées expérimentalement par Kamer et coll. qui ont évalué le pouvoir catalytique de plusieurs diphosphines pour l'allylation pallado catalysée,[19] et très récemment par Hartwig et coll. pour une transformation catalytique similaire.[24]

Une orbitale moléculaire antiliante vacante résultant de la combinaison d'une orbitale vacante d_{xy} non liante du métal avec l'orbitale moléculaire n_π du ligand allyle, est particulièrement développée sur les carbones terminaux du fragment allyle, et se trouve être l'orbitale la plus basse vacante du système. Si l'angle de morsure du ligand coordinant le palladium augmente, cette orbitale moléculaire antiliante est stabilisée (Schéma 12). De plus, la présence d'un ligand π-accepteur stabilise l'orbitale d_{xy} non liante du métal. Par conséquent, le double effet de l'angle de morsure et du pouvoir π-accepteur du motif DPP fragilise la liaison Pd-allyle et favorise l'attaque nucléophile sur les carbones terminaux.

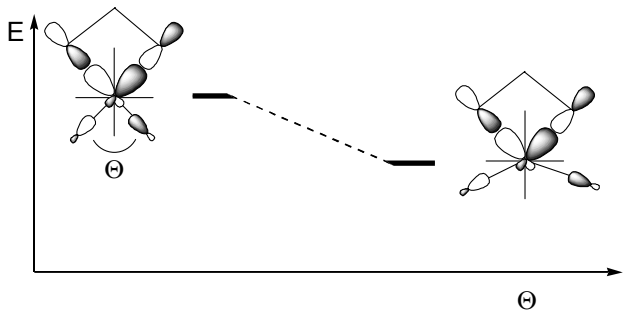


Schéma 12 : Variations énergétiques de la BV d'un complexe [Pd(η^3-allyl)L_2] en fonction de l'angle de morsure L-Pd-L.

Comme nous l'avons précédemment expliqué, une étude menée au laboratoire a montré que l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme est la décoordination de l'allylammonium, formé par l'attaque nucléophile de l'amine sur le fragment allyle, résultant dans la formation du complexe PdL_2 à 14 électrons.[36] Afin d'évaluer le coût énergétique de cet étape dans le cas du ligand DPP-Xantphos **10**, des calculs DFT ont été entrepris. Une comparaison avec le ligand dppe (dppe = 1,2-bis-diphénylphosphinoethane) connu pour être un ligand très peu actif dans ce procédé catalytique (20 % de conversion après 24 h pour 1 mol % de catalyseur) a été faite. En raison du grand nombre d'atomes intervenant dans les

systèmes comparés, la méthode ONIOM (méthode hybride mécanique quantique / mécanique moléculaire)[59] a été utilisée avec la fonctionnelle B3PW91[60, 61] et la base 6-31+G*[62] pour les calculs quantiques, et le champ de force UFF[63] pour la mécanique moléculaire. Les groupes phényles des phospholes du ligand **10**, ceux de la dppe, et celui de l'aniline ont donc été calculés au niveau mécanique moléculaire pour l'optimisation géométrique du système, et un calcul simple point a ensuite été conduit sur l'ensemble du système optimisé, avec un modèle PCM (Polarized Continuum Model, solvant = tétrahydrofurane).[64-67]

Comme prévu, ces calculs ont révélé que la décomplexation de l'allylammonium est bien moins énergétique ($\Delta G^{\pm}$ = 5.9 kcal.mol^{-1}) dans le cas du ligand **10** que dans le cas de la dppe ($\Delta G^{\pm}$ = 22.0 kcal.mol^{-1}) (Schéma 13).

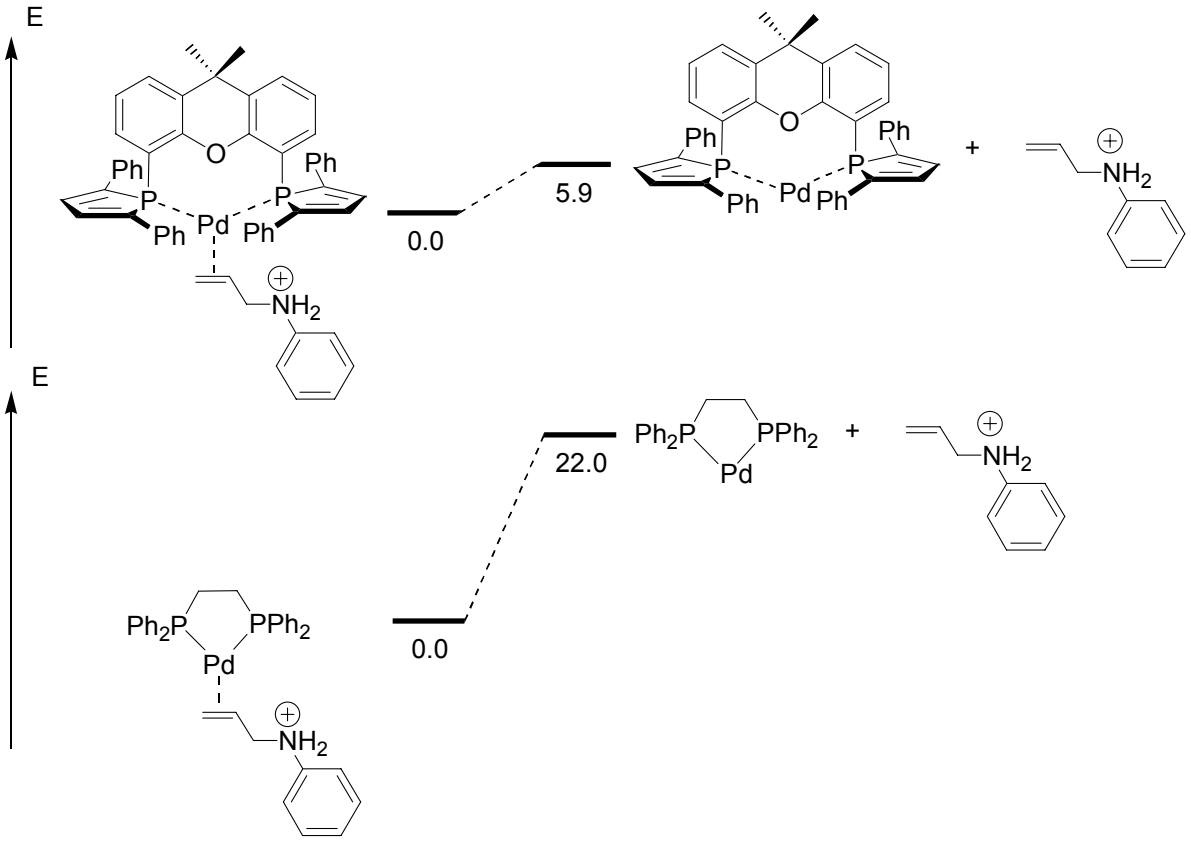


Schéma 13 : Energies requises pour la décoordination du ligand phénylallylammonium pour former les complexes [Pd(**10**)] et [Pd(dppe)]. Les énergies sont données en kcal.mol^{-1}.

III.4. Conclusion

Le couplage du motif diphénylphosphole au squelette carboné du Xantphos a conduit à l'obtention du ligand DPP-Xantphos aux propriétés hautement intéressantes. La combinaison de son pouvoir accepteur généré par les fragments DPP et du grand angle de morsure induit sur les complexes métalliques le rend capable de stabiliser le complexe de

palladium(0) à 14 électrons [Pd**10**] sous forme de dimère. Ceci le rend extrêmement actif en catalyse d'allylation de l'aniline par l'alcool allylique, même lorsque les expériences sont réalisées sans solvant. Il a de plus été possible d'effectuer un suivi de l'évolution des espèces catalytiques par RMN ^{31}P, ce qui nous a permis de confirmer expérimentalement le mécanisme qui avait été déterminé par DFT.

IV. DEALLYLATION DES ETHERS ALLYLIQUES CATALYSEE PAR [PD(ALLYL)(DPP-XANTPHOS)][OTF]

Le complexe [Pd(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf] (**11OTf**) s'étant avéré être un catalyseur très efficace pour l'allylation de l'aniline par l'alcool allylique, ses capacités en allylation de l'aniline par les éthers allyliques ont été explorées (Schéma 14). De plus, afin de confirmer le parallèle entre cette réaction et l'allylation par les alcool allyliques, et de rationaliser les propriétés du ligand DPP-Xantphos **10** dans cette réaction, son mécanisme sera étudié expérimentalement et par DFT.

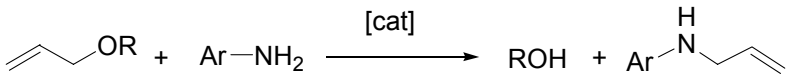
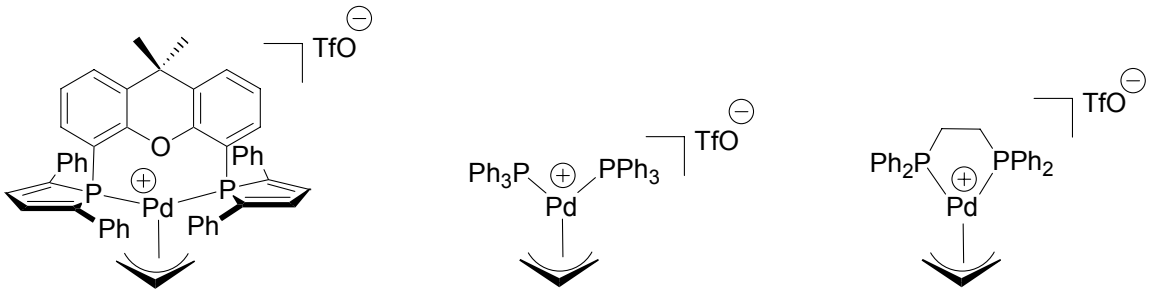


Schéma 14 : Déallylation catalytique d'éthers allyliques catalysée par des complexes de palladium.

IV.1. Résultats catalytiques

Afin d'établir un lien simple entre les propriétés géométriques et électroniques des ligands utilisés, et l'activité des complexes correspondants dans cette réaction, les trois complexes de palladium allyliques [Pd(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf] (**11OTf**), [Pd(η^3-allyl)(PPh_3)$_2$][OTf] (**15OTf**) et [Pd(η^3-allyl)(dppe)][OTf] (**16OTf**) ont été synthétisés (Schéma 15).



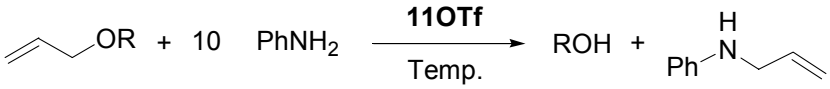
11OTf **15OTf** **16OTf**

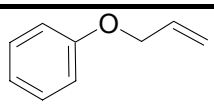
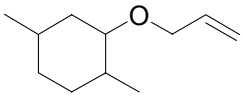
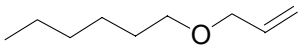
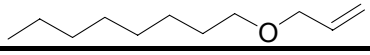
Schéma 15 : Catalyseurs utilisés dans la réaction de déallylation des éthers allyliques.

Les réactions de déallylation ont été conduites selon le protocole établi par Ozawa et coll.,[68] à savoir sur des éthers allyliques substitués par des groupements alkyles et aryles, en présence de 10 équivalents d'aniline jouant le double rôle de réactif nucléophile et de solvant.

Considérons dans un premier temps l'activité du catalyseur **11OTf**. La déallylation du phényléther allylique est bien plus rapide que celle des alkyléthers (Tableau 5, entrée 1) puisqu'elle est quantitative en 40 minutes pour une charge catalytique de seulement 0.1 % à 30°C. Des temps de réactions plus importants, une charge catalytique de 1 mol %, ainsi qu'un chauffage à 50°C ont été nécessaires afin de réaliser la déallylation du 2,5-diméthylcyclohexyléther (Tableau 5, entrée 2), de l'hexyléther et de l'octyléther (Tableau 5, entrée 3 et 4).

Tableau 5 : Déallylation d'éthers allyliques.[a]



Entrée	**11OTf** (mol %)	Substrat	Temp. (°C)	Temps	Rdt [b]
1	0.1		30	40 min	98 %
2	1 mol		50	1 h	95 %
3	1 mol		50	1 h	98 %
4	1 mol		50	4 h	95 %

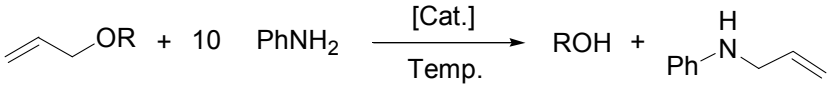
[a] Conditions réactionnelles : 0.5 mmol de ROC_3H_5, 5 mmol de $PhNH_2$ et catalyseur.

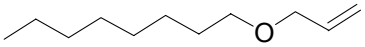
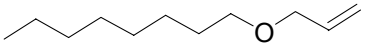
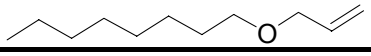
[b] Après le temps de réaction indiqué correspondant à une conversion complète observée en GC, le mélange réactionnel est évaporé, de l'eau est ajoutée, et le produit est extrait avec de l'éther éthylique. La phase organique correspondante est alors purifiée par colonne chromatographique flash.

Le grand excès d'aniline et l'absence de solvant se sont révélés être des facteurs décisifs dans l'efficacité de ce système catalytiques. En effet, avec une charge catalytique et une température de réaction identique (**11OTf** 1 mol %, 50 °C), la déallylation de l'hexyléther allylique dans le THF comme solvant avec deux équivalents d'aniline nécessite un temps de réaction de 12 h pour atteindre une conversion quantitative, alors qu'une heure suffit lorsque l'aniline est utilisée comme solvant.

Les activités des catalyseurs **11OTf**, **15OTf** et **16OTf** ont été comparées dans la réaction de déallylation de l'octyléther allylique, conduite à 50°C avec une charge catalytique de 2 mol % (Tableau 6). Comme supposé, l'ordre de réactivité est tout à fait similaire à celui observé en allylation de l'aniline par l'alcool allylique (Chapitre I, **II**). Le complexe [Pd(η^3-C_3H_5)(dppe)][OTf] **16OTf** s'est en effet avéré inefficace pour cette réaction (entrée 1) tandis que le complexe [Pd(η^3-C_3H_5)(PPh_3)$_2$][OTf] **15OTf** a permis une conversion de 45 % en alcool en 24 h (entrée 2). Le complexe [Pd(η^3-C_3H_5)(DPP-Xantphos][OTf] **11OTf** s'est donc révélé être le catalyseur le plus efficace dans cette réaction, puisque permettant une conversion en alcool et allylaniline de 97 % en 2 h (entrée 3). L'ordre de réactivité observé suggère donc une grande similarité entre le mécanisme d'allylation de l'aniline par les éthers allyliques et l'alcool allylique.

Tableau 6 : Déallylation de l'octyléther allylique catalysée par **11OTf**, **15OTf** et **16OTf**.[a]



Entrée	[Cat.] (mol %)	Substrat	Temp.(°C)	Temps	Rdt [b]
1	**16OTf** (2)		50	24h	0 %
2	**15OTf** (2)		50	24h	45 %
3	**11OTf** (2)		50	2h	97 %

[a] Conditions réactionnelles : 0.5 mmol de ROC_3H_5, 5 mmol de $PhNH_2$ et catalyseur.
[b] Après le temps de réaction indiqué correspondant à une conversion complète observée en GC, le mélange réactionnel est évaporé, de l'eau est ajoutée, et le produit est extrait avec de l'éther éthylique. La phase organique correspondante est alors purifiée par colonne chromatographique flash.

IV.2. Expériences mécanistiques

IV.2.a. Réaction du complexe dimérique [Pd(DPP-Xantphos)]$_2$ 12 avec l'allylphényléther

Afin d'étudier expérimentalement les similitudes entre les deux mécanismes d'allylation par l'alcool allylique ou les éthers allylique, nous avons tenté d'isoler des intermédiaires à partir du complexe de palladium(0) **12**. Ce dernier a donc été chauffé à 50°C dans l'acétonitrile en présence de 10 équivalents de phényléther allylique d'une part, d'hexyléther allylique d'autre part. Le mélange, originalement rouge et hétérogène en raison de la non solubilité du complexe dimérique, est devenu jaune et homogène. Il se caractérise alors dans les deux cas par un signal RMN ^{31}P δ = 0.5 ppm, similaire au signal apparu en présence d'alcool allylique (formation du complexe **13**).

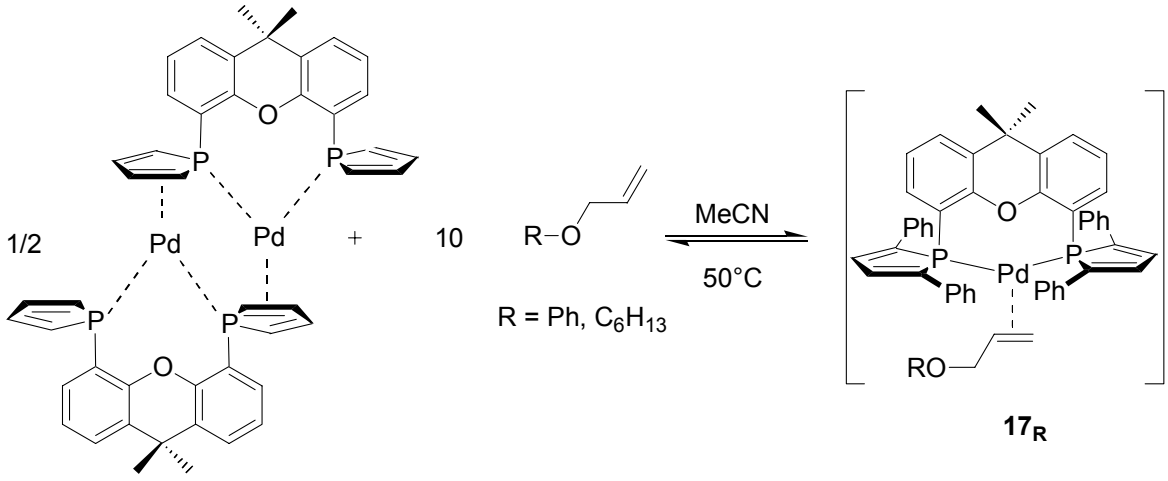


Schéma 16 : Formation supposée des complexe [Pd(η^2-allyléther)(DPP-Xantphos)] **17$_R$** à partir du complexe **12** et d'éther allylique (les groupes phényles du complexe **12** ont été omis par souci de clarté).

Ayant supposé la formation du complexe équivalent [Pd(η^2-allyléther)(DPP-Xantphos)] **17$_R$**, nous avons tenté une purification de ce complexe. Malheureusement, comme dans le cas du complexe **13**, **17$_R$** n'est stable qu'en présence d'excès d'oléfine, et toute tentative d'évaporation ou de purification a conduit à la cristallisation du complexe de palladium(0) **12**, confirmant la labilité du ligand oléfine et ainsi la fragilité de la liaison Pd-allyléther.

L'hypothèse que le complexe **17$_R$** formé soit en réalité le complexe de palladium allylique résultant de l'addition oxydante du palladium dans la liaison C_{allyl}-$O_{éther}$ est totalement exclue. Les contre-ions phénolate ou hexanoate étant au moins aussi nucléophile que l'aniline, ceux-ci attaqueraient en effet le fragment allyle pour former les complexes **17$_R$**

ou **12**. De plus, l'apparition du signal RMN correspondant au complexe $\mathbf{17_R}$ est observée pour l'hexyléther, alors que l'addition oxydante des complexes de palladium(0) dans les alkyléthers allyliques n'a jamais été reportée (Chapitre I, **III.2.**).

IV.2.b. Réaction du complexe formé [Pd(η²-allylphényléther)(DPP-Xantphos)] avec une source de proton

Une réactivité particulière du complexe $\mathbf{17_{Ph}}$ a fourni une nouvelle preuve indirecte de sa formulation. L'ajout d'un équivalent de NH_4PF_6 à la solution d'acétonitrile du complexe $\mathbf{17_{Ph}}$ a en effet permis d'observer un léger déplacement du signal RMN ^{31}P de δ = 0.5 ppm à δ = -1 ppm. Le dernier complexe ainsi formé a pu être isolé sous forme de poudre jaune stable à l'air, et a été caractérisé par RMN (^1H et ^{13}C), analyse élémentaire et diffraction des rayons X. Sa structure (présentée en annexe cristallographique) a révélé la formation du complexe de palladium allylique $\mathbf{11PF_6}$.

Il est intéressant de noter que lorsque le complexe $\mathbf{11PF_6}$ a été cristallisé à partir du mélange réactionnel et sans purification préalable, le cristal résolu par diffraction des rayons X contient une demi-molécule de phénol par maille (résultant de la déallylation de l'allyléther).

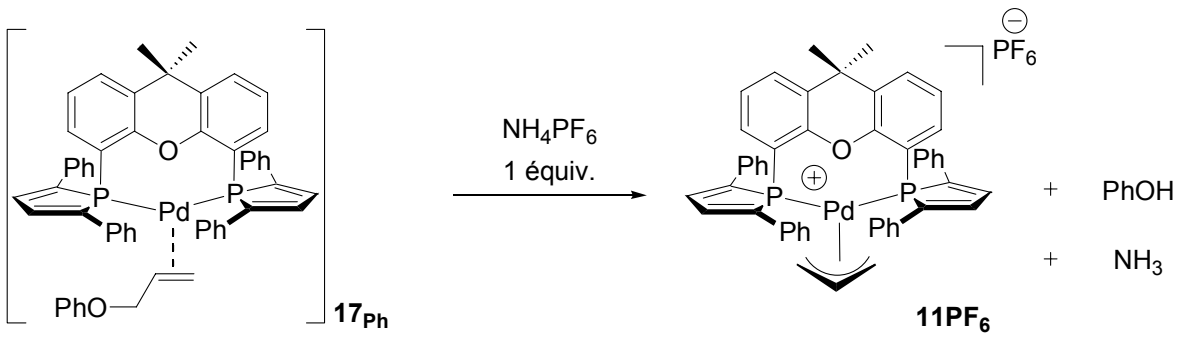


Schéma 17 : Formation du complexe $\mathbf{11PF_6}$ à partir du complexe **12** par ajout d'une source de proton.

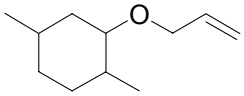
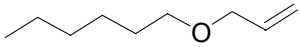
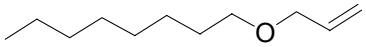
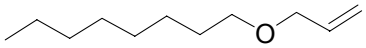
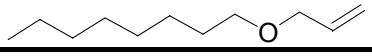
Cette formation du complexe $\mathbf{11PF_6}$ à partir du complexe **12** montre que le clivage de la liaison C_{allyl}-$O_{éther}$ peut être assisté par une source de proton comme un ammonium. Il s'agit d'un parallèle important avec le mécanisme proposé pour la réaction d'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques où l'étape de régénération de l'espèce catalytique est assistée par l'allylammonium présent en solution par protonation de l'alcool.

IV.3. Un nouveau système catalytique

La formation instantanée et à température ambiante de l'espèce active **11PF$_6$** à partir du complexe **17** par clivage de la liaison C_{allyl}-$O_{éther}$, suggère l'importance de la concentration en proton du milieu réactionnel pour la dernière étape. De nouvelles expériences catalytiques ont donc été lancées avec une quantité d'ammonium optimisée à 20 mol %.

Cet ajout permet d'obtenir des conversions quantitatives à température ambiante sur les différents substrats testés (2,5-diméthylcyclohexyléther, hexyléther et *n*-octyléther allylique) avec le complexe **11OTf** comme catalyseur (Tableau 7, entrées 1 à 3, à comparer aux entrées 2 à 4 du Tableau 5). Cet additif permet donc une accélération notable de la réaction catalytique, alors que l'aniline est maintenant diluée dans l'acétonitrile afin de promouvoir la solubilisation de l'ammonium. Dans les même conditions expérimentales, l'ajout de NH_4PF_6 permet d'obtenir une conversion quantitative du *n*-octyléther allylique en 8 h à température ambiante alors que sans cette ajout la conversion est de 23 % dans les mêmes conditions expérimentales (Tableau 7, entrée 3). Cependant, le complexe **16OTf** ne permet aucune conversion en 24 h à 50°C avec une charge catalytique de 2 mol % (Tableau 7, entrée 5), et le complexe **15OTf** voit son activité légèrement améliorée par l'ajout d'additif (Tableau 7, entrée 4 à comparer à l'entrée 2 du Tableau 6.

Tableau 7 : Catalyse de déallylation d'éthers allyliques dans l'acétonitrile en présence de NH_4PF_6.[a]

Entrée	[Cat.] (mol %)	Substrat	Temp.(°C)	Temps	Rdt [b]
1	**11OTf** (1)		TA	4 h	99 %
2	**11OTf** (1)		TA	6 h	94 %
3	**11OTf** (1)		TA	8 h	97 % (23 %) [c]
4	**15OTf** (2)		50	24 h	73 %
5	**16OTf** (2)		50	24 h	0 %

[a] Conditions catalytiques : 0,5 mmol de ROC_3H_5, 5 mmol d'aniline, catalyseur, 20 mol % de NH_4PF_6 dans 1 mL d'acétonitrile.

[b] Après le temps de réaction indiqué correspondant à une conversion complète observée en GC, le mélange réactionnel est évaporé, de l'eau est ajoutée, et le produit est extrait avec de l'éther éthylique. La phase organique correspondante est alors purifiée par colonne chromatographique flash.

[c] Sans l'ajout de NH_4PF_6.

IV.4. Etude DFT

Une étude DFT a été réalisée afin d'établir le mécanisme de cette réaction catalytique. Il s'agit en particulier de déterminer si le mécanisme est similaire à celui qui a été proposé pour la réaction d'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques.

IV.4.a. Modélisation

Cette étude vise à déterminer si la présence d'un allyléther à la place d'un alcool allylique change de manière importante le profil énergétique de la réaction catalytique. Un modèle extrêmement simple a donc été choisi pour étudier la comparaison des deux mécanismes. Le complexe catalytique considéré est le complexe **I** [Pd(η^3-C_3H_5)(PH_3)$_2$] et les substrats sont d'une part l'alcool allylique et d'autre part le méthyléther allylique (Schéma 18).

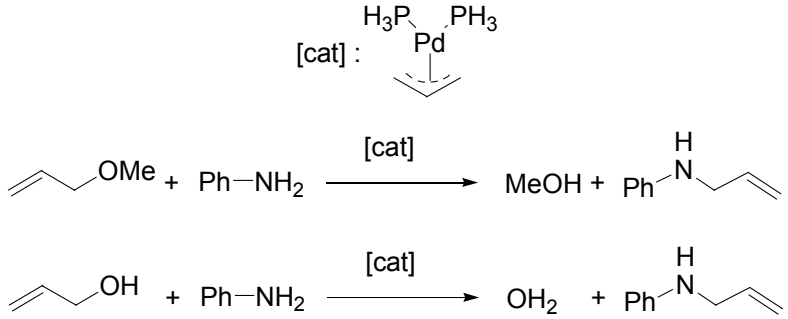


Schéma 18 : Réactions catalytiques considérées théoriquement.

Les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle B3PW91,[60, 61] la base 6-31+G(d) a été utilisée pour tous les atomes hors métal (H, C, O, P, N) et le potentiel de cœur de Hay-Wadt[69] associé à une base de valence double-ζ (441s/2111p/311d) avec une polarisation f (exponentiel 1,472)[70] a été choisie pour le métal. Les énergies présentées sont les énergies libres calculées en phase gazeuse.

IV.4.b. Calculs des deux cycles catalytiques

Le mécanisme de déallylation du méthyléther allylique a été entièrement calculé ainsi que celui de l'allylation de l'alcool allylique par l'aniline. Les résultats obtenus sont présentés Schéma 19.

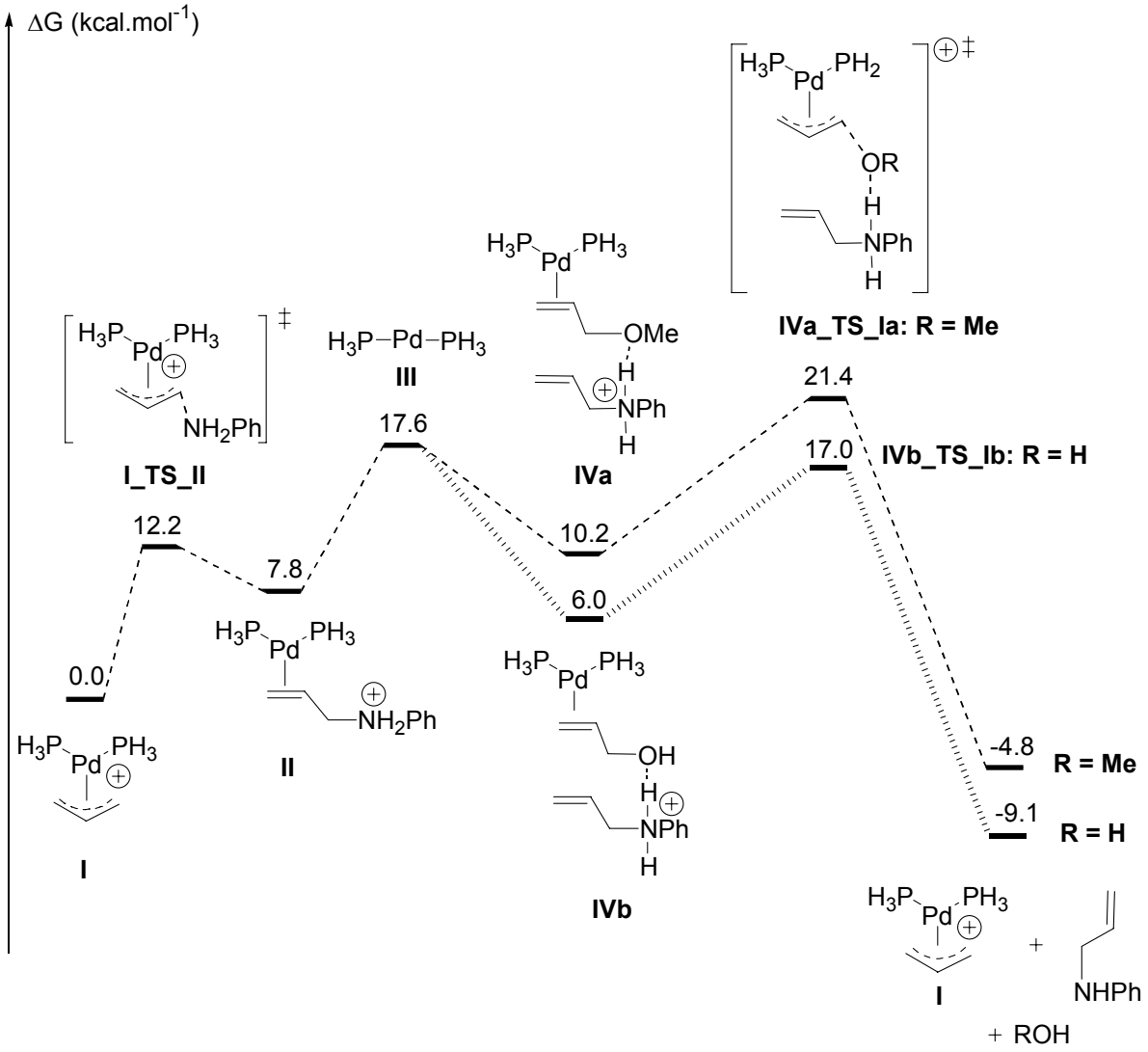


Schéma 19 : Comparaison des profils énergétiques des réactions d'allylation de l'aniline à partir de l'alcool allylique et du méthyléther allylique.

Les deux mécanismes ne diffèrent que par l'énergie de coordination du substrat (alcool allylique *vs* méthyléther allylique), coordination qui est plus favorable de 4,2 kcal.mol^{-1} dans le cas de l'alcool allylique. La cinétique ($\Delta G_{IVa_TS_Ia}^{\ddagger}$ = 11.2 kcal.mol^{-1} *vs* $\Delta G_{IVb_TS_Ib}^{\ddagger}$ = 11.0 kcal.mol^{-1}) ainsi que la thermodynamique ($\Delta G_{IVa_TS_Ia}$ = -15.0 kcal.mol^{-1} *vs* $\Delta G_{IVb_TS_Ib}$ = -15.1 kcal.mol^{-1}) de la réaction d'élimination sont comparables. L'état de transition **IVa_TS_Ia** est présenté Figure 5, les distances et angles significatifs étant listés dans la légende. Notons finalement que la thermodynamique globale de la réaction catalytique est plus favorable dans le cas de l'allylation de l'aniline par l'alcool allylique que par le méthyléther allylique (ΔG = -9.1 kcal.mol^{-1} *vs* ΔG = -4.8 kcal.mol^{-1}).

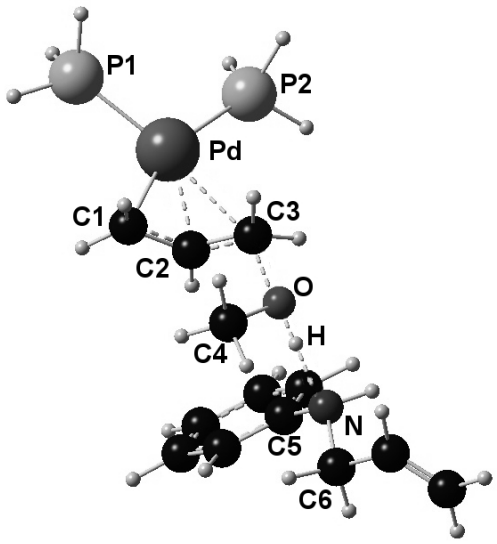


Figure 5 : Etat de transition **IVa_TS_Ia**. Distances (Å) et angles (deg.) significatifs : Pd-P1 : 2,334 ; Pd-P2 : 2,363 ; Pd-C1 : 2,111 ; Pd-C2 : 2,184 ; Pd-C3 : 2,783 ; C3-O : 1,844 ; O-C4 : 1,431 ; O-H : 1,037 ; H-N : 1.640 ; N-C5 : 1.433 ; N-C6 : 1,488 ; P1-Pd-P2 : 103,0 : C3-O-H : 109,7 ; O-H-N : 177,2.

Il apparaît clairement que les profils énergétiques observés sont très similaires et que le mécanisme de la déallylation de l'allyléther par l'aniline est semblable à celui proposé pour la réaction d'allylation des amines par l'alcool allylique. Notons tout de même que la réaction de déallylation apparaît légèrement défavorisée par rapport à la réaction d'allylation et nécessite donc des conditions expérimentales légèrement plus dures (température, concentration des réactifs, charge de catalyseur…), ce qui est observé expérimentalement. L'écart d'énergie d'environ 4 kcal.mol^{-1} entre ces deux mécanismes traduit en réalité la plus grande basicité de l'alcool allylique (pKa ~ -2) par rapport à l'éther allylique (pKa ~ -3.5). Il serait donc à priori possible d'envisager ce type de réaction pour un grand nombre de substrat dont la basicité est suffisante pour que l'étape **IV_TS_I** soit réalisable.

L'assistance acide au clivage de la liaison C-O$_{éther}$ ainsi postulé est de plus cohérente avec les résultats de Tsukamoto, Kondo et coll. [71] qui corrèlent le clivage d'un éther allylique au pK$_a$ de l'additif utilisé (Schéma 20). Dans leur étude, l'utilisation de l'acide diméthylbarbiturique comme additif semble en effet être optimale car son pKa est inférieur à celui des autres additifs considérés par les auteurs.

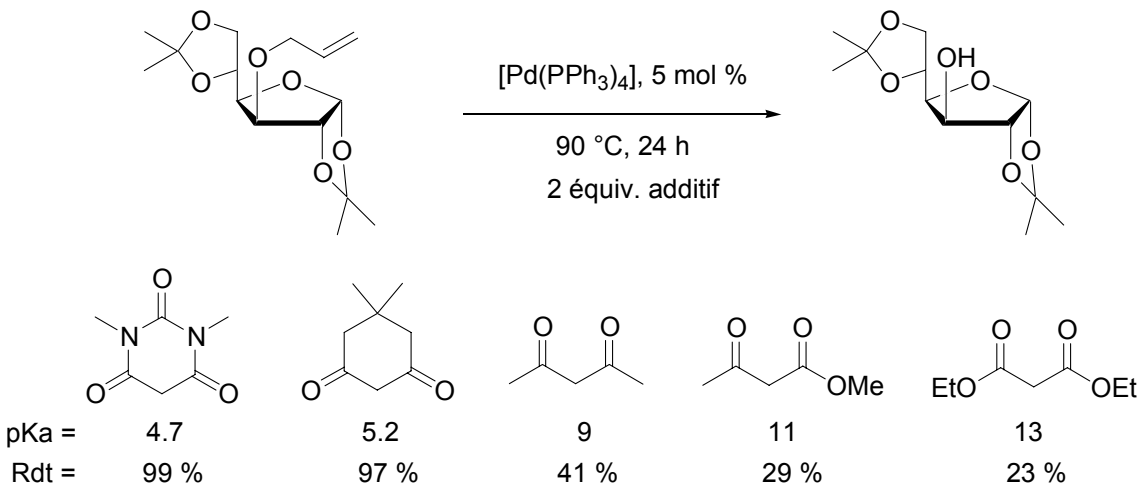


Schéma 20 : Déprotection d'un éther allylique par catalyse au palladium.

IV.5. Conclusion

L'étude d'allylation de l'aniline précédemment conduite avait montré qu'en présence d'aniline, le complexes de palladium allylique **11OTf** forme le complexe de palladium(0) à 16 électrons **14** où l'allylammonium est η^2-coordiné et peut être libéré pour former le complexe de palladium(0) à 14 électrons qui dimérise pour former le complexe **12**. Des expériences supplémentaires ont été conduites et ont montré qu'à partir du complexe de palladium(0) **12**, d'allyléther, et d'une source de proton, un complexe de palladium allylique peut se former. Un mécanisme de déallylation des allyléthers par l'aniline, très proche de l'allylation de l'aniline par l'alcool allylique, a donc pu être proposé. Une étude comparée DFT des deux mécanismes a été réalisée et a démontré la plausibilité du cycle proposé pour la déallylation (Schéma 21).

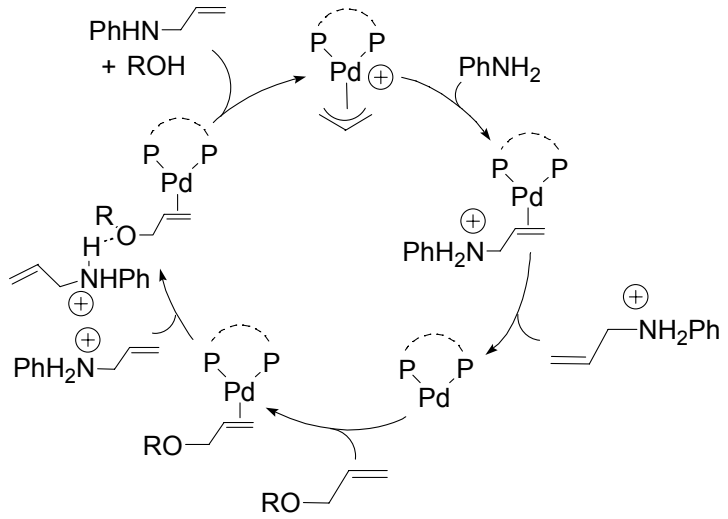


Schéma 21 : Mécanisme proposé pour la réaction de déallylation d'éthers allyliques.

La compréhension de ce mécanisme réactionnel a permis de proposer un système catalytique combinant l'activité du complexe de palladium allylique de DPP-Xantphos **11OTf** à l'ajout d'une source de proton en quantité catalytique (NH_4PF_6, Schéma 22). Ce système s'est avéré extrêmement efficace puisqu'il permet de réaliser la déallylation d'éthers à température ambiante, avec formation simultanée d'allylaniline.

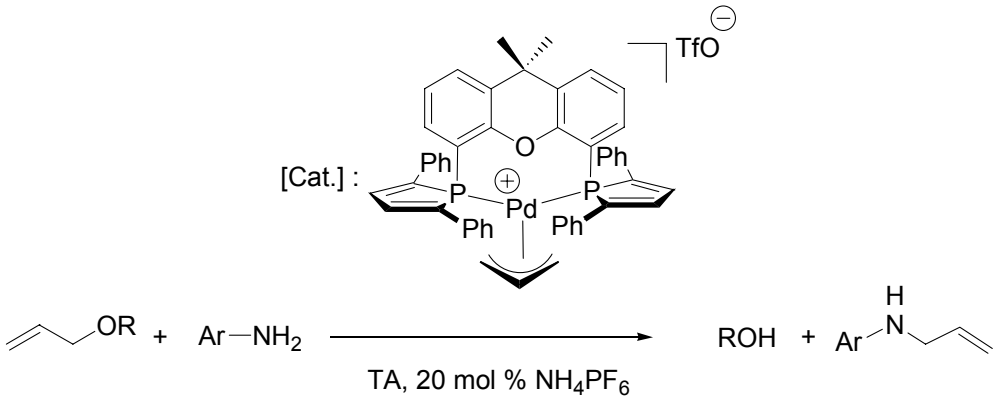


Schéma 22 : Système catalytique proposé pour la déallylation d'allyléthers.

Il peut aussi être intéressant de noter que la procédure « d'hydrogénolyse » proposée par Tsuji en 1979[72] est basé sur l'utilisation du formiate d'ammonium (Chapitre I, **III.1.**). Etant donné que cette procédure fait intervenir une source de proton (NH_4^+), un mécanisme incluant un clivage de la liaison C-$O_{éther}$ par protonation de l'allyléther coordiné pourrait être envisagé. Le formiate interviendrait dans une seconde étape pour former un complexe de [Pd(η^2-propène)$(L)_2$] à partir du complexe [Pd(η^3-allyl)$(L)_2$] (Schéma 23).

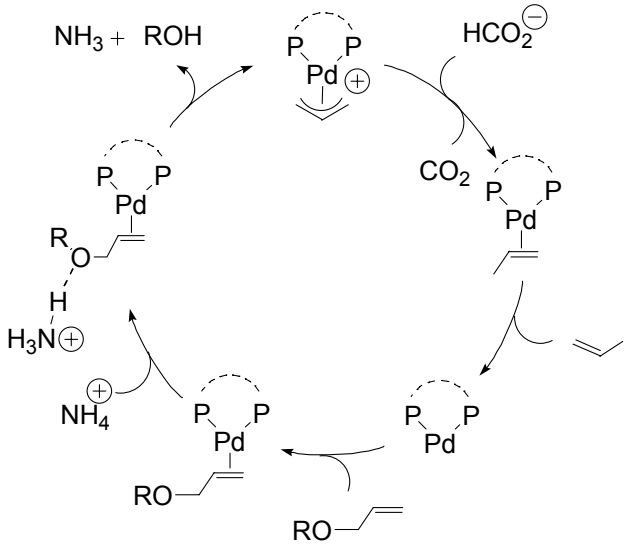


Schéma 23 : Cycle catalytique « alternatif » de la réaction d'hydrogénolyse par le formiate d'ammonium.

L'étape de clivage de la liaison C-O$_{éther}$ (**IV_TS_I**) assistée par NH_4^+ devrait être similaire à celle calculée précédemment. Le profil énergétique du transfert d'un hydrure du formiate vers le complexe palladium allylique **I** est présenté Schéma 24. Nous pouvons remarquer que ce transfert est accessible énergétiquement ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 10.2 kcal.mol^{-1}) et très exothermique ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = -19.1 kcal.mol^{-1}), et conduit de plus à la formation de CO_2 et de propène qui sont gazeux. Ce mécanisme parait donc tout à fait acceptable.[1]

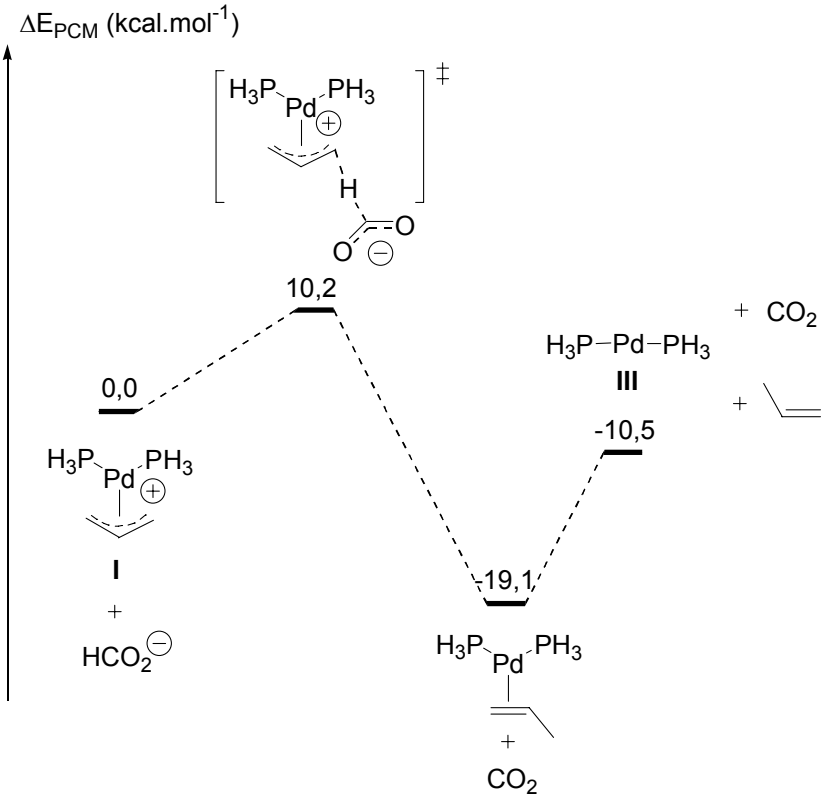


Schéma 24 : Etapes du cycle catalytique présenté Schéma 23 impliquant l'ion formiate.

[1] Compte tenu du la forte charge de l'ion formiate, nous présentons les énergies obtenues par calculs « simple point » PCM sur les géométries obtenus en DFT en considérant le THF comme solvant.

V. BIBLIOGRAPHIE

[1] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299.
[2] P. Dierkes, P. van Leeuwen, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1999**, 1519.
[3] Z. Freixa, P. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1890.
[4] P. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1443.
[5] P. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741.
[6] P. C. J. Kamer, P. W. N. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Accounts Chem. Res.* **2001**, *34*, 895.
[7] M. Kranenburg, Y. E. M. Vanderburgt, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
[8] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616.
[9] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, *19*, 872.
[10] P. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*, 1.
[11] J. J. Carbo, F. Maseras, C. Bo, P. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7630.
[12] R. P. J. Bronger, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **2003**, *22*, 5358.
[13] W. Goertz, P. C. J. Kamer, P. vanLeeuwen, D. Vogt, *Chem. Commun.* **1997**, 1521.
[14] W. Goertz, W. Keim, D. Vogt, U. Englert, M. D. K. Boele, L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1998**, 2981.
[15] W. Goertz, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, D. Vogt, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 1614.
[16] E. Burello, P. Marion, J. C. Galland, A. Chamard, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 803.
[17] J. T. van der Vlugt, A. C. Hewat, S. Neto, R. Sablong, A. M. Mills, M. Lutz, A. L. Spek, C. Muller, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 993.
[18] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, D. Vogt, W. Keim, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, 2177.
[19] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 25.
[20] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 155.
[21] R. J. van Haaren, C. J. M. Druijven, G. P. F. van Strijdonck, H. Oevering, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, *10*, 1549.
[22] R. J. van Haaren, G. P. F. van Strijdonck, H. Oevering, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 837.
[23] M. Ahmed, R. P. J. Bronger, R. Jackstell, P. C. L. Kamer, P. van Leeuwen, M. Beller, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 8979.
[24] A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828.
[25] L. M. Klingensmith, E. R. Strieter, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Organometallics* **2006**, *25*, 82.
[26] Y. A. Veits, E. V. Mutsenek, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 207.
[27] J. J. Yin, M. M. Zhao, M. A. Huffman, J. M. McNamara, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3481.
[28] J. J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6043.
[29] Y. Guari, G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 475.

[30] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3694.
[31] J. G. Ji, T. Li, W. H. Bunnelle, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4611.
[32] R. P. J. Bronger, S. M. Silva, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2004**, 1590.
[33] R. P. J. Bronger, J. P. Bermon, J. Herwig, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 789.
[34] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **1999**, *18*, 4765.
[35] R. P. J. Bronger, S. M. Silva, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **2002**, 3044.
[36] O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306.
[37] C. Thoumazet, H. Grutzmacher, B. Deschamps, L. Ricard, P. le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911.
[38] C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 361.
[39] S. Holand, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 1796.
[40] S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Kruger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 75.
[41] M. Melaimi, C. Thoumazet, L. Ricard, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2988.
[42] C. Thoumazet, M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, *22*, 1580.
[43] C. Thoumazet, L. Ricard, H. Grutzmacher, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 1592.
[44] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.
[45] H. Z. Liang, S. Ito, M. Yoshifuji, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 425.
[46] O. Piechaczyk, M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 1204.
[47] Y. Masuyama, M. Kagawa, Y. Kurusu, *Chem. Lett.* **1995**, 1121.
[48] S. C. Yang, C. W. Hung, *Synthesis* **1999**, 1747.
[49] S. C. Yang, C. W. Hung, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5000.
[50] S. C. Yang, W. H. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 953.
[51] S. C. Yang, C. L. Yu, Y. C. Tsai, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7097.
[52] Y. Tamaru, Y. Horino, M. Araki, S. Tanaka, M. Kimura, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5705.
[53] M. Kimura, R. Mukai, N. Tanigawa, S. Tanaka, Y. Tamaru, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7767.
[54] M. Kimura, M. Futamata, K. Shibata, Y. Tamaru, *Chem. Commun.* **2003**, 234.
[55] H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4085.
[56] K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3241.
[57] N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Tetrahedon Lett.* **2004**, *45*, 3101.
[58] K. J. Szabo, *Organometallics* **1996**, *15*, 1128.
[59] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. matsubara, S. Sieber, K. J. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
[60] A. D. J. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 5648.
[61] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
[62] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von Ragué Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
[63] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
[64] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237.
[65] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
[66] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
[67] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
[68] H. Murakami, T. Minami, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4482.
[69] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

[70] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
[71] H. Tsukamoto, T. Suzuki, Y. Kondo, *Synlett* **2003**, 1105.
[72] J. Tsuji, T. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 613.

CHAPITRE IV : LE DMP-XANTPHOS. APPLICATION EN DIMERISATION DE L'ETHYLENE

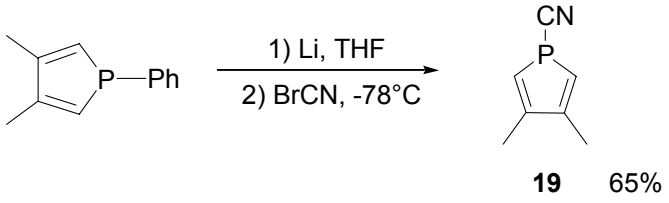
I. INTRODUCTION

Le DPP-Xantphos s'est avéré être un ligand aux propriétés tout à fait exceptionnelles, que ce soit par son mode coordination générant un très angle de morsure, ou par son pouvoir π-accepteur suscité par les motifs DPP. Son très grand encombrement et sa rigidité, qui contribuent à lui conférer ces propriétés, limitent cependant son champ d'investigation. L'impossibilité de le coordiner à certains précurseurs comme le nickel(II) ou le cobalt(II), nous a incité à nous interroger sur la possibilité de synthétiser d'autres ligands de type Xantphos mais comportant un autre motif phosphole. Ceci permettrait de continuer à exploiter les nombreux avantages que comportent les ligands possédant de grands angles de morsure, notamment en catalyse, en explorant de nouvelles propriétés électroniques et / ou stériques. Nous nous sommes donc intéressés au motif 3,4-diméthylphosphole (DMP), stériquement très différent du DPP puisque très peu encombré, et déjà exploité comme ligand en catalyse.[1, 2]

II. LE DMP-XANTPHOS

II.1. Synthèse

Nous avons naturellement décidé d'évaluer en tout premier lieu la faisabilité de la méthode employée pour la synthèse de DPP-Xantphos. Ceci s'est avéré d'autant plus évident que la synthèse de l'intermédiaire 1-cyano-3,4-dimethylphosphole **19** est déjà décrite dans la littérature[3] (Schéma 1).



19 65%

Schéma 1 : Synthèse du cyanophosphole **19**.

Après purification, le cyanophosphole **19** est isolé avec un rendement de 65 % sous la forme d'une poudre blanche légèrement sensible à l'air et devant être conservée sous azote.

L'addition du cyanophosphole **19** sur le sel de 9,9'-dimethylxanthene 4,5-dilithié à basse température dans le THF a conduit au DMP-Xantphos **20** désiré avec un rendement de 55 % (Schéma 2). Celui-ci a été isolé sous la forme de poudre blanche également légèrement sensible à l'oxydation, et a été caractérisé par RMN (^{31}P, ^{1}H et ^{13}C) et analyse élémentaire.

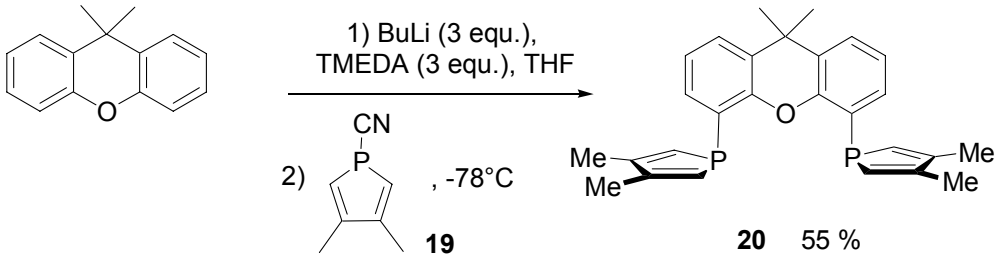


Schéma 2 : Synthèse du DMP-Xantphos **20**.

Il n'a malheureusement pas été possible de cristalliser le ligand **20** libre, malgré de nombreuses tentatives avec plusieurs systèmes de solvant.

II.2. Chimie de coordination au palladium

DMP-Xantphos **20** a été coordiné au palladium grâce au précurseur dimérique [Pd(η^3-allyl)Cl]$_2$. Dans le dichlorométhane et en présence de AgOTf, le complexe **21OTf** est formé à température ambiante (Schéma 3). Il a été isolé sous la forme d'une poudre blanche également légèrement sensible à l'oxydation, et caractérisé complètement par RMN (^{31}P, ^{1}H, ^{13}C), analyse élémentaire, et spectroscopie des rayons X.

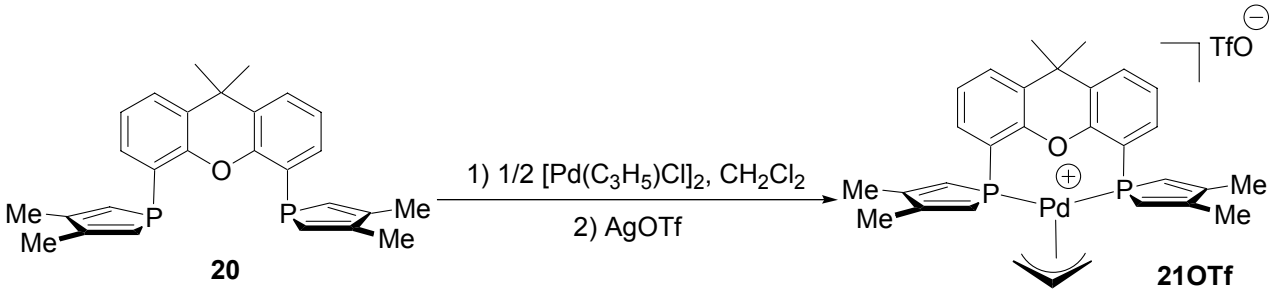


Schéma 3 : Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(**20**)][OTf] **21OTf**.

La structure cristallographique de **21OTf**, présentée Figure 1, montre une géométrie en Y pour les deux phosphores et le fragment allyle, ce qui est habituel pour un complexe ML$_3$ d^8 à 16 électrons.

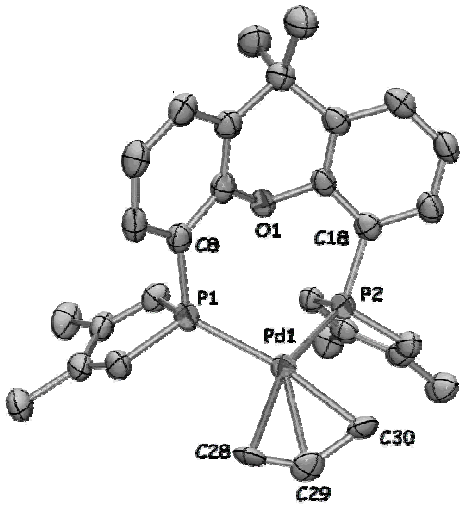


Figure 1 : Structure RX du complexe [Pd(η^3-allyl)(**20**)][OTf] **21OTf**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : C(28)-C(29), 1.26(2) ; C(29)-C(30), 1.41(4) ; Pd(1)-C(28), 2.24(2) ; Pd(1)-C(29), 2.18(1) ; Pd(1)-C(30), 2.13(4) ; Pd(1)-P(1), 2.31(1) ; Pd(1)-P(2), 2.32(1) ; P(1)-C(8), 1.83(1) ; P(2)-C(18), 1.81(1) ; C(29)-Pd(1)-P(1), 127.9(2) ; C(29)-Pd(1)-P(2), 127.3(2) ; P(1)-Pd(1)-P(2), 103.4(1) ; C(8)-P(1)-Pd(1), 113.1(1) ; C(18)-P(2)-Pd(1), 114.8(1).

Cependant, l'orientation du plan contenant les deux phosphores et le fragment [Pd(allyl)] est très différente dans les deux structures **11** et **21** (Schéma 4). Il est possible de définir un angle Θ entre les deux plans P1 (plan du fragment [Pd(allyl)]) et P2 (plan du tricycle du xanthène). Alors que P1 est quasiment coplanaire de P2 dans la structure de **11OTf** (Θ = 175.7°), il lui est presque perpendiculaire dans la structure de **21OTf** (Θ = 114.0°).

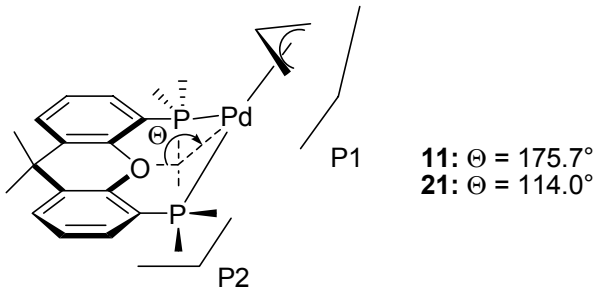


Schéma 4 : Déplacement du fragment [Pd(allyl)] par rapport au plan médian du ligand dans les complexes **11** et **21**.

Une vue « de dessous » proposée sur la Figure 2 illustre ces distorsions, qui semblent être le fruit de l'encombrement stérique généré par le schéma de substitution du phosphole. La conformation plane de **11OTf** semble en effet minimiser les répulsions stériques entre les groupements phényles substituants les phospholes en position ortho. Dans **21OTf**, les positions ortho des phospholes sont non substituées, ce qui lui permet de tourner librement autour de la liaison $C_{xanthene}$-P afin d'adopter la conformation la plus stable, qui

rejette le fragment [Pd(allyl)] hors du plan P2. Notons qu'une distorsion similaire est observée dans la structure de [Pd(η^3-allyl)(Xantphos)][OTf] (Θ = 137.9°) où on peut s'attendre à des répulsions stériques entre les groupements phényles, mais dans une moindre mesure en raison de la plus grande flexibilité de la fonction diphénylphosphine (le Xantphos est le ligand originalement synthétisé par Van Leeuwen et coll. et Hilledebrand et coll., où le xanthène est substitué en positions 4 et 5 par le motif diphénylphosphine PPh_2).[4, 5]

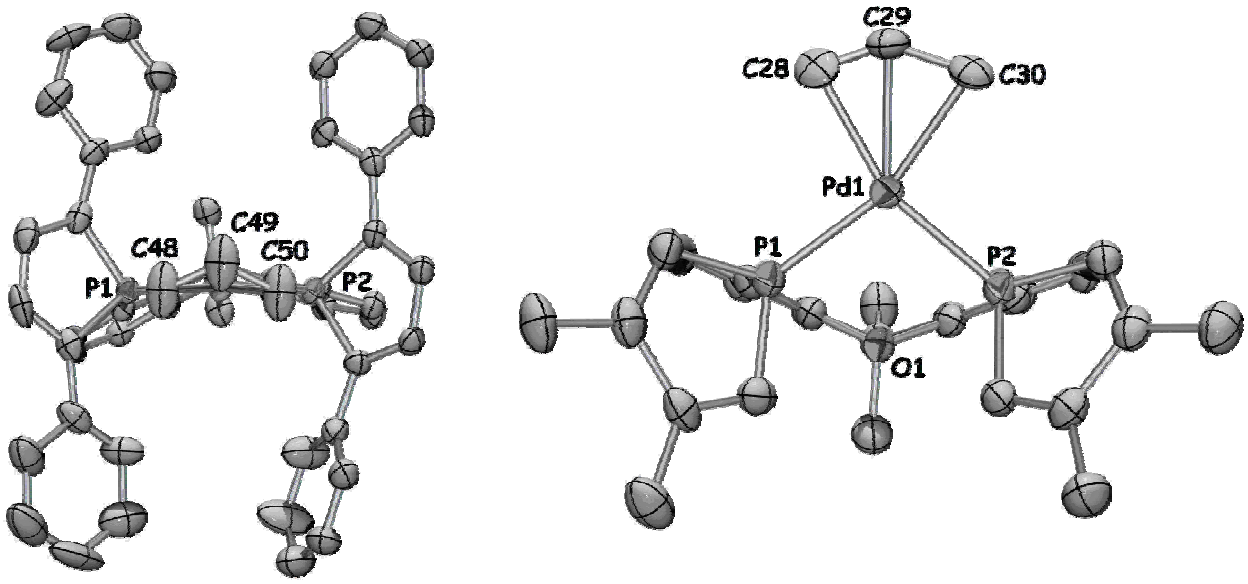


Figure 2 : Vues des complexes [Pd(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf] (**11OTf**, à gauche) et [Pd(η^3-allyl)(DMP-Xantphos)][OTf] (**21OTf**, à droite) montrant les positions relatives des fragments [Pd(allyl)] par rapport au plan médian des ligands (plan du tricycle xanthène).

Il apparaît qu'une conséquence directe de ces distorsions est la valeur de l'angle de morsure α = P-Pd-P des complexes correspondants. Plus l'encombrement stérique est important, plus le fragment [Pd(allyl)] est ramené vers le plan P2 du ligand, plus l'angle de morsure est important. Le Tableau 1 montre l'évolution de l'angle de morsure α avec l'angle d'orientation Θ du plan P1 par rapport à P2.

Tableau 1 : Corrélation entre l'angle Θ et l'angle de morsure α.

Ligand	DPP-Xantphos	Xantphos	DMP-Xantphos
Θ [Pd(η^3-allyl)(L)][OTf]	175.7°	137.9°	114.0°
α [Pd(η^3-allyl)(L)][OTf]	116.1(1)°	108.1(1)°	103.4(1)°

De par les différences structurelles qu'il est susceptible d'imposer aux complexes qu'il coordine, le DMP-Xantphos **20** se révèle être un ligand tout à fait différent du ligand DPP-Xantphos **10**. Une réactivité originale est donc attendue.

Tout comme son homologue **11Cl**, **21Cl**, résultant de la formation du complexe de palladium allylique sans addition de sel d'argent, et caractérisé en RMN ^{31}P par un signal singulet à δ = 4.5 ppm comme **21OTf**, se révèle être peu stable en solution. Par analogie avec la procédure suivie au chapitre III pour **11Cl**, un équivalent de malonate de diméthyle a été additionné sur le complexe **21Cl** dans le THF (Schéma 5).

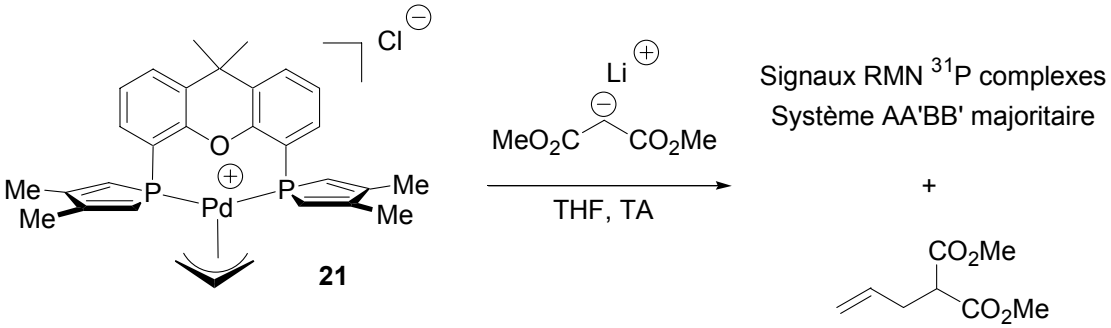


Schéma 5 : Réactivité du complexe **21Cl** en présence d'un anion malonate.

Dans ce cas, plusieurs espèces caractérisées par des signaux RMN ^{31}P complexes sont apparues. Un signal majoritaire de type AA'BB' se distingue cependant des autres (rendement approximatif déterminé par RMN ^{31}P = 60 %). N'étant pas possible de l'isoler par traitement chimique, une diffusion d'hexanes dans ce mélange brut a été réalisée et a heureusement conduit à la cristallisation du complexe **22**, dont la structure est représentée sur la Figure 3.

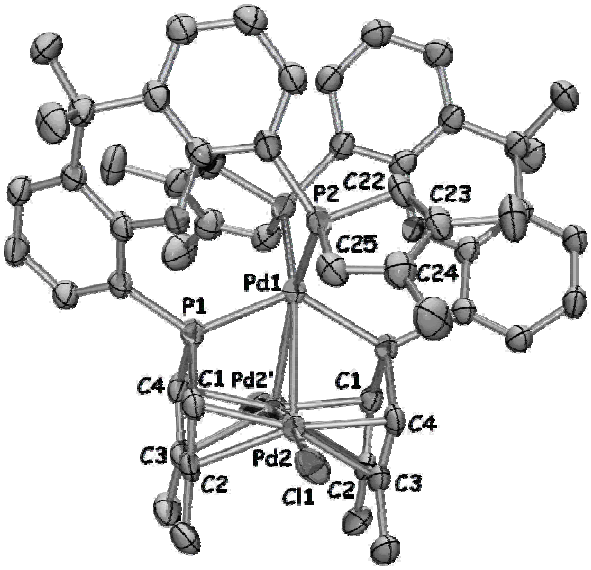


Figure 3 : Structure RX du complexe [Pd_3Cl_2(DMP-Xantphos)$_2$] **22**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd(1)-P(1), 2.317(1) ; Pd(1)-P(2), 2.397(1) ; Pd(1)-Pd(2), 2.850(1) ; P(1)-C(1), 1.789(4) ; C(1)-C(2), 1.419(5) ; C(2)-C(3), 1.452(6) ; C(3)-C(4), 1.403(5) ; P(1)-C(4), 1.795(4) ; Pd(2)-C(1), 2.159(3) ; Pd(2)-C(2), 2.321(3) ; Pd(2)-C(3), 2.329(3) ; Pd(2)-C(4), 2.149(3) ; Pd(2)-Cl(1), 2.406(1) ; Pd(2)-Pd(2'), 2.576(1) ; P(2)-C(22), 1.787(3) ; C(22)-C(23), 1.350(5) ; C(23)-C(24), 1.479(6) ; C(24)-C(25), 1.364(5) ; P(2)-C(25), 1.783(4) ; P(1)-Pd(1)-P(1'), 129.6(1) ; P(2)-Pd(1)-P(2'), 99.0(1) ; Pd(2')-Pd(1)-Pd(2), 53.7(1) ; Pd(2')-Pd(2)-Pd(1), 63.1(1).

Il apparaît que cette structure est très différente de celle du palladium(0) dimère **12** obtenu dans les mêmes conditions avec le DPP-Xantphos. **22** est un complexe de palladium trinucléaire comportant deux ligands DMP-Xantphos. Chacun d'eux se comporte comme un donneur de 8 électrons. Les deux phosphores sont en effet coordinés en mode η^1 au palladium central, alors qu'un des deux phospholes de chaque ligand donne 4 électrons par coordination en mode η^2 de chacune de ses doubles liaisons aux deux différents fragments Pd(2)-Cl. Ceux-ci se retrouvent donc encapsulés par deux cycles phospholes qui se développent sur deux plans parallèles. Mathey et coll. ont déjà reporté une structure de complexe de cobalt dinucléaire où deux motifs 3,4-diméthylphospholyl sont coordinés à la fois par leur phosphore et par leur système diénique.[6] Dans ce complexe cependant, chaque cobalt est coordiné aux deux doubles liaisons d'un cycle phosphole et à l'atome de phosphore de l'autre. **22** est donc à notre connaissance le seul complexe organométallique où deux atomes de métal sont coordinés uniquement par le système π de deux phospholes.

Cette organisation particulière soulève le problème du comptage d'électrons dans la structure de **22**. Si 8 électrons sont donnés par les quatre phosphores présents au palladium central, 8 électrons par les systèmes diéniques des phospholes aux deux fragments [PdCl], et 4 électrons par les atomes de chlore, **22** est un complexe à 48 électrons comportant un atome

de palladium(0) à 18 électrons et deux atomes de palladium(I). Ceux-ci sont chacun entourés de 16 électrons, six apportés par les ligands (deux doubles liaisons des phospholes et un atome de chlore), et un par la liaison Pd(2)-Pd(2'). Notons que cette liaison Pd(2)-Pd(2') (2.576(1) Å) est significativement plus courte que les liaisons Pd(2)-Pd(1) et Pd(2')-Pd(1) (2.850(1) Å). Ceci nous a conduit à considérer que l'atome de palladium(0) central n'est pas lié aux fragments [PdCl].

Aucun mécanisme expliquant la formation du complexe **22** n'a pu à ce jour être proposé, mais une synthèse plus directe selon un nouveau protocole a été proposée. Si nous considérons que le complexe **22** résulte de la réaction de deux équivalents de ligand avec deux précurseurs de palladium(0) et un précurseur de palladium(II), il est possible de faire réagir deux équivalents de ligand **20** avec deux équivalents de $[Pd(dba)_2]$ et un équivalent de $[Pd(COD)Cl_2]$ dans le THF à température ambiante (Schéma 6).

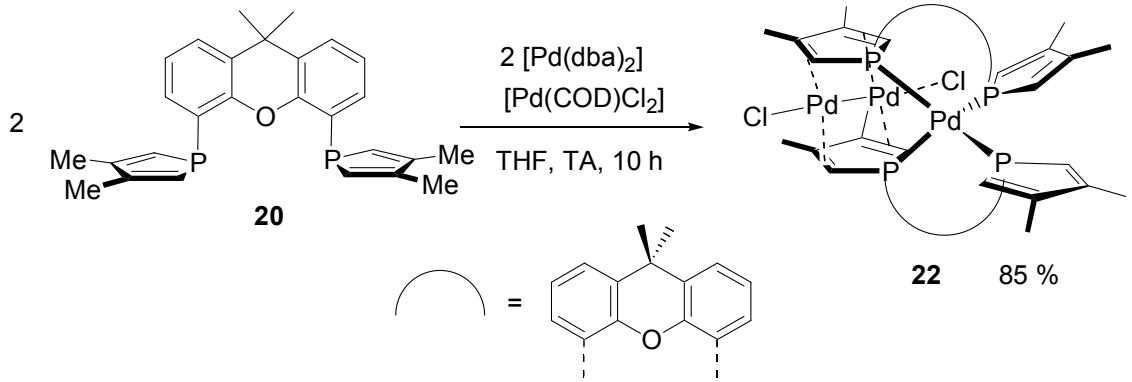


Schéma 6 : Synthèse du complexe $[Pd_3Cl_2(DMP\text{-}Xantphos)_2]$ **22**.

Le signal RMN ^{31}P correspondant au ligand libre disparaît peu à peu pour laisser place au signal du complexe **22**. Après 10 heures d'agitation, ce dernier est la seule espèce détectable par RMN ^{31}P dans le milieu réactionnel. Après évaporation du solvant et lavage du solide résultant avec de l'éther, le complexe **22** est obtenu sous forme de poudre noire avec un rendement de 85 %. Ce complexe a été totalement caractérisé par RMN (^{31}P, ^{1}H, ^{13}C) et analyse élémentaire.

II.3. Chimie de coordination au nickel

Contrairement au DPP-Xantphos **10**, DMP-Xantphos **20** peut être coordiné au fragment $[NiBr_2]$. Le mélange du précurseur $[NiBr_2(DME)]$ (DME = diméthoxyéthane) et d'un équivalent de ligand **20** dans le dichlorométhane à température ambiante conduit en effet à une coloration bleu noire immédiate du milieu réactionnel, mettant en évidence la coordination (Schéma 7).

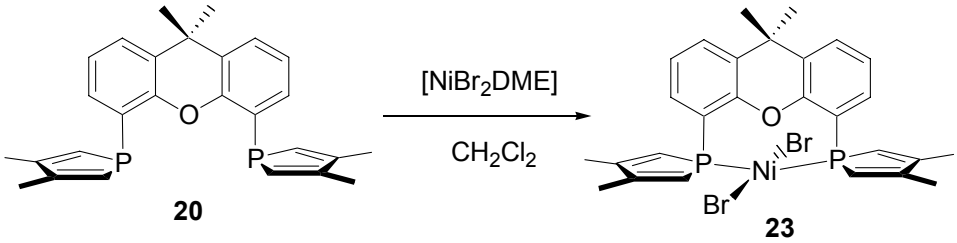


Schéma 7 : Synthèse du complexe [$NiBr_2$(**20**)] **23**.

La caractérisation de ce complexe **23** n'a cependant pas été immédiate. En effet, aucun signal n'a pu être enregistré en RMN ^{1}H ou ^{31}P à température ambiante, suggérant la formation d'un complexe paramagnétique. Ceci est cohérent avec un complexe de nickel(II) d^8 adoptant une géométrie tétraédrique. Cependant, lorsque la température est diminuée à -40°C, le spectre RMN ^{31}P révèle l'apparition d'un signal très large ($\nu_{1/2}$ = 840 Hz) autour de δ = 0 ppm. Celui-ci s'affine à mesure que la température décroît, le spectre révélant à -80°C un singulet à 4.3 ppm ($\nu_{1/2}$ = 98 Hz), indicateur d'un état fondamental de spin singulet. Lors du refroidissement du tube RMN, la solution du complexe **23** dans le dichlorométhane est également passé de bleu-noire à température ambiante, à violette pale à froid, suggérant un changement d'état de spin. Ce phénomène s'est avéré être totalement réversible. Malheureusement, le spectre RMN ^{1}H enregistré à -80°C n'a pas permis de caractérisation du complexe **23**, les signaux obtenus étant large et indistincts.

La diffusion d'hexanes dans une solution de **23** dans le dichlorométhane à température ambiante a permis d'obtenir des cristaux bleus violets. Le complexe **23** a donc été caractérisé par diffraction des rayons X. La structure de **23** est présentée sur la Figure 4.

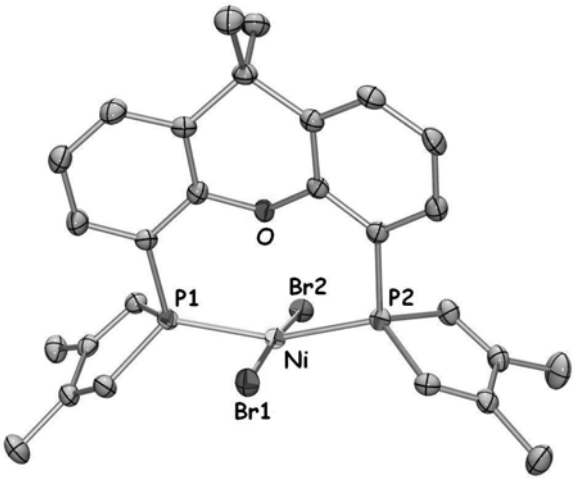


Figure 4 : Structure RX du complexe [$NiBr_2$(**20**)] **23**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.192(1) ; Ni-P(1), 2.203(1) ; Ni-Br(2), 2.303(1) ; Ni-Br(1), 2.326(1) ; Ni-O, 2.481(1) ; P(1)-Ni-P(2), 158.7(1) ; P(2)-Ni-Br(2), 92.1(1) ; P(1)-Ni-Br(2), 93.6(1) ; P(2)-Ni-Br(1), 88.7(1) ; P(1)-Ni-Br(1), 87.8(1) ; Br(2)-Ni-Br(1), 173.8(1) ; O-Ni-P(2), 80.2(1) ; O-Ni-P(1), 78.8(1) ; O-Ni-Br(2), 95.7(1) ; O-Ni-Br(1), 90.5(1).

Contrairement à la structure tétraédrique que nous avions supposée après avoir enregistré un spectre RMN ^{31}P vierge à température ambiante, le complexe **23** adopte une structure ML_5 pyramidale à base carrée. Les deux groupements phospholes et les deux bromes sont coordinés en *trans* deux à deux au sein d'un même plan, et l'oxygène du xanthène pointe vers le métal en position apicale. En examinant plus attentivement les longueurs de liaison, il apparaît que la liaison Ni-O de 2.481(1)Å est trop longue pour que nous considérions qu'une liaison s'établit. Un mode de coordination similaire a déjà été observé pour [$NiBr_2$(4,5-bis{di[(2-*tert*-butyl)phényl]phosphonito}-9,9-diméthylxanthene].[7] L'angle de morsure P1-Ni-P2 du complexe **23** est de 158.7(2)°, et l'angle Br1-Ni-Br2 est de 173.8(1)°. Le complexe **23** doit alors plutôt être considéré comme un complexe plan carré dans lequel une interaction apicale faible Ni-O intervient. Notons que dans les complexes comportant une liaison Ni-O répertoriés dans la littérature, la longueur moyenne enregistrée est de 2.15 Å.[8]

Un comportement original a été observé pour le complexe **23**. Lorsque celui-ci est dissous dans le THF à température ambiante, la solution résultante est bleu-noire comme cela était le cas dans le dichlorométhane, mais l'abaissement de la température à -80°C provoque un changement de couleur de la solution qui devient verte. Contrairement à ce qui avait été observé dans le dichlorométhane, aucun signal RMN n'apparaît lorsque la température est portée à -80°C. Ce phénomène nous a conduit à suggérer qu'à basse température, un nouveau complexe **24** est formé, avec une molécule de THF coordinée en seconde position apicale (Schéma 8). Ce phénomène est également totalement réversible.

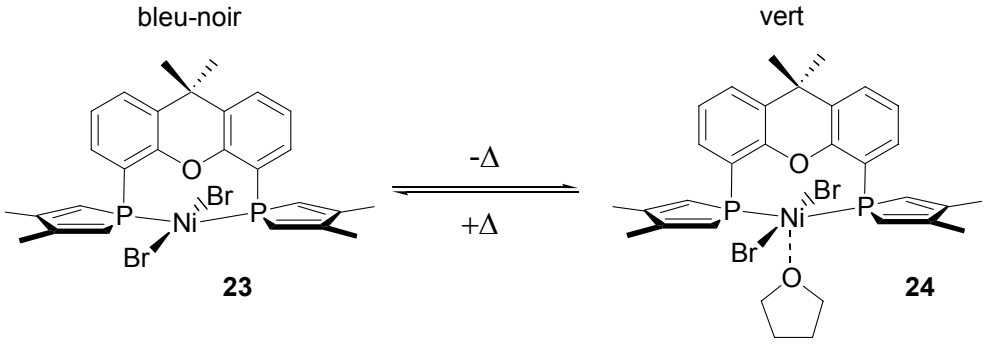


Schéma 8 : Equilibre thermochromique du complexe **23**.

Un tel phénomène a déjà été reporté dans la littérature. Plusieurs exemples de complexes de nickel(II) en présence ou absence de solvant coordinant et à diverses températures, ont en effet été étudiés, et des corrélations solvant / température / géométrie / état de spin ont été établies. Il a par exemple été mis en évidence qu'une diminution de température en présence d'un solvant coordinant peut faire évoluer un complexe plan carré d'état de spin singulet vers un complexe octaédrique d'état de spin triplet où deux molécules de solvant occupent les deux positions apicales.[9, 10] Malheureusement, dans notre cas,

aucune tentative de cristallisation du complexe **24** à basse température ne s'est avérée fructueuse.

Afin de lever l'apparente incohérence entre l'absence de signal RMN ^{31}P du complexe **23** à température ambiante et sa géométrie plan carrée, et afin de justifier la formation du complexes **24** qui n'a pas pu être mise en évidence spectroscopiquement que par l'absence de signal RMN ^{31}P à basse température, des calculs DFT seront entrepris par la suite (**IV**).

III. LE DMP ET LE XANTPHOS

Afin de poursuivre notre étude sur la structure électronique de ces complexes de DMP-Xantphos **20**, et de faire la part des choses entre l'effet géométrique et l'effet électronique des substituants, nous nous sommes demandés quel serait le comportement d'une part des complexes du Xantphos, d'autre part des complexes du DMP (1-phényl-3,4-diméthylphosphole). Le Xantphos est en effet susceptible de modéliser de manière satisfaisante l'effet géométrique induit par le squelette carboné du xanthène, alors que le DMP reproduit à priori fidèlement les effets électroniques imposés par le motif 3,4-diméthylphosphole.

III.1. Le complexe [NiBr2Xantphos]

[$NiBr_2$(Xantphos)] **26** a été préparé par addition d'un équivalent de Xantphos **25** sur le précurseur [$NiBr_2$(DME)] dans le dichlorométhane. La solution vire instantanément au vert, indiquant que la coordination s'est effectuée (Schéma 9).

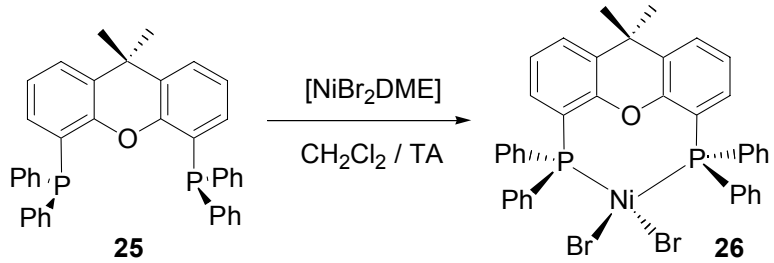


Schéma 9 : Synthèse du complexe [$NiBr_2$(**25**)] **26**.

Aucun signal RMN n'a pu être détecté, suggérant une structure de complexe de nickel(II) tétraédrique et paramagnétique. L'enregistrement d'un spectre RMN ^{31}P à basse température n'a conduit à l'obtention d'aucun signal dans le dichlorométhane ou le THF, et aucun changement de couleur n'a pu être constaté. Nous en avons donc conclu que la structure du complexe **26** et son état de spin sont invariants avec la température et le solvant dans lequel il est dilué. La structure tétraédrique supposée a été confirmée par diffraction

des rayons X (Figure 5). Une diffusion de toluène dans une solution de **26** dans le dichlorométhane a en effet conduit à l'obtention de cristaux verts. La distance de 3.222(2) Å entre le nickel et l'oxygène caractérise l'absence d'interaction entre ces deux atomes.

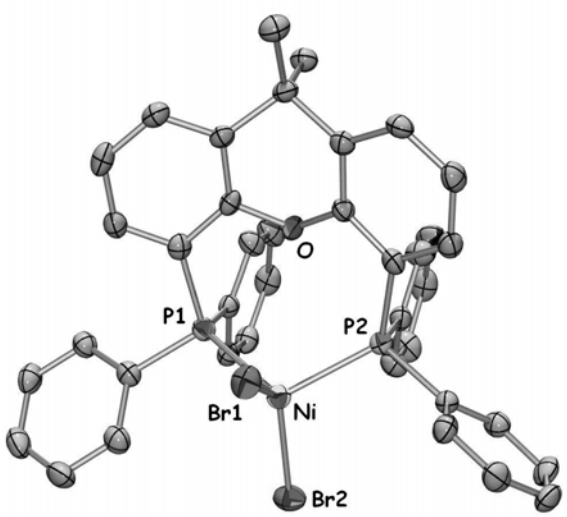


Figure 5 : Structure RX du complexe [$NiBr_2$(**25**)] **26**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.323(1) ; Ni-P(1), 2.333(1) ; Ni-Br(2), 2.342(1) ; Ni-Br(1), 2.347(1) ; Ni-O, 3.222(2) ; P(1)-Ni-P(2),108.0(1) ; P(2)-Ni-Br(2), 103.9(1) ; P(1)-Ni-Br(2), 106.0(1) ; P(2)-Ni-Br(1), 105.6(1) ; P(1)-Ni-Br(1), 102.9(1) ; Br(2)-Ni-Br(1), 129.2(1) ; P(2)-Ni-O, 58.6(1) ; P(1)-Ni-O, 58.2(1) ; Br(2)-Ni-O, 143.0(1) ; Br(1)-Ni-O, 87.8(1).

III.2. Le complexe [$NiBr_2(DMP)_2$]

L'addition de deux équivalents de DMP **27** sur le précurseur métallique [$NiBr_2$(DME)] dans le dichlorométhane a température ambiante a permis de conduire au complexe [$NiBr_2(DMP)_2$] **28** (Schéma 10). Le spectre RMN ^{31}P de **28** est caractérisé à température ambiante par un signal très large, mais par deux signaux distincts à basse température (signal δ 18.1 ppm 2.2 fois plus intense que le signal δ 29.5 ppm, déterminé à -80°C).

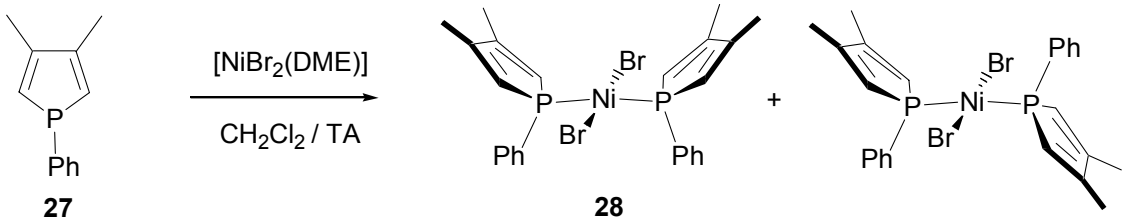


Schéma 10 : Synthèse du complexe [$NiBr_2(DMP)_2$] **28**.

Ces signaux RMN ont été rationalisés avec la caractérisation structurale du complexe **28** par diffraction des rayons X, après obtention de cristaux marrons par diffusion d'hexanes dans une solution de **28** dans le dichlorométhane. La résolution de cette structure a en effet

révélé la présence de deux conformations différentes du complexe **28**, l'une où les deux groupements phospholes sont *syn*, l'autre *anti* (Figure 6). La rotation des phospholes étant à priori peu demandeuse en énergie, elle génère un signal RMN ^{31}P très large. A basse température, les deux conformations *syn* et *anti* étant les plus stables, elles sont privilégiées, d'où l'apparition de deux signaux en RMN ^{31}P et la cristallisation de l'espèce sous deux conformations différentes.

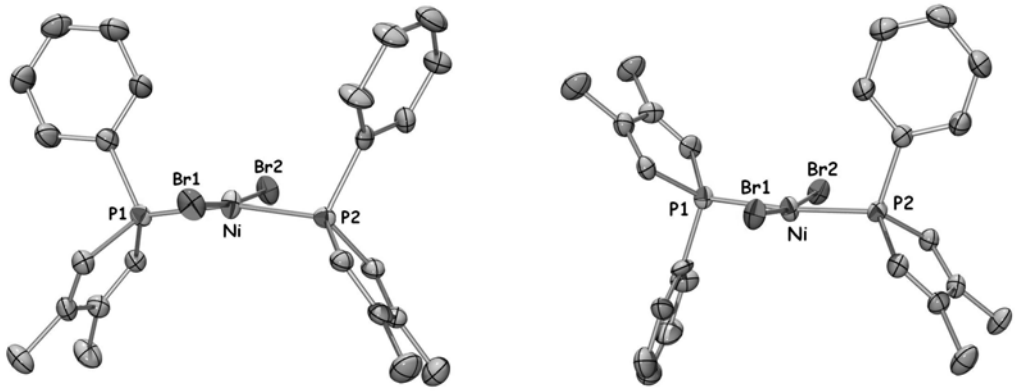


Figure 6 : Structure RX du complexe [$NiBr_2(DMP)_2$] **28**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Br(1)-Ni(1), 2.298(1) ; Br(2)-Ni(1), 2.311(1) ; Ni(1)-P(2), 2.208(1) ; Ni(1)-P(1), 2.223(1) ; P(2)-Ni(1)-P(1), 167.1(1) ; Br(1)-Ni(1)-Br(2), 172.3(1).

Le phénomène corrélant la température et le signal RMN n'a donc ici aucun lien avec un éventuel changement d'état de spin. Le complexe **28** est invariablement diamagnétique, et aucun comportement différent n'a pu être observé en présence d'un solvant coordinant (THF, acétonitrile).

Nous avons donc synthétisé deux complexes différents de dibromure de nickel, adoptant des géométries et états de spin différents. Quelle que soit la température ou le solvant, le complexe [$NiBr_2$(Xantphos)] **26** adopte une géométrie tétraédrique et un état de spin triplet, alors que le complexe [$NiBr_2(DMP)_2$] **28** est plan carré et d'état de spin singulet. Caractérisé par la géométrie plan carrée de sa structure cristallographique (Figure 4) et son absence de signal RMN à température ambiante, le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23**, comportant à la fois le squelette carboné du Xantphos **25** et le groupement phosphole de DMP **27**, semble adopter un comportement intermédiaire qui ne peut être encore expliqué. Une étude DFT a été conduite afin de comprendre ce comportement original fonction de la température et du solvant.

IV. ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES [NIBR2(DMP-XANTPHOS)] ET [NIBR2(XANTPHOS)]

Les complexes [NiBr2(DMP-Xantphos)] **23**, [NiBr2(THF)(DMP-Xantphos)] **24** et [NiBr2(Xantphos)] **26** et ont été étudiés par calculs DFT avec la fonctionnelle B3PW91 pour les états triplets et singulets,[11, 12] et la base 6-31+G*[13] pour les ligands. Le nickel est décrit par la base de valence LANL2DZ associée à son pseudo potentiel et complétée par une fonction de polarisation f (exposant 3.130 pour le Ni).[14] Sauf précision d'enthalpie libre G ou d'énergie PCM, les énergies considérées dans cette étude sont les énergies SCF (énergie électronique). Pour simplifier ces calculs, les quatre groupements méthyles des phospholes (complexes **23** et **24**) ainsi que les deux groupements méthyles du 9,9-diméthylxanthène (complexes **23**, **24** et **26**) ont été remplacés par des atomes d'hydrogène.

IV.1. Le complexe [NiBr2(DMP-Xantphos)]

La géométrie optimisée **I** de l'état singulet du complexe [NiBr2(DMP-Xantphos)] est présentée Figure 7, les distances et angles significatifs étant répertoriés dans la légende.

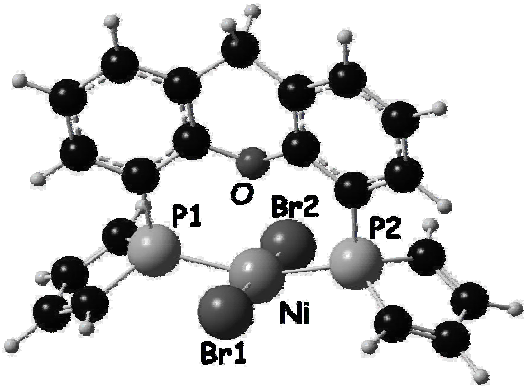


Figure 7 : Etat singulet **I** du complexe [NiBr2(DMP-Xantphos)]. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.24 ; Ni-P(1), 2.24 ; Ni-Br(2), 2.33 ; Ni-Br(1), 2.35 ; Ni-O, 2.51 ; P(1)-Ni-P(2), 156.8 ; Br(2)-Ni-Br(1), 176.1.

Le Tableau 2 compare les distances entre cette structure optimisée avec un état de spin singulet et la structure cristallographique obtenue précédemment (Figure 4).

Tableau 2 : Comparaison de distances (Å) et angles (°) entre les structures théorique (**I**) et expérimentale (**23**) du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)]**.**

[$NiBr_2$(DMP-Xantphos)]	Valeur théorique	Valeur expérimentale
Ni-P(1)	2.24	2.20
Ni-P(2)	2.24	2.19
Ni-Br(1)	2.35	2.33
Ni-Br(2)	2.33	2.30
Ni-O	2.51	2.48
P(1)-Ni-P(2)	156.8	158.7
Br(2)-Ni-Br(1)	176.1	173.8

Une bonne compatibilité est observée entre ces deux structures, les liaisons métal-ligand étant surestimées par le calcul de 0.02 à 0.05 Å, et les angles respectés à 2 ou 3 degrés près. Le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** peut donc être décrit comme un complexe de nickel d^8 ML_5 singulet, pyramidal à base carrée avec une liaison apicale Ni-O allongée.

L'optimisation du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] en état de spin triplet a conduit à une structure **II** singulièrement différente (Figure 8). Les distances et angles significatifs sont reportés dans la légende correspondante.

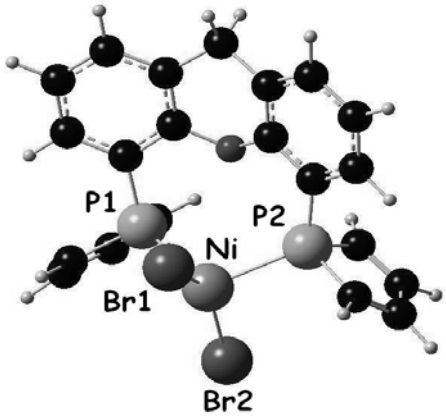


Figure 8 : Etat triplet **II** du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)]. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.41 ; Ni-P(1), 2.41 ; Ni-Br(2), 2.35 ; Ni-Br(1), 2.37 ; Ni-O, 3.33 ; P(1)-Ni-P(2), 111.3 ; Br(2)-Ni-Br(1), 143.6.

L'atome d'oxygène n'est à présent plus lié au centre métallique (Ni-O = 3.33 Å) et le complexe ML_4 correspondant adopte une géométrie pseudo tétraédrique, avec des angles P-Ni-P = 111.3° et Br-Ni-Br = 143.6°.

D'un point de vue géométrique, il a été établi que le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** se caractérise par une multiplicité de spin singulet. Cependant, d'un point de vue

énergétique, l'état triplet tétraédrique **II** se trouvé être plus stable de 2.4 kcal.mol^{-1} que l'état singulet **I** calculé ci-dessus (Schéma 11), ce qui n'est cohérent ni avec la structure cristallographique déterminée par diffraction des rayons X, ni avec les données RMN ^{31}P enregistrées à -80°C.

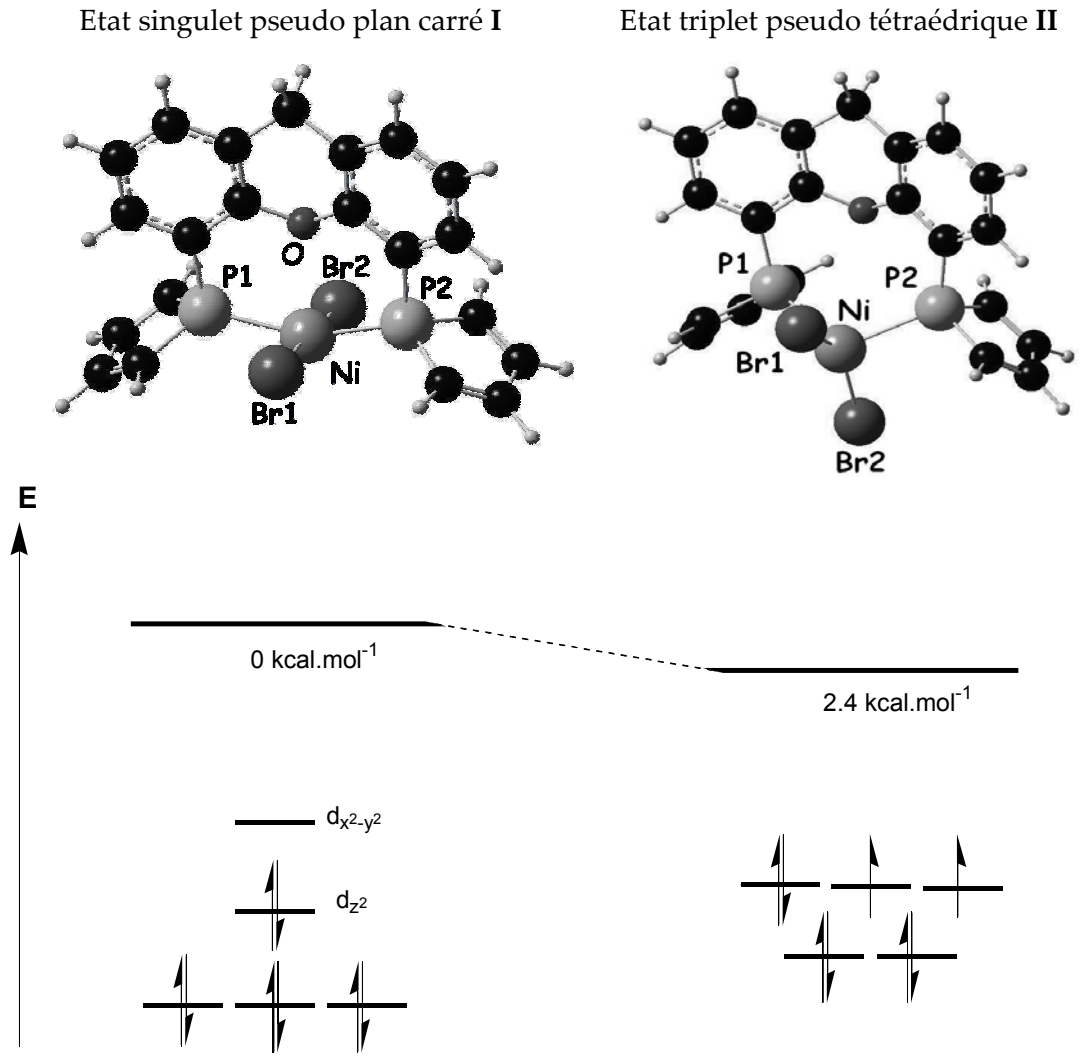


Schéma 11 : Energie relative des deux minima **I** et **II** du complexe [NiBr$_2$(DMP-Xantphos)].

Sur la base de la structure tétraédrique **II** du complexe [NiBr$_2$(DMP-Xantphos)] d'état de spin triplet optimisée avec l'aide de la fonctionnelle B3PW91, nous avons alors considéré deux nouveaux types d'énergies, afin de voir si l'une d'elle révèle l'état singulet **I** comme plus stable. La première est l'enthalpie libre G, qui incorpore l'entropie du système. Celle-ci a montré un écart encore plus important (5.8 kcal.mol^{-1}) entre les deux états de spin, en faveur de l'état triplet. La seconde est l'énergie PCM, incorporant le caractère diélectrique du solvant (dichlorométhane). Celle-ci a réduit l'écart d'énergie à 1.9 kcal.mol^{-1} mais conserve l'état fondamental triplet et ne rationalise donc pas les données expérimentales. Les résultats de ces calculs sont proposés dans le Schéma 12.

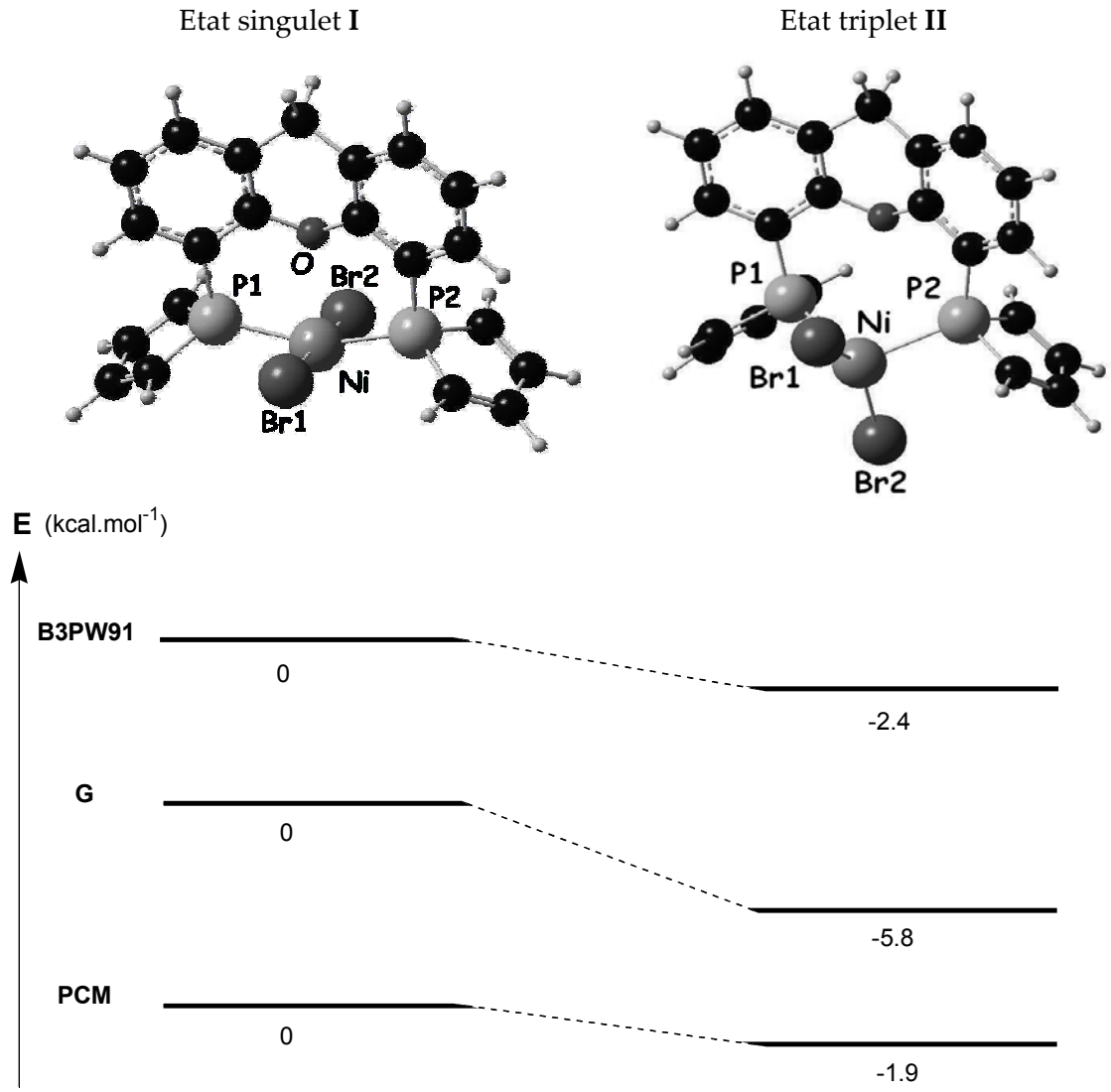


Schéma 12 : Comparaison des énergies SCF, G, et PCM des deux minima **I** et **II** calculés pour le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)].

Au-delà du fait que les écarts d'énergie mis en jeu entre ces deux conformations de spin sont faibles, ils doivent être considéré avec précaution. Il est en effet connu que les énergie relatives d'états de spin singulets ou triplets établies par les calculs DFT dépendent de la fonctionnelle employée pour les calculs correspondants. Cette corrélation a d'ailleurs déjà été observée et étudiée.[15]

Afin d'illustrer cette dépendance entre les énergies calculées et les fonctionnelles utilisées pour le calcul, nous avons menés, avec différentes fonctionnelles et pour les deux états de multiplicité de spin singulet **I** et triplet **II**, des calculs simple point d'énergie du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)]. Les résultats de ces calculs sont présentés sur le Schéma 13.

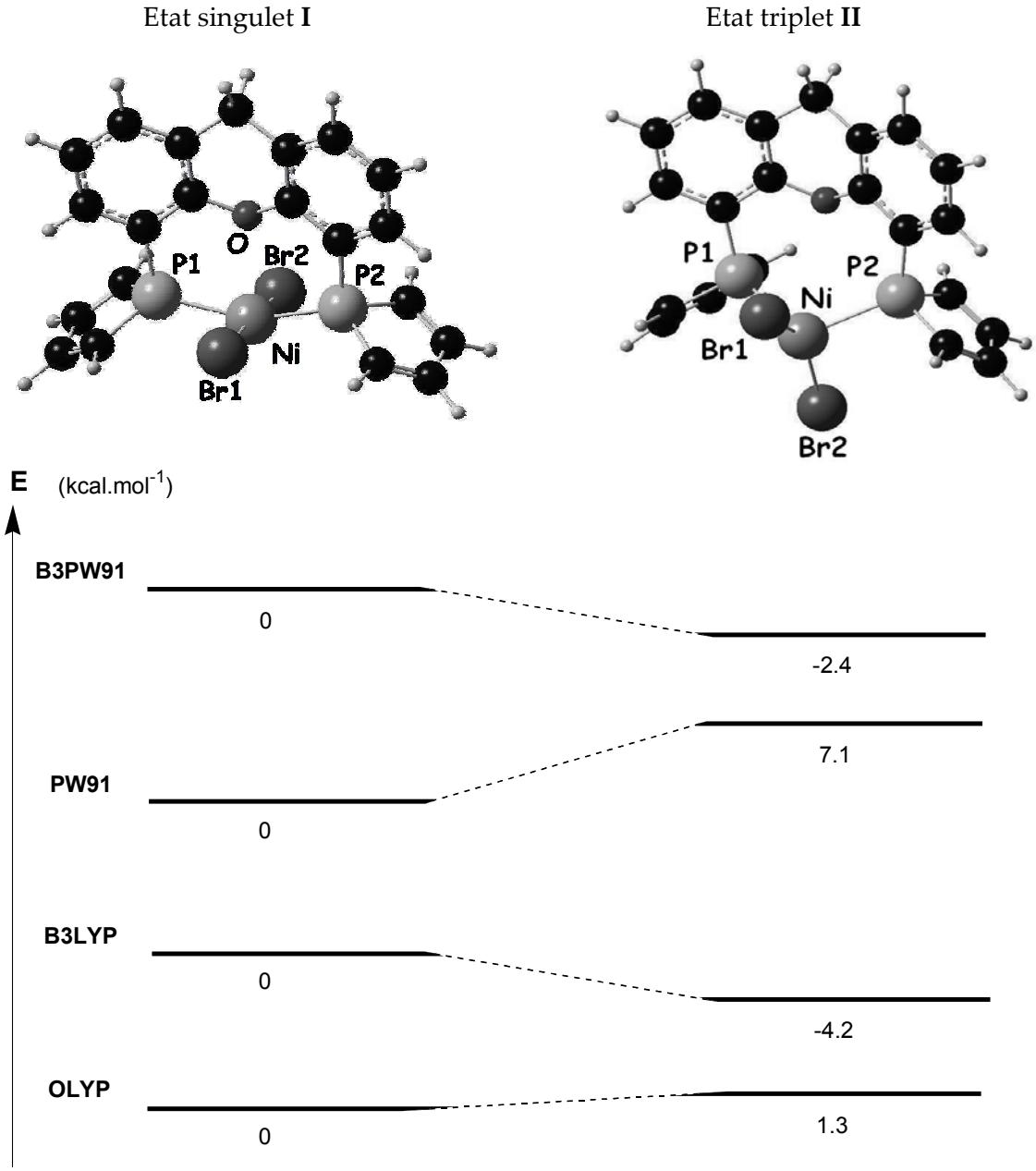


Schéma 13 : Comparaison des énergies simple point des deux minima **I** et **II** calculés pour le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] avec les fonctionnelles B3PW91, PW91, B3LYP, et OLYP.

Il apparaît clairement que les énergies relatives des états de spin dépendent fortement de la fonctionnelle. B3LYP et B3PW91 favorisent ainsi l'état tétraédrique triplet, alors que PW91 et OLYP stabilisent l'état singulet. Ces calculs évoquent en tout cas l'existence de deux états singulet et triplet très proches en énergie, suggérant un possible équilibre entre ces deux états à température ambiante. La couleur bleu-noire de la solution peut par conséquent être le résultat de la double présence de l'état singulet violet et de l'état triplet bleu-noir. Il n'a malheureusement pas été possible de cristalliser le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23**

dans son état triplet, même à chaud. Il semble en effet que l'état haut spin ne soit pas favorisé à l'état solide.

La présence d'un signal RMN à basse température nous permet cependant de conclure catégoriquement que l'état fondamental du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** est la géométrie pyramidale à base carrée d'état de spin singulet, et l'absence de signal à température ambiante ainsi que les calculs théoriques conduits confirment l'existence d'un état triplet tétraédrique très proche en énergie.

IV.2. Le complexe [$NiBr_2$(THF)(DMP-Xantphos)]

Des calculs DFT ont également été menés avec une molécule de THF coordinée au nickel du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)]. Les deux structures optimisées dans leur état singulet et triplet, respectivement **III** et **IV**, sont présentées Figure 9 et Figure 10 avec les distances et angles significatifs listés en légende.

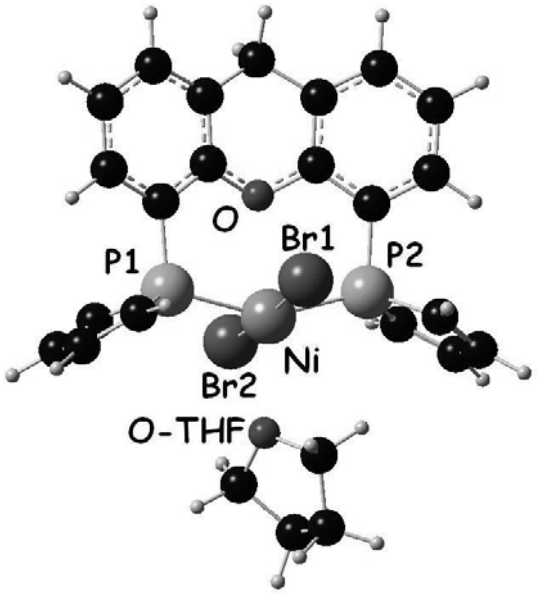


Figure 9 : Etat singulet **III** du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)]. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.25 ; Ni-P(1), 2.25 ; Ni-Br(2), 2.36 ; Ni-Br(1), 2.37 ; Ni-O, 2.60 ; Ni-O_{THF}, 2.55 ; P(1)-Ni-P(2), 152.7 ; Br(2)-Ni-Br(1), 173.9.

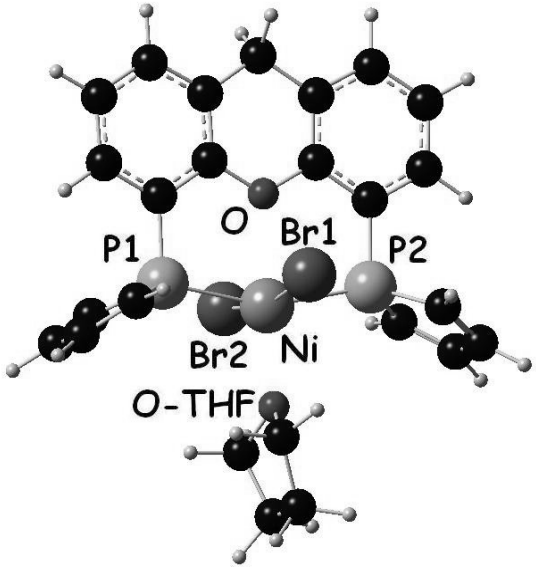


Figure 10 : Etat triplet **IV** du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)]. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.39 ; Ni-P(1), 2.39 ; Ni-Br(2), 2.52 ; Ni-Br(1), 2.52 ; Ni-O, 2.35 ; Ni-O_{THF}, 2.12 ; P(1)-Ni-P(2), 159.2 ; Br(2)-Ni-Br(1), 166.7.

Les deux structures peuvent être décrites comme des complexes ML_6 d^8 pseudo octaèdriques. L'état triplet s'est révélé être plus stable de 12.1 kcal.mol^{-1}, un gap d'énergie important qui rationalise l'absence de signal RMN dans le THF à basse température.

Leurs deux géométries optimisées peuvent également être rationalisées. Des variations dans les longueurs de liaisons métal-ligand interviennent en effet entre **III** et **IV** (Tableau 3).

Tableau 3 : Comparaison des longueurs de liaisons des deux minimas singulet et triplet **III** et **IV** du complexe [$NiBr_2$(THF)(DMP-Xantphos)].

[$NiBr_2$(THF)(DMP-Xantphos)]	Etat singulet **III**	Etat triplet **IV**
Ni-P(1)	2.25	2.39
Ni-P(2)	2.25	2.39
Ni-Br(1)	2.37	2.52
Ni-Br(2)	2.36	2.52
Ni-O	2.60	2.35
Ni-O_{THF}	2.55	2.12

Dans la configuration électronique des complexes octaédriques d^8, deux électrons se répartissent dans les deux orbitales dérivées du bloc e_g d'un octaèdre régulier. Evoluant de l'état de spin triplet à singulet, l'électron de l'orbitale x^2-y^2 (Figure 11, principalement l'antiliante Ni-Br et Ni-P) est transféré à l'orbitale z^2 (Figure 12, principalement l'antiliante Ni-O et Ni-O_{THF}) de sorte que Ni-O et Ni-O_{THF} sont affaiblies alors que Ni-Br et Ni-P sont renforcées.

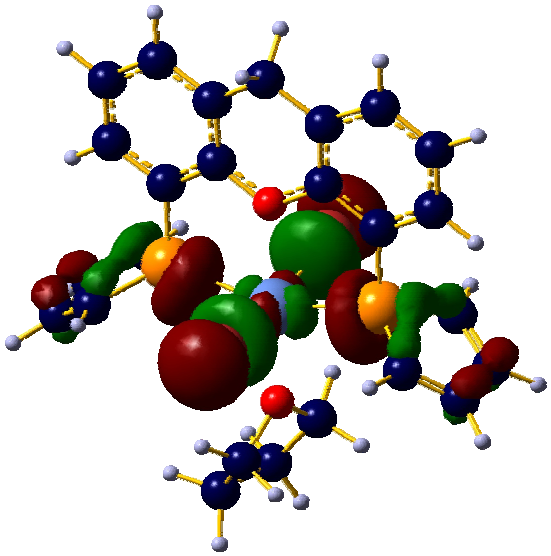


Figure 11 : SOMO 1. d_{x2-y2} de l'état triplet **IV** du complexe [$NiBr_2$(THF)(DMP-Xantphos)].

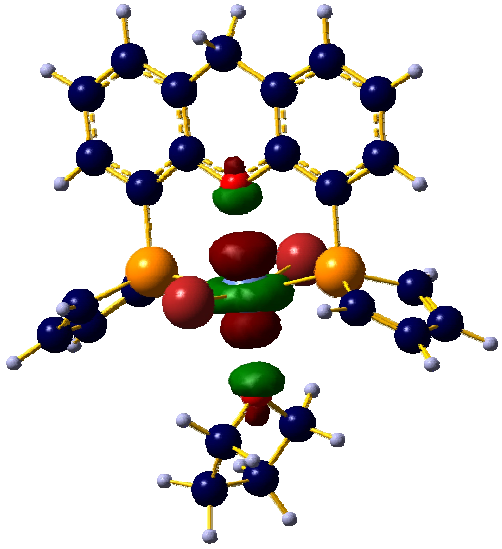


Figure 12 : SOMO 2. d_{z2} de l'état triplet **IV** du complexe [$NiBr_2$(THF)(DMP-Xantphos)].

IV.3. Le complexe [NiBr2(Xantphos)]

Afin de poursuivre les comparaisons effectuées entre les ligands DMP-Xantphos **20** et Xantphos **25**, et de comprendre pourquoi les comportements électroniques des complexes [NiBr2(DMP-Xantphos)] **23** et [NiBr2(Xantphos)] **26** sont si différents, les géométries du complexe **26** ont également été optimisées dans leur état singulet **V** et triplet **VI**. Les deux structures théoriques sont présentées Figure 13 et Figure 14, et les longueurs de liaisons et angles significatifs sont listés dans les légendes correspondantes.

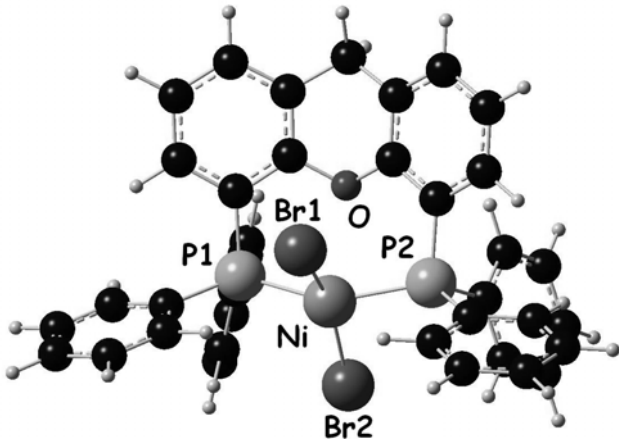


Figure 13 : Etat singulet **V** du complexe [NiBr2(Xantphos)]**.** Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.26 ; Ni-P(1), 2.26 ; Ni-Br(2), 2.31 ; Ni-Br(1), 2.37 ; Ni-O, 2.66 ; P(1)-Ni-P(2), 149.4 ; Br(2)-Ni-Br(1), 156.4.

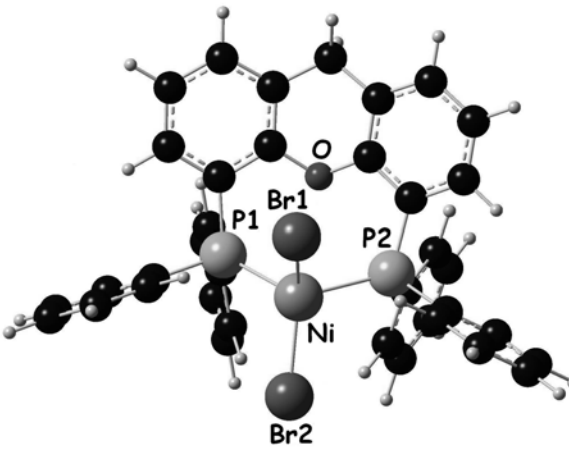


Figure 14 : Etat triplet **VI** du complexe [NiBr2(Xantphos)]**.** Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ni-P(2), 2.41 ; Ni-P(1), 2.41 ; Ni-Br(2), 2.38 ; Ni-Br(1), 2.39 ; Ni-O, 3.24 ; P(1)-Ni-P(2), 111.1 ; Br(2)-Ni-Br(1), 135.8.

L'état de spin triplet **VI** est relativement semblable à celui du complexe [NiBr2(DMP-Xantphos)] **II**, les deux complexes adoptant une géométrie tétraédrique. L'état singulet est en revanche très différent. L'arrangement pseudo plan carré du complexe [NiBr2(DMP-Xantphos)] **I** (Br-Ni-Br = 176.1° et P-Ni-P = 156.8°) évolue vers une géométrie pseudo tétraédrique pour le complexe [NiBr2(Xantphos)] (Br-Ni-Br = 156.4° et P-Ni-P = 149.4°), conduisant à un allongement de la liaison Ni-O (2.66 *vs* 2.61 Å). Cette différence de géométrie pour les états **II** et **VI** peut être rationalisée par la présence des groupements phényles encombrés du complexe [NiBr2(Xantphos)], qui l'empêche d'adopter une géométrie plan carrée et lui impose une déformation vers un pseudo tétraèdre. A l'inverse, la structure initialement tétraédrique de l'état triplet **II** du complexe [NiBr2(DMP-Xantphos)] n'est que très peu modifiée par l'ajout des groupements phényles du complexe [NiBr2(Xantphos)], la géométrie tétraédrique minimisant déjà les répulsions stériques. La déstabilisation de l'état de spin singulet par les interactions stériques est également mise en évidence par l'évolution du gap d'énergie entre les deux états qui passe de 2.4 kcal.mol^{-1} (entre **I** et **II**) à 14.4 kcal.mol^{-1}

(entre **V** et **VI**). L'état triplet **VI** est donc logiquement bien plus stable que son analogue singulet **V**, ce qui explique l'absence permanente de signal RMN du complexe [$NiBr_2$(Xantphos)] **26** quelle que soit la température, et l'absence de coordination de molécules de solvants.

En conclusion de ces calculs, le comportement paradoxal du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23**, silencieux en RMN à température ambiante alors que sa structure cristallographique révèle une géométrie plan carrée, a été partiellement rationalisé. L'étude théorique a en effet révélé un état triplet tétraédrique (**II**) très proche en énergie de l'état singulet (**I**) suggérant un équilibre entre les deux états de spin à température ambiante. L'absence de signal RMN à basse température lorsque le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** et dilué dans le THF a également été expliqué par DFT, la coordination d'une molécule de THF générant un nouveau complexe octaédrique [$NiBr_2$(THF)(DMP-Xantphos)] **24** dont l'état de spin triplet **IV** calculé s'est avéré bien plus stable que l'état singulet (**III**). Enfin, afin de justifier la différence des données expérimentales entre les complexes [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** et [$NiBr_2$(Xantphos)] **26**, ce dernier a été calculé sous son état singulet (**V**) et triplet (**VI**). L'étude a confirmé l'état fondamental triplet, rationalisant ainsi les résultats expérimentaux.

V. CATALYSE DE DIMERISATION DE L'ETHYLENE EN BUT-1-ENE

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, **IV**, Matt et coll. ont émis l'hypothèse que le grand angle de morsure des ligands calixarène influait sur leur activité en dimérisation de l'éthylène. Ayant établi qu'un équilibre existe entre la géométrie tétraédrique et la géométrie plan carrée du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)], il apparaît que ce dernier est susceptible d'ouvrir son angle de morsure (α = 156.8° pour la géométrie plan carrée **I** et 111.3° pour la géométrie tétraédrique **II**). L'activités du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** a donc été évaluée en oligomérisation de l'éthylène pour former des α-oléfines. Pour comparaison, celle des complexes [$NiBr_2$(Xantphos)] **26** et [$NiBr_2(DMP)_2$] **28** a également été étudiée.

Toutes les réactions catalytiques ont été conduites dans le toluène à 20°C en présence de 300 équivalents de MAO (méthylaluminoxane) comme co-catalyseur, et sous une pression d'éthylène de 30 bars. Les expériences ont été stoppées après 30 minutes, et les quantités de butène et d'hexène formées ont été déterminées par chromatographie gazeuse. Le détail de la procédure expérimentale est présenté dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

Afin de déterminer l'effet des ligands sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs, le précurseur métallique [$NiBr_2$(DME)] a été testé (Tableau 4, entrée 7). Les tentatives de coordination de TPP (1-phényl-2,5-diphénylphosphole) et de DPP-Xantphos **10** au fragment [$NiBr_2$] ayant échoué même après essais de plusieurs solvants et à plusieurs températures, ils

ont été ajoutés conjointement à [$NiBr_2$(DME)] (Tableau 4, entrées 5 et 6), afin que nous puissions éventuellement observer un effet sur la performance de la catalyse.

Tableau 4 : Résultats catalytiques en oligomérisation de l'éthylène.

Entrée	Catalyseur [a]	% C_4	% 1-C_4	% C_6	%1-C_6	TOF mol(C_2H_4) x mol^{-1} [Ni] x h^{-1}
1	**23**	97	90	3	56	43000
2	**26**	96	88	4	34	14000
3	**28**	93	97	7	26	900
4	[$NiBr_2$(DME)] + **27**[b]	93	40	7	20	11000
5	[$NiBr_2$(DME)] + TPP[b]	92	34	8	15	15000
6	[$NiBr_2$(DME)] + **10**[b]	94	66	6	21	1000
7	[$NiBr_2$(DME)]	94	85	6	29	15000

[a] Conditions: T = 20°C, 30 bars C_2H_4, 0.5 h, 8 μmol de complexe de Ni, 300 équiv. MAO, solvant : toluène (20 mL).
[b] 1.7 mole de ligand par mole de [$NiBr_2$(DME)].

L'addition d'1.7 équivalent des monodentes TPP ou DMP **27** n'a qu'un léger effet sur l'activité du catalyseur, mais réduit la sélectivité en but-1-ène de 85 à 30-40 % (Tableau 4, entrées 4 et 5). Au contraire, le complexe isolé [$NiBr_2(DMP)_2$] **28**, fait montre d'une excellente sélectivité en but-1-ène, mais d'une activité très affaiblie (Tableau 4, entrée 3). Bien qu'aucune forme de coordination n'ait pu être observée entre le ligand DPP-Xantphos **10** et le fragment [$NiBr_2$], l'ajout du ligand au milieu réactionnel fait chuter l'activité de 15000 à 1000 mol(C_2H_4) / (mol[Ni] x h) (Tableau 4, entrée 6).

Le complexe [$NiBr_2$(Xantphos)] **26** a montré une activité et une sélectivité très similaires à celles du précurseur [$NiBr_2$(DME)], suggérant qu'il y a décoordination du ligand dans les conditions expérimentales imposées par la catalyse. Au contraire, le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** témoigne d'une activité trois fois plus importante, et d'une sélectivité en butènes de 97 % dont 90 % de but-1-ène. Le complexe ainsi élaboré s'avère donc modérément actif, puisque de nombreux systèmes sont caractérisés par des fréquences de rotation supérieures à 50 000 mol(C_2H_4) / (mol[Ni] x h) (Chapitre I, **IV**). Il apparaît cependant très sélectif à la fois en formation de fraction C_4, et en formation d'α-oléfines. Pour tous les systèmes testés, aucun oligomère de plus grande masse molaire (> C_8) n'a été formé, et

seules quelques traces non quantifiables de produits C_8 ont été détectées. Aucun polymère n'a non plus été formé.

Un nouveau ligand DMP-Xantphos **20** a été synthétisé. Sa coordination en chélate au fragment [$NiBr_2$] a conduit à la formation d'un complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** de forme pyramidale à base carrée, d'état fondamental singulet, mais en équilibre à température ambiante avec sa forme tétraédrique d'état de spin triplet. Afin de comparer les données structurelles et les activités catalytiques avec d'autres complexes de nickel, les complexes [$NiBr_2$(Xantphos)] **26** et [$NiBr_2(DMP)_2$] **28** ont été synthétisé et étudiés. Le complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** s'est avéré actif en dimérisation de l'éthylène, et extrêmement sélectif en obtention de but-1-ène.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Pergamon, Amsterdam, **2001**.
[2] L. D. Quin, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Pergamon, Amsterdam, **2001**.
[3] S. Holand, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 1796.
[4] M. Kranenburg, Y. E. M. Vanderburgt, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
[5] S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Kruger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 75.
[6] S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Organometallics* **1983**, *2*, 1234.
[7] J. T. van der Vlugt, A. C. Hewat, S. Neto, R. Sablong, A. M. Mills, M. Lutz, A. L. Spek, C. Muller, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 993.
[8] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
[9] M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, F. Foti, M. Vazquez, *Dalton Trans.* **2004**, 2616.
[10] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3024.
[11] A. D. J. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 5648.
[12] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
[13] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von Ragué Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
[14] A. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
[15] S. Zein, S. A. Borshch, P. Fleurat-Lessard, M. E. Casida, H. Chermette, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126.

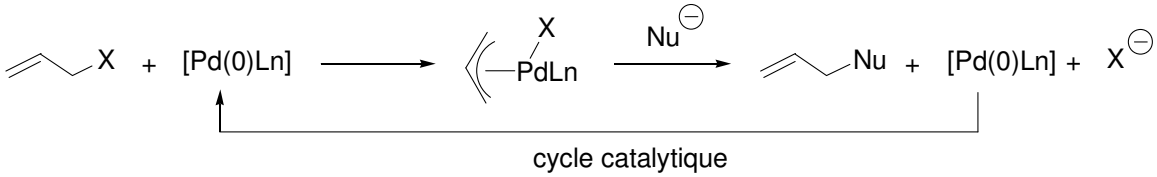
PARTIE II

FONCTIONNALISATION D'AMINES PAR L'ALCOOL ALLYLIQUE CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU PLATINE

CHAPITRE I : INTRODUCTION

En 1965, une méthode originale de formation de liaison C-C fût introduite par l'équipe de Tsuji, par réaction stoechiométrique du complexe $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$ avec des nucléophiles carbonés tels que les malonates, les acétoacétates ou les énamines.[1, 2] Certains composés allyliques, tels les acétates d'allyle, réagissent avec les complexes de palladium(0) afin de former *in situ* les complexes de palladium allyliques correspondants, qui peuvent à leur tour réagir avec un nucléophile afin de former le dérivé allylique correspondant et des complexes de palladium(0). Une telle réactivité a permis la mise au point de l'allylation catalytique de nucléophiles carbonés par des esters allyliques (Schéma 1).[3, 4] Celle-ci fût ensuite très largement explorée par Trost et coll.[5-9] qui développèrent ses applications synthétiques.

La gamme des agents d'allylation a été étendue à de nombreux composés autres que les esters allyliques, comme les dérivés allyliques d'éthers, de phosphates, d'amines, de sulfones, d'halogénures, de carbonates…[10, 11]



X = OAc, OCO_2R, OPh, $OP(O)(OR)_2$, NO_2 ...

Schéma 1 : Substitution allylique catalysée par des complexes de palladium(0).

L'importance de l'obtention de composés énantiomériquement purs a poussé Trost et coll. à développer très rapidement une version énantiosélective de cette réaction.[12, 13] Celle-ci a suscité un immense intérêt et reste encore étudiée à ce jour.[14-24] Bien que le palladium constitue le métal de choix pour cette réaction, d'autre métaux de transition tels que le molybdène,[25-33] le tungstène,[34, 35] le ruthénium,[36, 37] le fer,[38], le cuivre,[39-42] l'iridium,[43-58] le rhodium,[59-61] le cobalt,[62] le platine[63] ou encore le nickel,[64-67] ont été étudiés dans ce procédé catalytique. De manière intéressante, les complexes de molybdène et surtout d'iridium ont focalisé toutes les attentions car ils permettent une régiosélectivité différente avec l'obtention du produit allylique branché (Schéma 2).

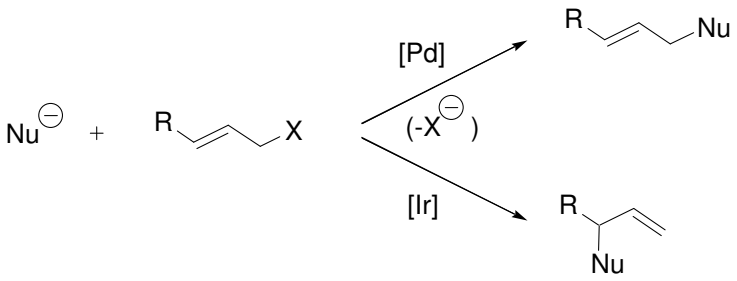
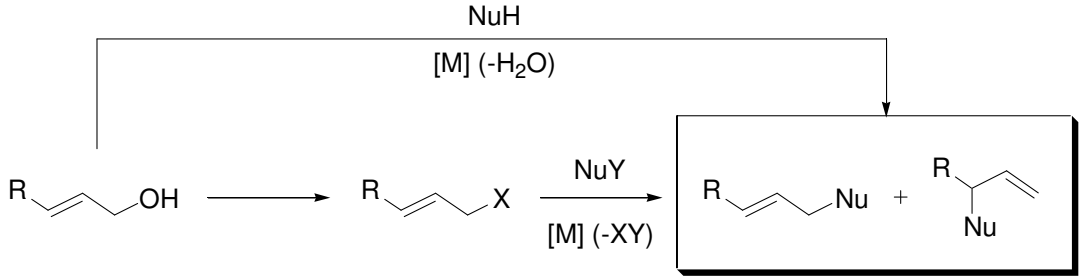


Schéma 2 : Régiosélectivité différente de l'iridium et du palladium

De nombreux nucléophiles pouvant être adaptés à ce procédé, celui-ci s'est révélé être un moyen extrêmement efficace de formation de liaison C-hétéroatome,[16, 68] et plus particulièrement de liaisons C-N qui feront l'objet de notre étude.[69, 70] Les allylamines sont en effet des entités de synthèse essentielles en chimie organique, et leur formation représente un intérêt synthétique et industriel important. Le fragment est présent dans de nombreux produits naturels bien qu'il soit souvent transformé par fonctionnalisation, réduction ou oxydation de la double liaison.[71] Aussi les allylamines ont-elles été utilisées comme précurseurs pour la synthèse de nombreux produits tels que des acides aminés[72-75] ou des dérivés sucrés.[76]

De même que pour les alkylations allyliques, le palladium est le métal le plus utilisé pour catalyser le couplage d'amines et de dérivés allyliques activés. De nombreux ligands, monodentes ou bidentes, donneurs ou accepteurs, ont été décrits dans la littérature. Les multiples études de cette réaction catalytique ont permis de développer des systèmes économiquement et environnementalement favorables, fonctionnant par exemple à très faible taux catalytiques[77, 78] ou dans l'eau.[79-82] D'autres métaux se sont également avérés actifs pour ce procédé, l'iridium se démarquant à nouveau par sa capacité à former le produit de couplage branché.[56-58, 83-86]

Malgré les hautes performances atteintes par ces systèmes, l'utilisation de dérivés allyliques activés génère systématiquement une quantité stoechiométrique de sels, et nécessite bien sûr l'étape de transformation de l'alcool allylique, systématiquement utilisé comme précurseur de départ. La synthèse de catalyseurs permettant d'activer directement les alcools allyliques pour en faire des agents d'allylation d'amine constitue donc un sérieux avantage sur la catalyse d'amination de dérivés allyliques activés, d'un point de vue synthétique et d'économie d'atome (Schéma 3).[87] Nous allons donc, dans la suite de cette introduction ainsi que dans l'ensemble de cette deuxième partie, nous intéresser à de tels catalyseurs, qui génèrent l'eau comme seul sous-produit.



X = OAc, OCO_2R, OPh, $OP(O)(OR)_2$, NO_2...

Schéma 3 : Allylation de nucléophiles à partir d'alcools allyliques : un intérêt synthétique et environnemental.

I. CATALYSE D'AMINATION D'ALCOOLS ALLYLIQUES PAR DES COMPLEXES DE PALLADIUM

L'utilisation d'alcools allyliques pour l'allylation des amines a suscité le plus grand intérêt ces dernières années. Le palladium s'est à nouveau avéré être un métal de choix pour cette réaction, et de nombreux systèmes basés sur son utilisation ont été développés, faisant intervenir des agents activants et / ou des ligands particulièrement adaptés. Plusieurs études ont abordé le mécanisme de cette réaction,[88, 89] mais un cycle catalytique complet ayant été proposé dans la partie précédente (Partie I, Chapitre I, **III**), nous n'y reviendrons pas.

I.1. Catalyseurs de palladium(0) en absence d'agent activant

L'utilisation de certains précurseurs de palladium(II) en présence de phosphines provoque la formation *in situ* de complexes de palladium(0).[90, 91] L'activité de ces derniers en allylation des amines par l'alcool allylique est révélée dès les années 1970 par Atkins et coll. qui démontrèrent l'efficacité du système $[Pd(acac)_2]$ / PPh_3 pour l'allylation de la diéthylamine.[3] Ces résultats furent cependant démentis par Bäckvall[92] et Mortreux[93] qui n'arrivèrent pas à reproduire ces expériences. Ce dernier élabora pourtant, avec la DPPB (1,4-bis(diphénylphosphino)butane), un système permettant d'atteindre 46 % de conversion en allyldiéthylamine (Schéma 4).

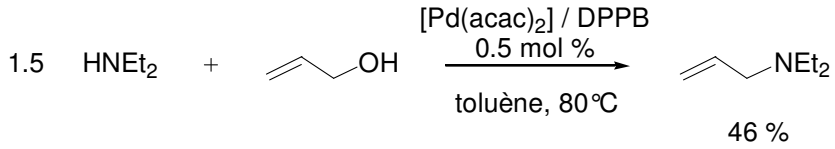


Schéma 4 : Allylation de la diéthylamine catalysée par le système $[Pd(acac)_2]$ / DPPB.

Toujours basé sur l'utilisation de [Pd(acac)$_2$] comme précurseur métallique, Murakami et coll. ont récemment développé grâce au ligand TPPTS l'allylation dans l'eau du tryptophane par un alcool allylique disubstitué (Schéma 5).[94, 95]

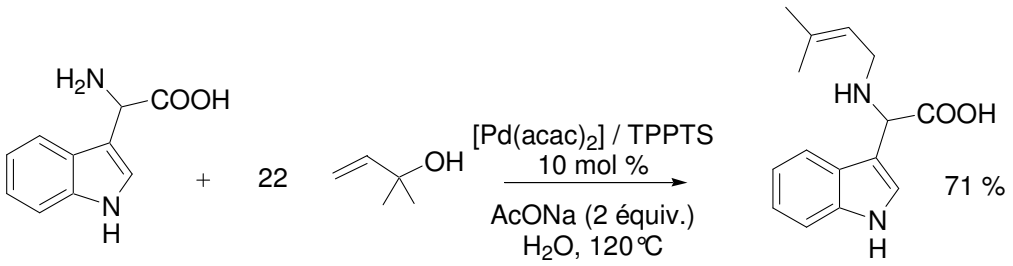


Schéma 5 : Allylation du tryptophane catalysée par le système [Pd(acac)$_2$] / TPPTS.

Oshima a alors étudié les propriétés générales du système [PdCl(η^3-allyl)]$_2$ / TPPTS pour l'allylation d'aniline, de benzylamine, et de dibenzylamine à partir d'alcool allylique dans l'eau (Schéma 6).[96]

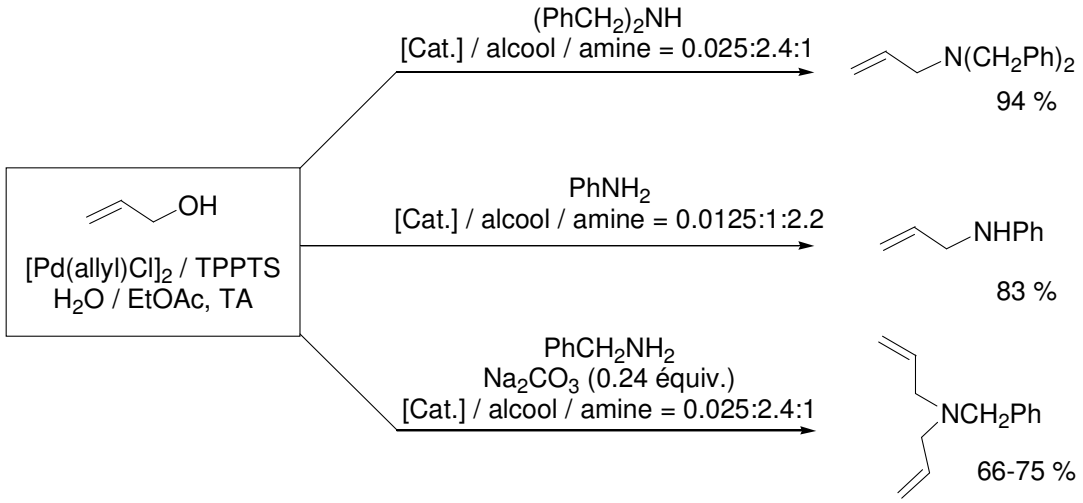


Schéma 6 : Allylation d'amines dans l'eau catalysées par le système [PdCl(η^3-allyl)]$_2$ / TPPTS.

Au cours de son étude, Oshima a démontré l'intervention d'un complexe de palladium allylique comme intermédiaire du cycle catalytique, et a supposé le départ de l'ion hydroxyde, mauvais nucléofuge, assisté par solvatation de l'eau et résultant en la reformation du complexe de palladium allylique. Cette hypothèse fût rationalisée par des calculs théoriques, illustrant la stabilisation de l'ion HO^- par délocalisation de la charge dans un cluster d'eau.[96]

Ikariya et coll. ont quant à eux étudié l'activité catalytique du complexe [Pd(OPh$_3$)$_4$] à très faible taux (0.01 %) pour réaliser la diallylation de l'aniline à 80°C dans le toluène.[97]

Cette réactivité illustre la possible activation de l'alcool allylique par des complexes de palladium(0) coordinés à des ligands accepteurs (Partie I, Chapitre I, **III**).

Très récemment, Breit et coll. ont décrit l'élégante allylation d'indoles et d'amines aromatiques par l'alcool cinnamylique, catalysée par le système [Pd(η^3-allyl)(COD)][BF_4] (0.5 mol %) / 2 L, où L est un dérivé de P(Pyr)Ph_2 (Schéma 7).[98] Ils ont supposé une assistance électrophile au départ du groupe HO^-, par liaison hydrogène du ligand coordiné au complexe de palladium.

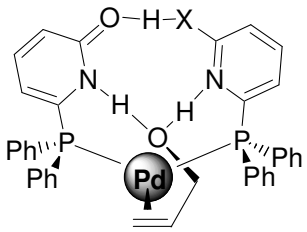


Schéma 7 : Intermédiaire réactionnel supposé pour la formation d'un complexe de palladium allylique.

I.2. Catalyseurs de palladium(0) en présence d'acides de lewis

Lorsque le solvant ne permet pas de promouvoir le départ de l'anion HO^- comme dans les expériences menées dans l'eau,[96] la reformation de l'intermédiaire de palladium allylique doit être favorisée sinon par le catalyseur lui-même,[98] par un tierce agent activant. De nombreux acides de Lewis ont ainsi été utilisés comme additif dans ce procédé (Schéma 8). Ceux-ci, en se coordinant au groupe OH, fragilisent la liaison C_{allyl}-OH et favorisent ainsi la formation du complexe de palladium allylique.

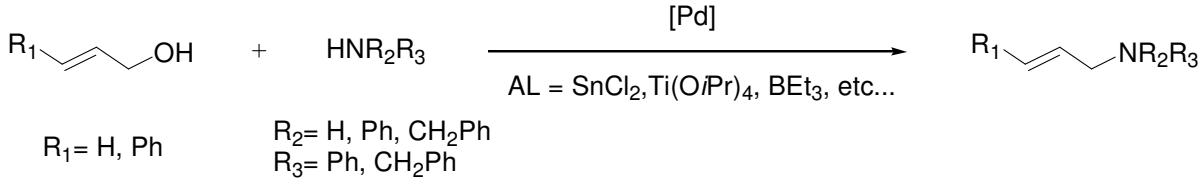


Schéma 8 : Allylation d'amines catalysée par un système de type [Pd] / AL.

Masuyama et coll. ont mis en évidence l'intérêt de $SnCl_2$ (2 équiv.) pour l'allylation de la dibenzylamine ou d'amines aromatiques catalysée par [Pd(Ph_3)$_4$] (2 mol %) à 50°C.[99] Ils prouvèrent ainsi le caractère indispensable de l'ajout de l'acide de Lewis, toutes les expériences ayant été menées avec [Pd(PPh_3)$_4$],[99-101] [Pd(OAc)$_2$] / PPh_3[102] ou [Pd(η^3-allyl)Cl]$_2$ / PPh_3[103] seuls n'ayant conduit à aucune conversion.

L'acidité de Lewis du triéthylborane a été exploitée par Tamaru et coll., qui catalysèrent avec le système [Pd(Ph_3)]$_4$ ou [Pd(OAc)$_2$] (5 mol %) / P(*n*-Bu)$_3$ l'allylation

d'aniline, de benzylamine, mais également de cyclohexylamine à 50°C.[104, 105] La quantité nécessaire de BEt_3 (0.3-2.4 équiv.) dépend des amines et alcools allyliques utilisés, mais le système s'avéra compatible avec de nombreux alcools allyliques. D'autres dérivés borés ont également été exploités comme acide de Lewis pour l'activation des alcools allyliques.[99, 106-109]

Yang et coll. ont quant à eux exploité les propriétés d'acide de Lewis de l'isopropoxyde de titane(IV) (0.25 équiv.). Ils décrirent ainsi l'allylation d'amines aromatiques primaires ou secondaires catalysée par le système $[Pd(OAc)_2]$ 1 mol % / PPh_3 4 mol % à 50°C.[102, 110-112] Une grande dépendance vis-à-vis de l'amine utilisée est cependant observée. Plus qu'un simple effet de coordination du titane(IV) sur le groupement OH, Yang et Chung suggèrent l'activation de l'alcool allylique par transformation en titanate allylique, la liaison C_{allyl}-OTi pouvant subir l'addition oxydante du complexe de palladium(0) (Schéma 9). Ces complexes de titane ont également été utilisés pour l'activation d'alcools allyliques avec des alcools comme nucléophiles, afin de former des éthers.[113]

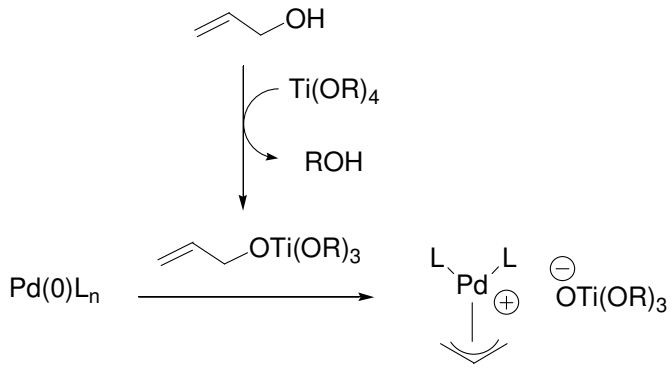


Schéma 9 : Activation de l'alcool allylique par un complexe de titane.

I.3. Catalyseurs de type $[Pd(\eta^3\text{-allyl})L_2]^+$

Les ligands usuels ne permettant pas au palladium de réaliser l'addition oxydante dans la liaison C_{allyl}-OH sans acide de Lewis, de nouveaux ligands ont été synthétisés afin de former les complexes cationiques $[Pd(\eta^3\text{-allyl})L_2]$ correspondants.

Yoshifuji et Ozawa[114] décrirent ainsi en 2002 l'allylation de l'aniline par des alcools allyliques catalysée par les complexes $[Pd(\eta^3\text{-allyl})(DPCB)][OTf]$ (0.1 mol %) (DPCB = diphosphanylidène-cyclobutène) **A**. La réaction procède en 2 h et à température ambiante, et une grande sélectivité en mono-allylamine est observée (Schéma 10).

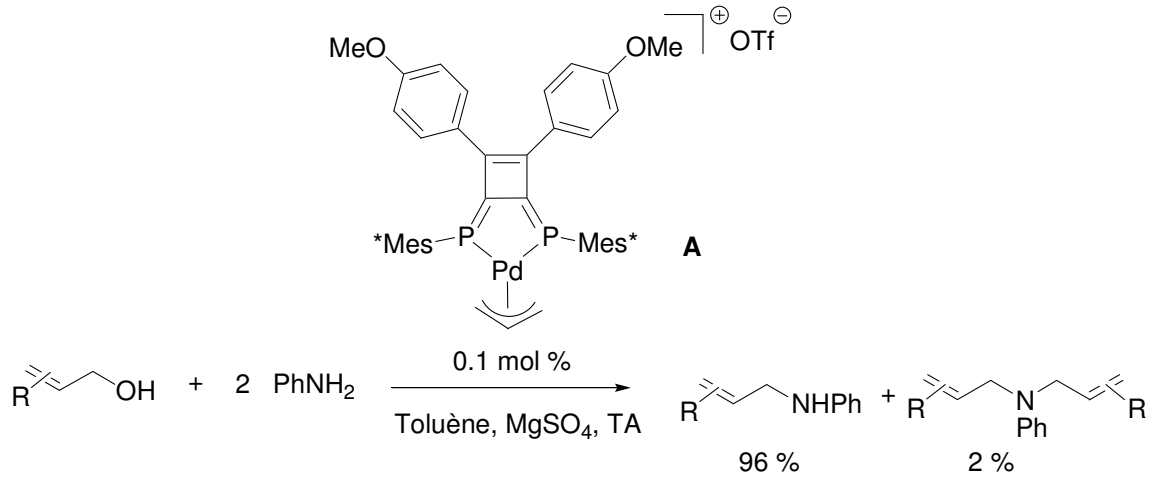


Schéma 10 : Allylation de l'aniline par des alcools allyliques catalysée par le complexe [Pd(η^3-allyl)(DPCB)][OTf] **A**.

Une étude mécanistique expérimentale leur permit de proposer un mécanisme faisant intervenir des espèces de palladium hydrures.[88] Ceci sera largement discuté au Chapitre II.

Yoshifuji et coll. ont également proposé un complexe cationique comportant un ligand mixte PS (phosphaalcène, sulfure de phosphine)[115] permettant de catalyser le même couplage avec cependant moins d'efficacité (Schéma 11).

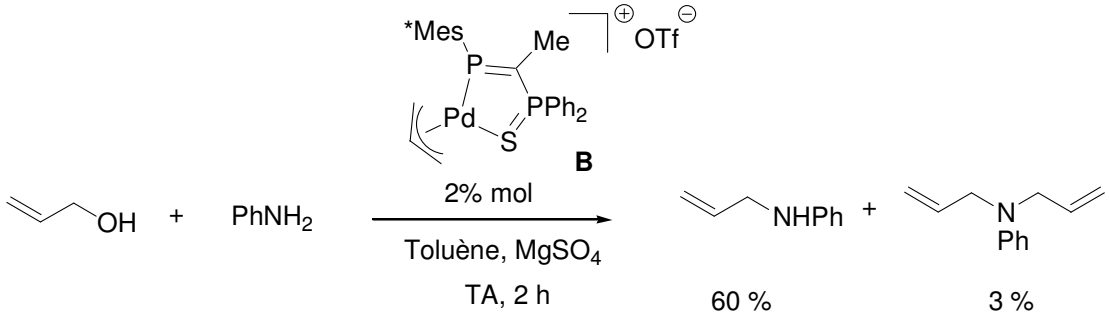


Schéma 11 : Allylation de l'aniline par l'alcool allylique catalysée par le complexe [Pd(η^3-C_3H_5)(PS)][OTf] **B**.

Enfin, un complexe à base de phosphabarrélène **C** a été synthétisé au laboratoire et utilisé pour le couplage de l'alcool allylique avec des amines primaires et secondaires (Schéma 12). En 24 h à 70°C, ce complexe catalyse la réaction entre l'alcool allylique et la morpholine avec un rendement de 96 %.

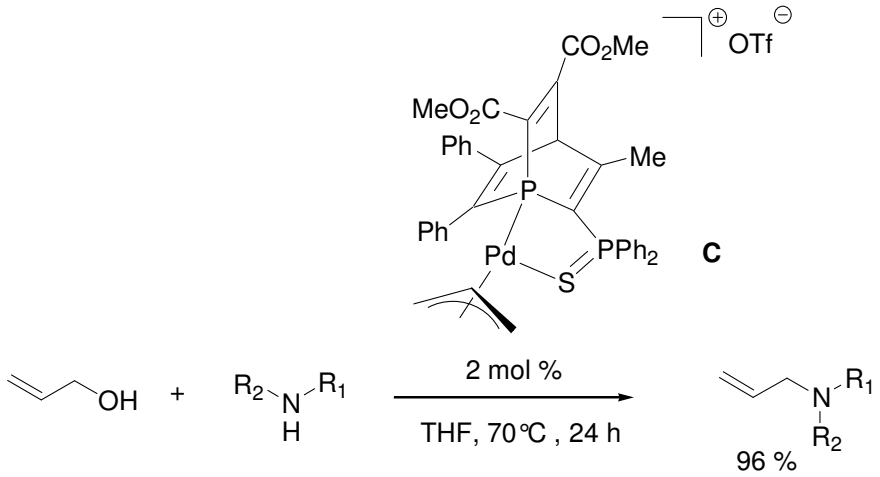


Schéma 12 : Utilisation d'un complexe [Pd(η^3-C_3H_5)(phosphabarrélène)][OTf] **C**.

De nombreux systèmes catalytiques à base de palladium ont donc été développés ces dernières années. Leur inconvénient majeur est qu'ils se limitent tous à l'utilisation de quelques amines spécifiques, comme les amines aromatiques, la benzylamine, ou la morpholine.

II. ALLYLATION D'AMINES PAR L'ALCOOL ALLYLIQUE CATALYSEE PAR D'AUTRES METAUX QUE LE PALLADIUM

Comme nous l'avons vu en introduction, la catalyse d'allylation par des dérivés allyliques activés a été étudiée avec de nombreux métaux. Les publications rapportant l'activation directe de l'alcool allylique sont cependant beaucoup plus rares, et bien qu'il existe quelques travaux originaux récents avec par exemple le Bismuth,[116] le fer,[117] ou encore le ruthénium,[118] la grande majorité des exemples de la littérature concernent l'iridium. Nous allons présenter brièvement l'historique des réactions d'allylation catalysées par l'iridium, et terminerons ce chapitre d'introduction en présentant les riches et récentes perspectives que permet d'entrevoir l'utilisation du platine pour cette réaction.

II.1. Iridium

L'activité de l'Iridium a été très largement exploitée en alkylation et amination allylique à partir de dérivés activés, essentiellement en raison de la régiosélectivité souvent différente des produits issus des réactions de catalyse (voir Introduction). Ce métal a de plus montré une bien plus grande faculté que le palladium à promouvoir des substitutions allyliques asymétriques.

Cette activité a cependant d'abord été exploitée en alkylation allylique non stéréosélective par Takeuchi et coll.[49-52] qui étudièrent en 1998 l'alkylation régiosélective d'allyles activés catalysée par le système $[IrCl(COD)]_2$ / $P(OPh)_3$.

Helmchen et coll. développèrent en parallèle des systèmes catalytiques basés sur l'utilisation des ligands **D**, **E**, et **F** asymétriques (Schéma 13).[44-46, 119] Ils obtinrent ainsi pour la première fois des excès énantiomériques significatifs par attaque nucléophile sur des dérivés allyliques activés (esters, carbonates…). Avec la triphénylphosphite, l'équipe réussit à identifier, par réaction entre un précurseur d'iridium et un nucléophile carboné, un complexe d'iridium résultant de l'insertion de ce dernier dans la liaison $C\text{-}H_{ortho\text{-}phényl}$ de la triphénylphosphite.[46]

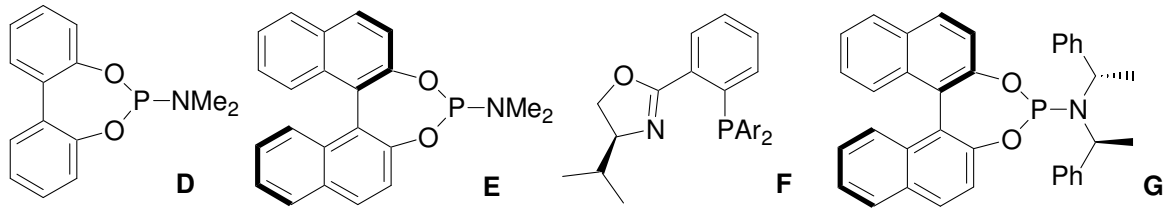


Schéma 13 : Ligands asymétriques **D**, **E**, **F** et **G**.

Poursuivant ces travaux pionniers, Hartwig et coll. développèrent un système catalytique basé sur le ligand **G** (Schéma 13), permettant l'obtention d'excellents excès énantiomériques en amination[56] et éthérification allylique[48], toujours par l'intermédiaire d'allyles activés. Ils isolèrent ensuite l'espèce active **H** de ce procédé catalytique, résultant de l'insertion de l'iridium dans la liaison C-H d'un groupe méthyle du fragment amine du ligand (Schéma 14).[83]

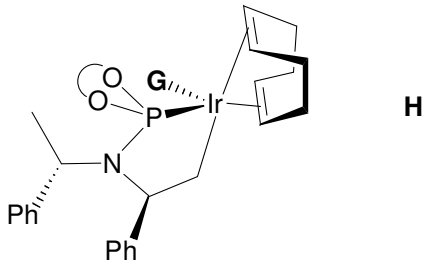


Schéma 14 : Espèce active de l'allylation catalysée par l'iridium.

Hartwig et coll. exploitèrent alors ce système très largement, pour la création de liaisons C-hétéroatomes[54, 55, 57, 120, 121] et C-C,[122, 123] avec de très bons excès énantiomériques (Schéma 15).

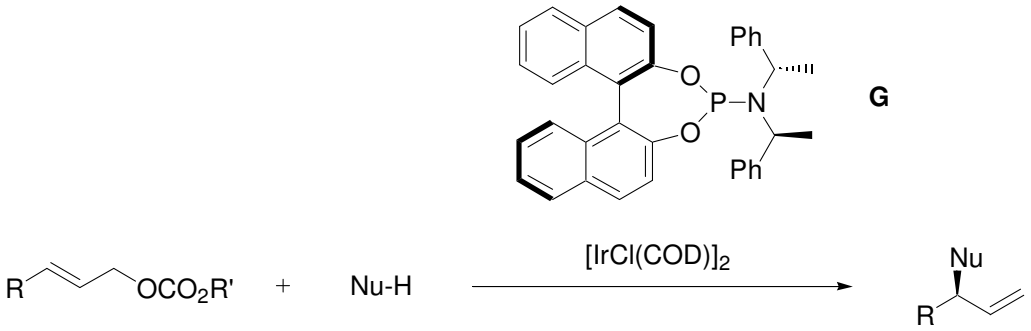


Schéma 15 : Allylation asymétrique catalysée par le système $[IrCl(COD)]_2$ / **G**.

Helmchen et coll.[84, 85, 124, 125] et Alexakis et coll.[58, 126-128] continuèrent également à améliorer leurs systèmes, par ajout d'additifs où synthèse de nouveaux ligands comportant une liaison P-N, afin de contrôler la formation des espèces équivalentes à **H**, d'améliorer les excès énantiomériques, et d'élargir le spectre des nucléophiles pouvant être utilisés.

Bien que de nombreuses autres équipes aient étudié l'allylation asymétrique catalysée par l'iridium et des ligands phosphoramidites,[129-134] très rares sont les systèmes à base d'iridium capables d'activer l'alcool allylique afin d'en faire un agent d'allylation. Pourtant, dès 1998, Takeuchi décrivit un premier exemple non énantiosélectif mais régiosélectif d'alkylation par l'alcool allylique[50] (Schéma 16).

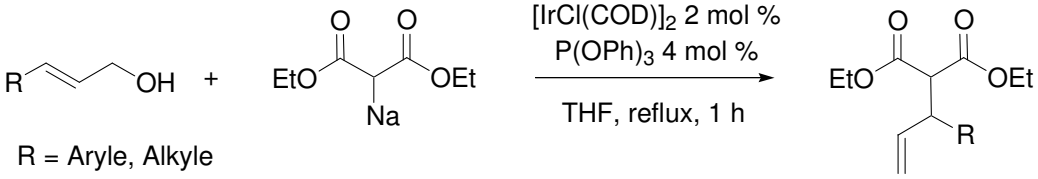


Schéma 16 : Allylation d'un malonate de sodium par des alcools allyliques.

En 2007, Hartwig et coll. exploitèrent alors un système catalytique $[IrCl(COD)]_2$ / **I** (Schéma 17) auquel un acide de Lewis est ajouté, et réalisèrent ainsi l'amination énantiosélective d'alcools allyliques.[135] Bien que la réaction ne soit possible qu'avec des amines aromatiques, et que la présence d'acides de Lewis soit indispensable, la performance est excellente avec des excès énantiomériques supérieurs à 90 %.

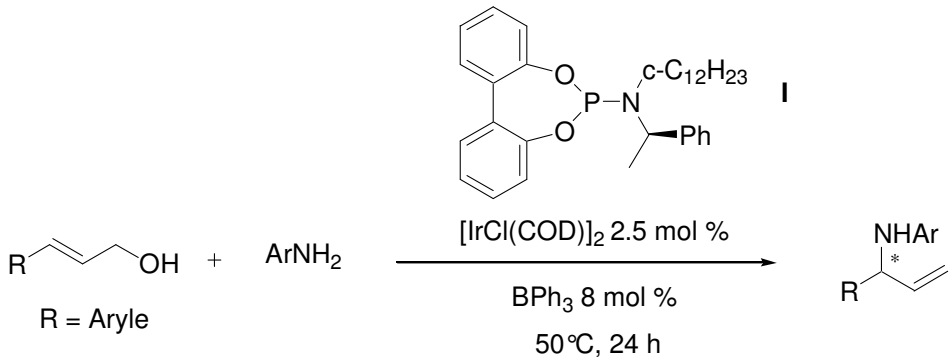


Schéma 17 : Amination énantiosélective de l'alcool allylique.

La même année, Carreira et coll. mirent au point une amination très élégante de l'alcool allylique avec l'acide sulfamique (Schéma 18).[136] En effet si la synthèse d'allylamines secondaires et tertiaires a été largement développée comme nous l'avons vu par Takeuchi, Hartwig, Helmchen et Alexakis, la synthèse d'amine primaire nécessite l'utilisation de formes protégées de l'ammoniac. L'emploi habile de l'acide sulfamique permet au contraire, sans ajout d'acide de Lewis ni d'autre additif, de synthétiser des allylamines primaires avec un excellent rendement (> 70 %).

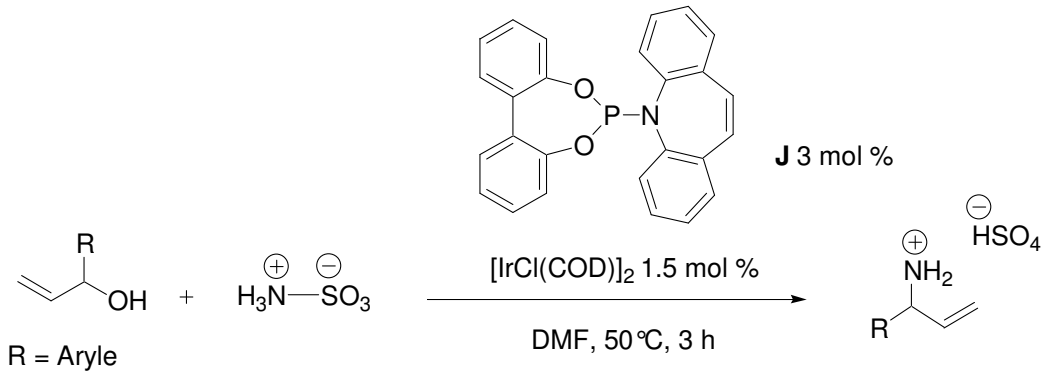


Schéma 18 : Synthèse d'amines primaires allyliques à partir d'alcools allyliques.

II.2. Nickel

En 1995, Mortreux et coll. étudièrent l'allylation de nucléophiles faibles comme la diéthylamine par des éthers allyliques, catalysée par des complexes de nickel(0).

En 1998, après avoir décrit, en adaptant les conditions développées par Atkins, un système peu efficace de palladium pour l'allylation par l'alcool allylique de la diéthylamine (**I.1.**), l'équipe publia les excellentes performances du système catalytique [Ni(COD)$_2$] / DPPB pour la même réaction[137] (Schéma 19).

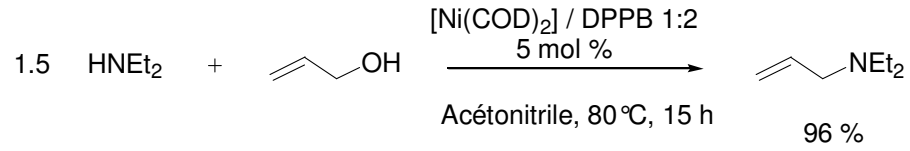


Schéma 19 : Allylation de la diéthylamine par l'alcool allylique catalysée par un complexe de nickel(0).

A notre connaissance, aucun autre système de nickel n'a été utilisé depuis pour l'allylation des amines par l'alcool allylique.

II.3. Platine

En 1986, l'équipe japonaise de Watanabe étudia l'allylation de l'aniline et de la *n*-octylamine par l'alcool allylique (utilisé comme solvant), catalysée par un complexe de platine(II) associé au bis-chlorure d'étain introduit en quantité catalytique[138] (Schéma 20).

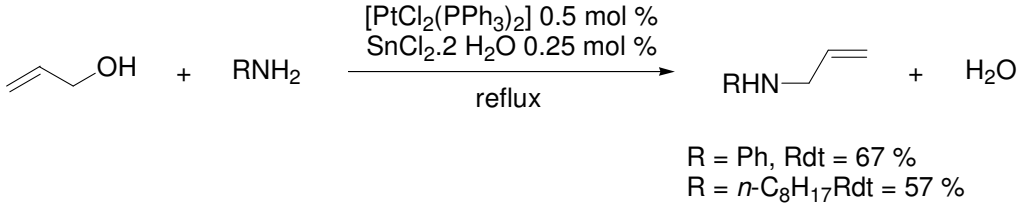


Schéma 20 : Allylation de l'aniline et de la *n*-octylamine par l'alcool allylique catalysée par un complexe de platine.

Yang et coll. développèrent à leur tour en 2001 l'allylation de l'aniline par des alcools allyliques catalysée par $[Pt(acac)_2]$ (1 mol %) / PPh_3 (4 mol %), en présence de $Ti(OiPr)_4$ (25 mol %). [139]

Le platine a donc été un métal très peu utilisé pour l'allylation par l'alcool allylique. Pourtant, en 2007, Ohshima et Mashima démontrèrent l'intérêt de l'utilisation combinée du précurseur métallique $[PtCl_2(COD)]$ et du ligand bidente à grand angle de morsure DPEphos, pour l'allylation par l'alcool cinnamylique d'une gamme très large d'amines, aromatiques et aliphatiques (Schéma 21). Les conditions nécessaires à l'obtention de conversions quantitatives sont relativement dures (reflux de dioxane pendant 18 h pour les amines aliphatiques, 4 h pour les amines aromatiques) mais la performance est excellente vis-à-vis de la polyvalence du système et de sa sélectivité en obtention de mono-allylamine. Nous allons brièvement présenter leur étude.

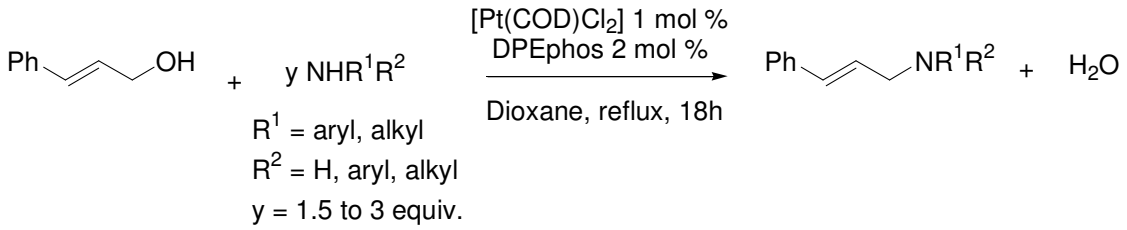
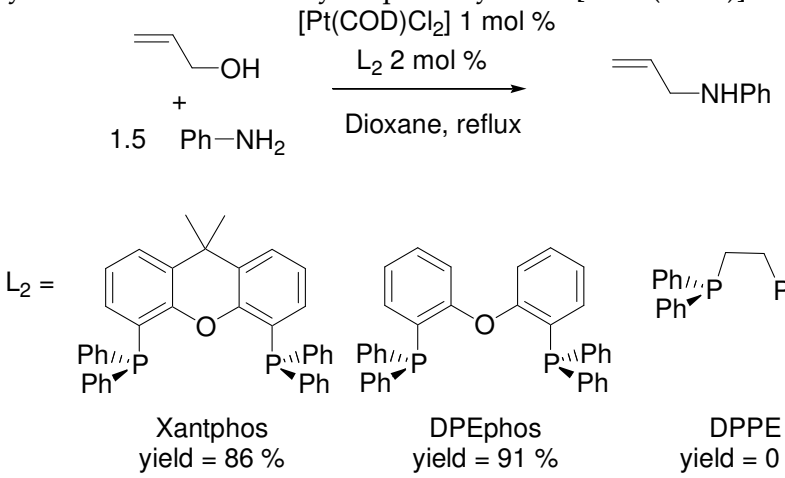


Schéma 21 : Allylation d'alkyl- et arylamines par l'alcool cinnamylique.

Afin de détecter d'éventuels effets de ligands sur l'allylation d'amines par l'alcool allylique catalysée par des complexes du platine, Mashima et Ohshima ont réalisé des tests catalytiques avec une large gamme de ligands caractérisés par des angles de morsure très variés (Tableau 1).

Tableau 1 : Allylation de l'aniline catalysée par le système [$PtCl_2(COD)$] / L.



Entrée	Ligand	Angle de morsure [a]	Conversion
1	DPPE	85 °	0 %
2	DPPP	90 °	0 %
3	DPPF	90 °	29 %
4	DPEphos	104 °	91 %
5	Xantphos	108 °	86 %

[a] angle de morsure de complexe de palladium

Coordinés à des ligands à angle de morsure classique (compris entre 85 et 95°), les complexes de platine semblent très peu actifs en allylation de l'aniline par l'alcool allylique, puisque des conversions inférieures à 30 % sont obtenues après 4 h de chauffage dans le dioxane à reflux (Tableau 1, entrées 1 à 3). Les ligands caractérisés par un grand angle de morsure semblent au contraire générer des complexes de platine particulièrement actifs. Il est toutefois possible de supposer que la présence de 2 équivalents de ligand engendre la formation des complexes bis-chélates [$Pt(L_2)_2$] à 18 électrons, très stables et logiquement

inactifs. Nous reviendrons sur ce point au Chapitre II, **II.1.** en montrant qu'en réalité le complexe isolé [$PtCl_2$(DPPE)] est également inactif.

Lors de leur étude, Ohshima et Mashima ont démontré que l'espèce active du cycle catalytique est le complexe de platine allylique formé in situ dans le milieu réactionnel. En effet, lorsque les allylations de l'aniline par l'alcool cinnamylique et par le 1-phénylprop-2-ènol sont comparées, il apparaît que le produit d'allylation linéaire est obtenu quantitativement (aucun produit branché n'est observé) et que la distribution mono-allylation / bis-allylation est identique dans les deux cas (Schéma 22).

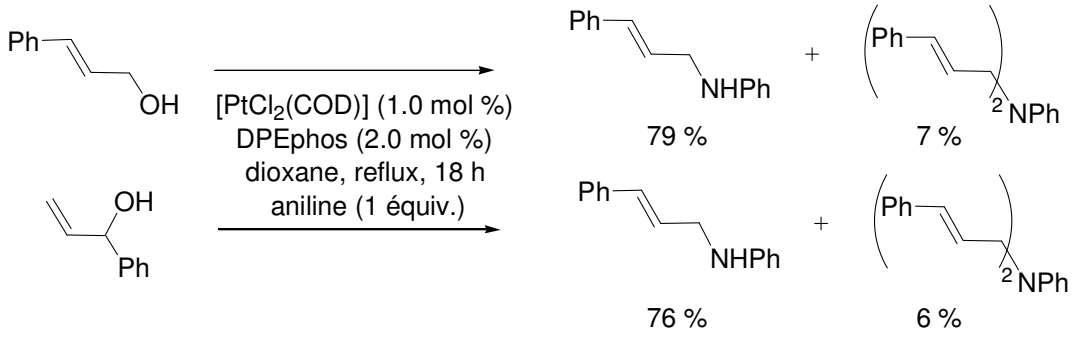


Schéma 22 : Allylation de l'alcool cinnamylique et du 1-phénylprop-2-ènol

Sans effectuer d'étude mécanistique plus approfondie, les auteurs stipulent, en se basant sur l'exemple du palladium,[89] que la réaction procède *via* un mécanisme faisant intervenir des espèces de platine(0), et non de platine hydrure comme l'avait supposé Yoshifuji et Ozawa (Partie I, Chapitre I, **II**).

III. PRESENTATION DU SUJET

De nombreuses méthodes ont été proposées pour réaliser efficacement le couplage d'alcools allyliques avec des amines primaires ou secondaires. Cette réaction est cependant très délicate dans le cas des alkylamines, seuls quelques rares systèmes permettant de catalyser l'allylation d'amines aliphatiques.

Ohshima et Mashima ont très récemment élaboré un système permettant l'allylation d'une grande variété d'amines dans des conditions relativement dures (reflux de dioxane). Les auteurs ont démontré que l'espèce active du cycle catalytique est un complexe de platine allylique, et bien qu'aucune étude mécanistique complète n'ait été entreprise, ils suggèrent un mécanisme faisant intervenir des espèces de platine(0). Enfin, de nombreux ligands caractérisés par des angles de morsures très différents ont été testés, tendant à démontrer que les ligands à grand angle de morsures sont plus adaptés pour cette transformation catalytique.

Ayant préalablement synthétisé un ligand xanthène-phosphole à très grand angle de morsure, le DPP-Xantphos, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un catalyseur efficace pour cette réaction. De plus, aucun mécanisme complet n'ayant été proposé pour cette nouvelle réaction catalytique, une étude mécanistique à la fois expérimentale (Chapitre II) et théorique (Chapitre III) a été entreprise afin de déterminer la nature des espèces catalytiques mises en jeu. Nous chercherons également à rationaliser l'influence de l'angle de morsure dans ce mécanisme.

La compréhension de ce mécanisme nous permettra alors de développer un système catalytique amélioré efficace dans des conditions expérimentales plus douces que celle précédemment établies (Chapitre IV).

IV. BIBLIOGRAPHIE

[1] J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4387.
[2] J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 144.
[3] K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3821.
[4] Takahash.K, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2212.
[5] B. M. Trost, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2615.
[6] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 385.
[7] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4730.
[8] B. M. Trost, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 263.
[9] B. M. Trost, Fullerto.Tj, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 292.
[10] J. Tsuji, I. Minami, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 140.
[11] J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, Y. Ohashi, T. Sugiura, K. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1523.
[12] B. M. Trost, T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8200.
[13] B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1649.
[14] B. M. Trost, A. C. Krueger, R. C. Bunt, J. Zambrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6520.
[15] B. M. Trost, M. J. Krische, R. Radinov, G. Zanoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6297.
[16] B. M. Trost, D. L. VanVranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
[17] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921.
[18] P. Vonmatt, G. C. Lloydjones, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, L. Macko, M. Neuburger, M. Zehnder, H. Ruegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 265.
[19] Y. Mata, M. Dieguez, O. Pamies, C. Claver, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1943.
[20] M. P. A. Lyle, A. A. Narine, P. D. Wilson, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5060.
[21] M. Kollmar, B. Goldfuss, M. Reggelin, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 4913.
[22] M. Kollmar, H. Steinhagen, J. P. Janssen, B. Goldfuss, S. A. Malinovskaya, J. Vazquez, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3103.
[23] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336.
[24] C. Amatore, A. A. Bahsoun, A. Jutand, L. Mensah, G. Meyer, L. Ricard, *Organometallics* **2005**, *24*, 1569.
[25] M. Palucki, J. M. Um, D. A. Conlon, N. Yasuda, D. L. Hughes, B. Mao, J. Wang, P. J. Reider, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 46.
[26] F. Glorius, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3178.
[27] S. W. Krska, D. L. Hughes, R. A. Reamer, D. J. Mathre, Y. Sun, B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12656.
[28] B. M. Trost, K. Dogra, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7256.
[29] B. M. Trost, K. Dogra, I. Hachiya, T. Emura, D. L. Hughes, S. Krska, R. A. Reamer, M. Palucki, N. Yasuda, P. J. Reider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1929.
[30] D. L. Hughes, M. Palucki, N. Yasuda, R. A. Reamer, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2762.
[31] M. D. Curtis, O. Eisenstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 887.
[32] O. Belda, C. Moberg, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 159.
[33] B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104.
[34] G. C. Lloydjones, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 462.

[35] B. M. Trost, M. H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7757.
[36] B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067.
[37] B. M. Trost, P. L. Fraisse, Z. T. Ball, *Angew. Chem. Int. Ed.*. **2002**, *41*, 1059.
[38] G. S. Silverman, S. Strickland, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1986**, *5*, 2117.
[39] A. Alexakis, K. Croset, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4147.
[40] A. Alexakis, C. Malan, L. Lea, K. Tissot-Croset, D. Polet, C. Falciola, *Chimia* **2006**, *60*, 124.
[41] M. A. Kacprzynski, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10676.
[42] A. W. van Zijl, L. A. Arnold, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 413.
[43] R. Takeuchi, N. Ue, K. Tanabe, K. Yamashita, N. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9525.
[44] J. P. Janssen, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8025.
[45] B. Bartels, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **1999**, 741.
[46] B. Bartels, C. Garcia-Yebra, F. Rominger, G. Helmchen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2569.
[47] C. Garcia-Yebra, J. P. Janssen, F. Rominger, G. Helmchen, *Organometallics* **2004**, *23*, 5459.
[48] F. Lopez, T. Ohmura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3426.
[49] R. Takeuchi, M. Kashio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 263.
[50] R. Takeuchi, M. Kashio, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8647.
[51] R. Takeuchi, K. Tanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1975.
[52] R. Takeuchi, *Synlett* **2002**, 1954.
[53] T. Kanayama, K. Yoshida, H. Miyabe, Y. Takemoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2054.
[54] C. T. Shu, A. Leitner, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4797.
[55] C. T. Shu, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4794.
[56] T. Ohmura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15164.
[57] D. Markovic, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11680.
[58] D. Polet, A. Alexakis, K. Tissot-Croset, C. Corminboeuf, K. Ditrich, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 3596.
[59] R. Takeuchi, N. Kitamura, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 659.
[60] D. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5581.
[61] T. Hayashi, A. Okada, T. Suzuka, M. Kawatsura, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1713.
[62] B. Bhatia, M. M. Reddy, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6301.
[63] J. M. Brown, J. E. Macintyre, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1985**, 961.
[64] H. Bricout, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6105.
[65] G. Consiglio, A. Indolese, *Organometallics* **1991**, *10*, 3425.
[66] E. Gomez-Bengoa, N. M. Heron, M. T. Didiuk, C. A. Luchaco, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7649.
[67] T. Hiyama, N. Wakasa, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3259.
[68] G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257.
[69] B. M. Trost, D. L. VanVranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
[70] S. A. Godleski, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4*, B. M. Trost, I. Fleming Eds., Pergamon Press, New York, **1991**, pp. 585.
[71] M. Johannsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689.
[72] T. Hayashi, A. Yamamoto, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6301.
[73] R. Jumnah, J. M. J. Williams, A. C. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6619.
[74] J. F. Bower, R. Jumnah, A. C. Williams, J. M. J. Williams, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1997**, 1411.
[75] K. Burgess, L. T. Liu, B. Pal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4758.

[76] B. M. Trost, D. L. Vanvranken, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 444.
[77] J. C. Hierso, A. Fihri, R. Amardeil, P. Meunier, H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9759.
[78] A. Fihri, J. C. Hierso, A. Vion, D. H. Nguyen, M. Urrutigoity, P. Kalck, R. Arnardeil, P. Meunier, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1198.
[79] M. Feuerstein, D. Laurenti, H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2313.
[80] M. Feuerstein, D. Laurenti, H. Doucet, M. Santelli, *Chem. Commun.* **2001**, 43.
[81] M. Feuerstein, D. Laurenti, H. Doucet, M. Santelli, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, *182*, 471.
[82] T. Hashizume, K. Yonehara, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5197.
[83] C. A. Kiener, C. T. Shu, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14272.
[84] G. Lipowsky, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **2004**, 116.
[85] C. Welter, A. Dahnz, B. Brunner, S. Streiff, P. Dubon, G. Helmchen, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1239.
[86] H. Miyabe, A. Matsumura, K. Moriyama, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4631.
[87] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
[88] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, *Organometallics* **2004**, *23*, 1698.
[89] O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306.
[90] S. E. Denmark, R. C. Smith, *Synlett* **2006**, 2921.
[91] C. Amatore, A. Jutand, M. A. Mbarki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009.
[92] J. E. Backvall, R. E. Nordberg, J. E. Nystrom, T. Hogberg, B. Ulff, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3479.
[93] H. Bricout, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *136*, 243.
[94] Y. Yokoyama, H. Hikawa, M. Mitsuhashi, A. Uyama, Y. Murakami, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7803.
[95] Y. Yokoyama, H. Hikawa, M. Mitsuhashi, A. Uyama, Y. Hiroki, Y. Murakami, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1244.
[96] H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4085.
[97] Y. Kayaki, T. Koda, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2595.
[98] L. Usui, S. Schmidt, M. Keller, B. Breit, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1207.
[99] Y. Masuyama, M. Kagawa, Y. Kurusu, *Chem. Lett.* **1995**, 1121.
[100] Y. Tanigawa, K. Nishimura, A. Kawasaki, S. I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5549.
[101] M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1065.
[102] S. C. Yang, C. W. Hung, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5000.
[103] I. D. G. Watson, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17516.
[104] Y. Tamaru, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2647.
[105] M. Kimura, M. Futamata, K. Shibata, Y. Tamaru, *Chem. Commun.* **2003**, 234.
[106] Y. Masuyama, J. P. Takahara, Y. Kurusu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4473.
[107] I. Stary, I. G. Stara, P. Kocovsky, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 179.
[108] S. C. Tsay, L. C. Lin, P. A. Furth, C. C. Shum, D. B. King, S. F. Yu, B. L. Chen, J. R. Hwu, *Synthesis* **1993**, 329.
[109] X. Y. Lu, X. H. Jiang, X. C. Tao, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 109.
[110] S. C. Yang, C. W. Hung, *Synthesis* **1999**, 1747.
[111] S. C. Yang, Y. C. Tsai, *Organometallics* **2001**, *20*, 763.
[112] Y. J. Shue, S. C. Yang, H. C. Lai, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1481.
[113] T. Satoh, M. Ikeda, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4877.

[114] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.
[115] H. Z. Liang, S. Ito, M. Yoshifuji, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 425.
[116] H. B. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 409.
[117] U. Jana, S. Maiti, S. Biswas, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 858.
[118] A. B. Zaitsev, S. Gruber, P. S. Pregosin, *Chem. Commun.* **2007**, 4692.
[119] B. Bartels, C. Garcia-Yebra, G. Helmchen, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1097.
[120] A. Leitner, C. T. Shu, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1093.
[121] S. Shekhar, B. Trantow, A. Leitner, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11770.
[122] D. J. Weix, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7720.
[123] T. Graening, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17192.
[124] G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dubon, M. Schelwies, R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675.
[125] C. Welter, O. Koch, G. Lipowsky, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **2004**, 896.
[126] A. Alexakis, D. Polet, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3529.
[127] A. Alexakis, S. El Hajjaji, D. Polet, X. Rathgeb, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3393.
[128] K. Tissot-Croset, D. Polet, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2426.
[129] N. Nomura, S. Komiyama, H. Kasugai, M. Saba, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 812.
[130] S. Ueno, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1928.
[131] M. J. Pouy, A. Leitner, D. J. Weix, S. Ueno, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3949.
[132] T. Nemoto, T. Sakamoto, T. Matsumoto, Y. Hamada, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8737.
[133] R. Weihofen, E. Tverskoy, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5546.
[134] R. Weihofen, A. Dahnz, O. Tverskoy, G. N. Helmchen, *Chem. Commun.* **2005**, 3541.
[135] Y. Yamashita, A. Gopalarathnam, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7508.
[136] C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3139.
[137] H. Bricout, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, *136*, 243.
[138] Y. Tsuji, R. Takeuchi, H. Ogawa, Y. Watanabe, *Chem. Lett.* **1986**, 293.
[139] S. C. Yang, Y. C. Tsai, Y. J. Shue, *Organometallics* **2001**, *20*, 5326.

CHAPITRE II : ETUDE MECANISTIQUE EXPERIMENTALE

I. PROBLEMATIQUE

Inspirés par la découverte que le platine possède des propriétés catalytiques très attractives pour l'allylation des amines, et intrigués par le rôle majeur que semble jouer l'angle de morsure du ligand coordiné au complexe actif,[1] nous avons entrepris un étude expérimentale de cette réaction.

Etant donné son caractère très récent, aucune étude mécanistique n'a jusqu'à présent été décrite pour l'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques catalysée par des complexes de platine. Cependant, lors de leur étude sur le mécanisme de l'allylation catalysée par le complexe [Pd(η^3-allyl)(DPCB)][OTf], Yoshifuji et Ozawa ont réalisé quelques expériences avec des complexes de platine leur permettant d'isoler un complexe hydrure.[2] Par extension, ils proposèrent pour l'allylation des amines catalysée par des complexes du palladium un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures (Schéma 1).

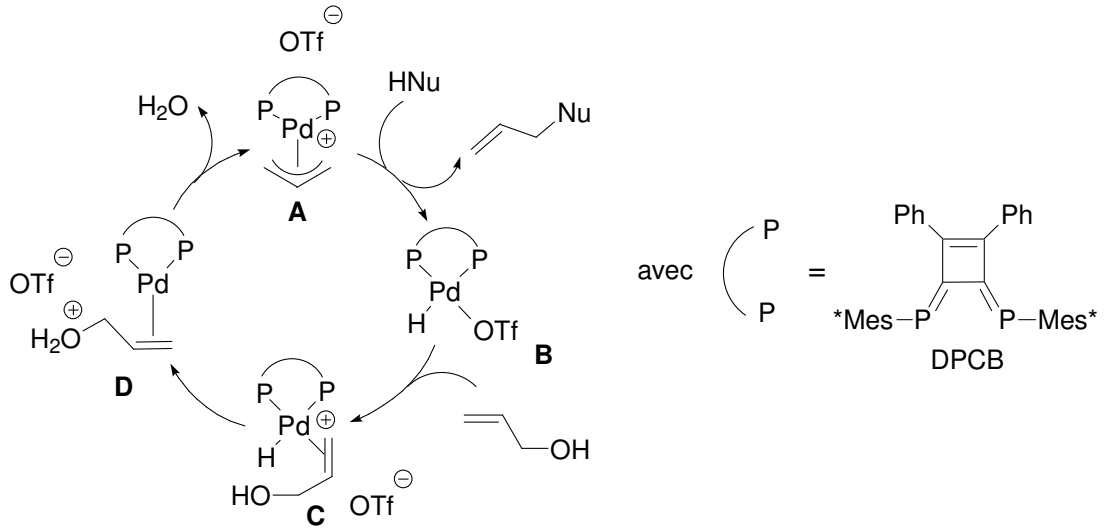


Schéma 1 : Mécanisme faisant intervenir des hydrures de palladium : « mécanisme hydrure ».

Le mécanisme procèderait *via* la formation du complexe hydrure [PdH(OTf)(DPCB)] **B**, précurseur du complexe [PdH(η^2-C_3H_5OH)(DPCB)][OTf] **C**. Ce dernier subirait un transfert de proton pour donner le complexe de palladium(0) [Pd(η^2-$C_3H_5OH_2OTf$)(DPCB)] **D**, stabilisé grâce au fort pouvoir π-accepteur du ligand DPCB.

Yoshifuji et Ozawa justifièrent l'intervention du complexe **C** dans le cycle catalytique par le fait que les complexes [M(DPCB)MeOTf] **Ea** et **Eb** (**Ea** : M = Pd ; **Eb** : M = Pt) réagissent avec $HSiMe_2Ph$ en présence d'alcool allylique pour régénérer les complexes allyliques de départ **Aa** et **Ab**, en éliminant une molécule d'eau (Schéma 2). Bien que les espèces hydrures **Ba** et **Bb** n'aient pas été isolées, la caractérisation du dimère de platine $[PtH(DPCB)]_2[OTf]_2$ **Fb** fournit une preuve indirecte de la formation de **Bb**.

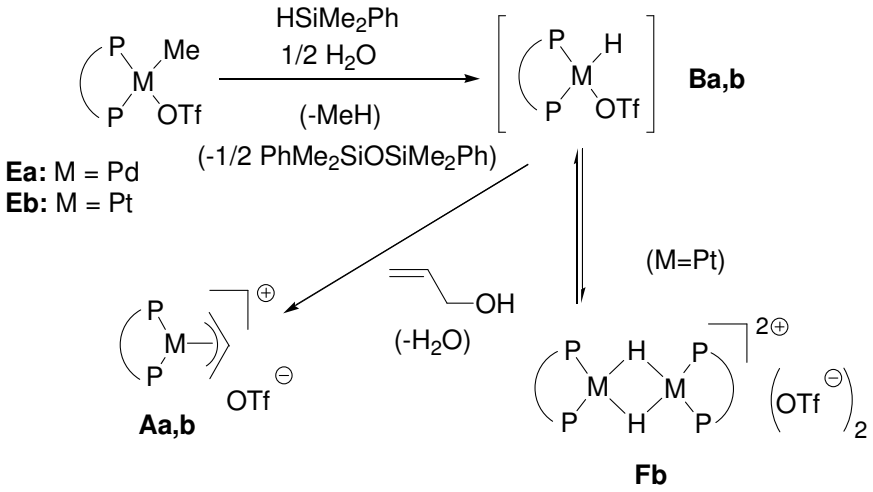


Schéma 2 : Réaction des complexes hydrures de palladium et de platine avec l'alcool allylique.

Une donnée supplémentaire en faveur de ce mécanisme vient de l'isolement, toujours dans le cas du platine, du composé cyclique **Gb** par réaction du précurseur **Ab** avec l'aniline dans le benzène à 50°C (Schéma 3).[2]

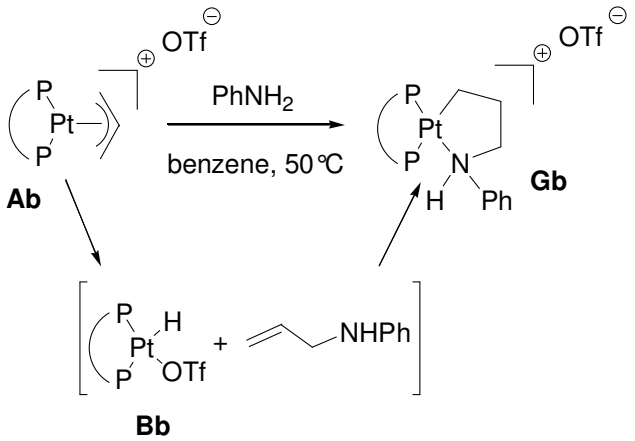


Schéma 3 : Formation du composé cyclique **Gb**.

Si l'intervention d'espèce hydrure de palladium dans le mécanisme d'allylation des amines a pu être réfuté au profit d'un mécanisme Tsuji-Trost classique (Partie I, Chapitre I, **II**),[3] les résultats expérimentaux dans le cas du platine démontrent sans équivoque la

possible formation d'hydrures de platine par réaction entre une amine et un complexe de platine allylique (Schéma 3), et la régénération possible du complexe allylique par réaction d'une espèce hydrure et de l'alcool allylique (Schéma 2).

De plus, une étude théorique précédemment menée au laboratoire[3] a montré que la décoordination de l'allylammonium du complexe de platine(0) à 16 électrons [Pt(η^2-allylammonium)(DPCB)] était extrêmement demandeuse en énergie (48.9 kcal.mol^{-1}), et donc inaccessible dans les conditions catalytiques (contrairement au cas du palladium). Au contraire, les espèces hydrures de platine semblent bien plus accessibles (Schéma 4).

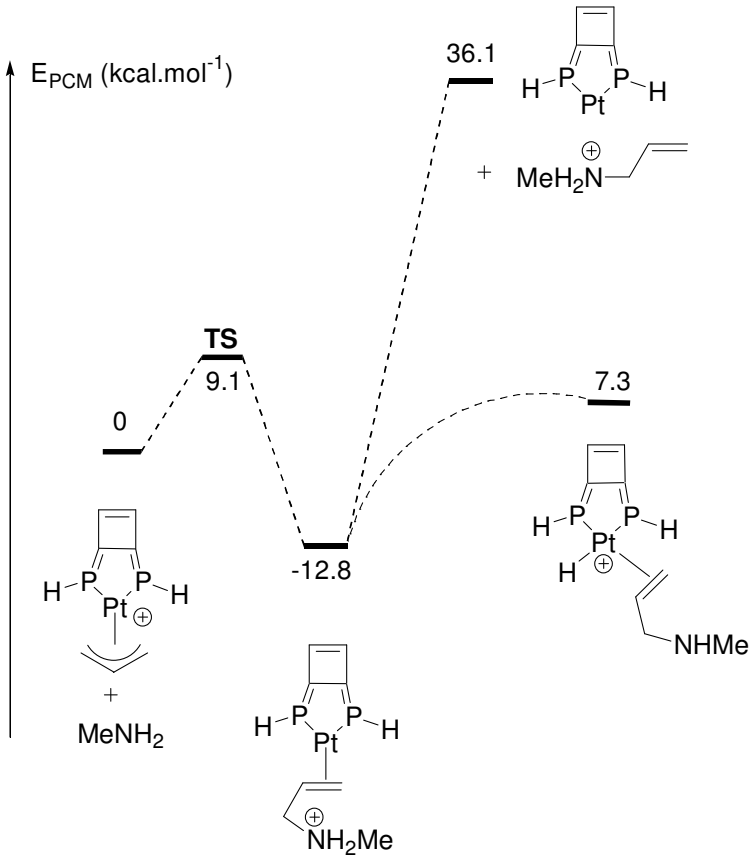


Schéma 4 : Profil énergétique de la formation d'un complexe de platine hydrure et d'un complexe de platine(0).

Malgré ces divers constats, lors de leur étude sur l'allylation des amines par l'alcool allylique catalysée par les complexes de platine, Ohshima et Mashima suggérèrent, par analogie au cas du palladium, un mécanisme faisant intervenir des espèces de platine(0) (Chapitre I, **II.3.**).[1]

L'objectif de cette étude est donc double : il s'agit de *i)* déceler des preuves nous permettant de déterminer le mécanisme de cette transformation *ii)* proposer un système catalytique efficace pour cette réaction. Ohshima et Mashima ayant montré que l'angle de morsure des ligands est un facteur clé de cette transformation, nous nous sommes intéressés à deux ligands possédant des angles de morsures très différents : la DPPE et le DPP-

Xantphos. Nous avons ainsi cherché à isoler et caractériser expérimentalement des intermédiaires réactionnels permettant d'expliquer les différences d'activité catalytique entre les complexes, selon l'angle de morsure du ligand les coordinant. Une étude théorique viendra compléter cet aspect expérimental afin de déterminer un mécanisme réactionnel pour cette transformation et de rationaliser le rôle joué par l'angle de morsure. Nous présenterons *in fine* un système catalytique *efficace et polyvalent* pour cette transformation.

II. CHOIX DES LIGANDS ET ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES COMPLEXES [PTCL2(L)]

II.1. Ligand à angle de morsure standard : la DPPE

La DPPE, révélée inadéquate par Mashima et Ohshima en allylation de l'aniline, a été choisie pour sa simplicité, son faible coût, et sa facilité de modélisation par DFT. Les tests catalytiques effectués par Ohshima et Mashima utilisent la simple combinaison *in situ* de [$PtCl_2$(COD)] (1 mol %) et DPPE (2 mol %), susceptible de former le complexe inactif et saturé [$Pt(DPPE)_2$]. La synthèse du complexe [$PtCl_2$(DPPE)] **1** a donc été entreprise par réaction entre [$PtCl_2$(COD)] et DPPE dans le dichlorométhane à reflux. Sa structure cristallographique, décrite dans la littérature, témoigne d'une angle P-Pt-P de 86.2°.[4] Son activité en allylation a été évaluée (Schéma 5).

Ce complexe s'est révélé tout aussi inactif que la combinaison [$PtCl_2$(COD)] / DPPE utilisée par Ohshima et Mashima, qu'il s'agisse de l'allylation de l'aniline ou de la benzylamine par l'alcool allylique.

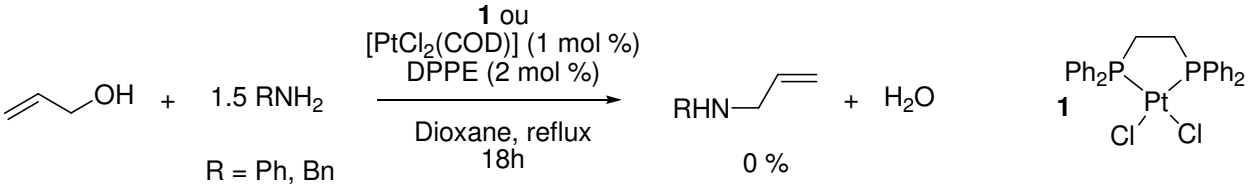


Schéma 5 : Tests catalytiques de complexes de platine(DPPE) en allylation.

Le ligand DPPE sera donc étudié en tant que ligand à angle de morsure standard et ne conférant aucune activité aux complexes de platine bis-chlorés pour l'allylation des amines.

II.2. Ligand à grand angle de morsure : le DPP-Xantphos

Synthétisé lors d'une précédente étude, le ligand DPP-Xantphos, susceptible de se coordiner avec un angle de morsure P-Métal-P extrêmement grand, a constitué un ligand parfaitement adéquat pour l'allylation de l'aniline par l'alcool allylique catalysée par des

complexes de palladium (Partie I, chapitre III). Il a en outre été montré que dans le cas de complexes de palladium(allyl), le DPP-Xantphos possède un angle de morsure plus important que le Xantphos (116.1° *vs* 108.1°). Il constitue donc un excellent choix de ligand à grand angle de morsure.

Le complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] **2** a été synthétisé par réaction du précurseur [$PtCl_2$(COD)] et d'un équivalent de DPP-Xantphos dans le toluène à 100°C (Schéma 6).

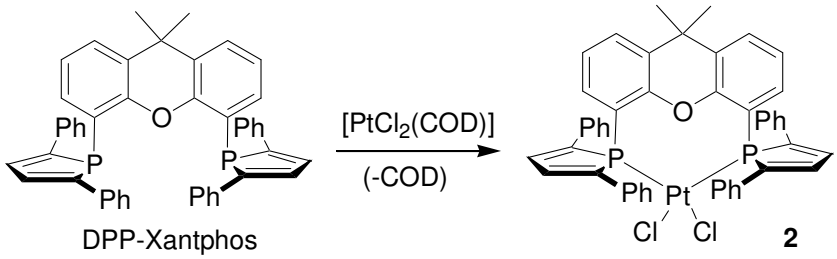


Schéma 6 : Synthèse du complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] **2.**

Ce complexe a été caractérisé par RMN (^{31}P, ^{13}C et ^{1}H) et analyse élémentaire. Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **2** dans le dichlorométhane à 4°C a permis l'obtention de cristaux analysables par diffraction des rayons X. Sa structure est présentée Figure 1. L'angle de morsure du DPP-Xantphos sur ce complexe de platine est, comme prévu, très grand : 113.4°.

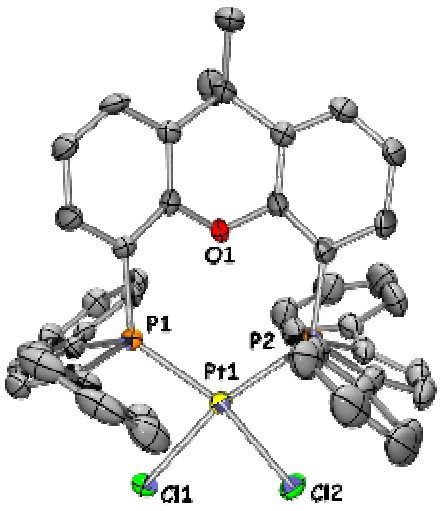
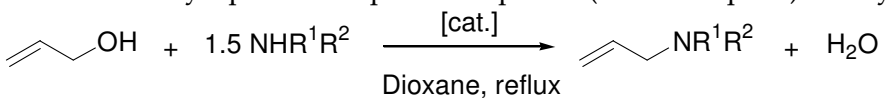


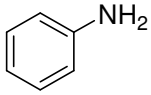
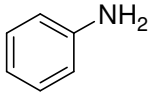
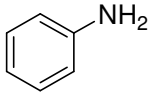
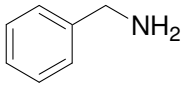
Figure 1 : Structure RX du complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] **2**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(2), 2.292(1) ; Pt(1)-P(1), 2.293(1) ; Pt(1)-Cl(1), 2.323(1) ; Pt(1)-Cl(2), 2.327(1) ; P(2)-Pt(1)-P(1), 113.4(1) ; Cl(1)-Pt(1)-Cl(2), 85.5(1).

L'activité du système [Pt(COD)Cl_2] / DPP-Xantphos ainsi que celle du complexe **2** isolé ont été évaluées en allylation de l'aniline dans les conditions opératoires utilisées par

Ohshima et Mashima (Tableau 1, entrées 2 et 3), et comparées à l'activité du système que ces derniers ont développé (Tableau 1, entrée 1). Les conversions obtenues avec les complexes de platine(DPP-Xantphos) sont tout à fait comparables à celle obtenue avec le système [$PtCl_2$(COD)] / DPEphos. L'activité du complexe **2** a également été testée en allylation de la benzylamine par l'alcool allylique (Tableau 1, entrée 4), et a permis d'obtenir une conversion de 89 % après 18 h au reflux du dioxane.

Tableau 1 : Activité catalytique de complexes de platine(DPP-Xantphos) en allylation.[a]



Entrée	Catalyseur	Amine	Temps	Conversion [b]
1 [c]	[Pt(COD)Cl_2] (1 mol %) DPEphos (2 mol %)		4 h	91 %
2	[Pt(COD)Cl_2] (1 mol %) DPP-Xantphos (2 mol %)		4 h	93 %
3	**2** (1 mol %)		4 h	93 %
4	**2** (1 mol %)		18 h	89 %

[a] 2 mmol de C_3H_5OH, 3 mmol de RNH_2 dans 2 mL de dioxane.

[b] Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine déterminée par RMN ^1H du produit brut.

[c] Résultat catalytique rapporté par Ohshima et Mashima[1]

Le DPP-Xantphos sera donc étudié en tant que ligand à grand angle de morsure et conférant aux complexes de platine une activité pour l'allylation des alkyl- et arylamines par l'alcool allylique.

Lors de leur étude, Ohshima et Mashima ont démontré qu'une espèce active du cycle catalytique est le complexe de platine(allyl) formé *in situ* dans le milieu réactionnel (Chapitre I, **II.3.**). N'ayant pas étudié plus avant la formation de cette espèce allylique, ni explicité son mécanisme, nous avons choisi de synthétiser et d'étudier directement la réactivité des complexes cationiques [Pt(η^3-allyl)(DPPE)] et [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)], afin de nous concentrer sur les étapes du cycle catalytique et non sur la formation non moins intéressante des complexes de platine(allyl) à partir des complexes de platine bis-chlorés.

III. FORMATION ET REACTIVITE DU COMPLEXE [PT(ALLYL)(DPPE)][OTF]

III.1. Synthèse du complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf]

Le complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] **3** a été synthétisé par réaction du complexe [$PtCl_2$(DPPE)] **1** avec l'allyl(tri-*n*-butyl)étain dans le THF en présence d'un équivalent de triflate d'argent à température ambiante (Schéma 7).

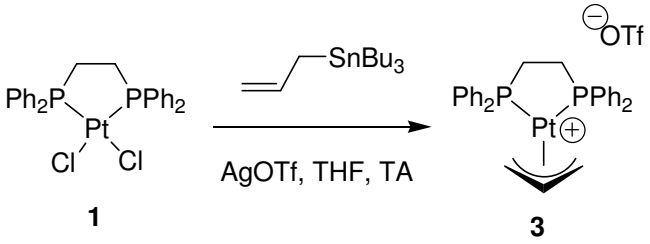


Schéma 7 : Synthèse du complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] **3**.

Ce complexe a été caractérisé par RMN (^{31}P, ^{13}C et ^{1}H) et analyse élémentaire. Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **3** dans le dichlorométhane à 4°C a généré des cristaux qui ont permis de le caractériser par diffraction des rayons X. Sa structure est présentée Figure 2.

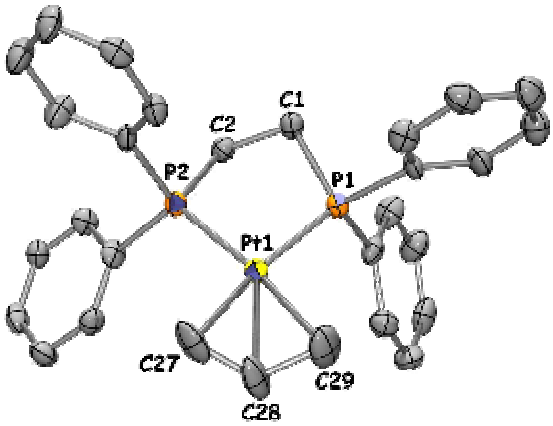


Figure 2 : Structure RX du cation du complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] **3**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(1), 2.262(2) ; Pt(1)-P(2), 2.264(2) ; P(1)-C(1), 1.851(1) ; C(1)-C(2), 1.531(1) ; P(2)-C(2), 1.873(1) ; Pt(1)-C(27), 2.18(1) ; Pt(1)-C(28), 2.181(1) ; Pt(1)-C(29), 2.183(1) ; C(27)-C(28), 1.301(2) ; C(28)-C(29), 1.364(2) ; P(1)-Pt(1)-P(2), 86.8(1) ; C(27)-Pt(1)-C(29), 66.4(4).

Comme prévu, l'angle de morsure observé est standard avec une valeur de 86.8°.

III.2. Réactivité du complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique

La réactivité du complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] **3** vis-à-vis des amines primaires et secondaires a été explorée. Lorsque 10 équivalents de *n*-butylamine, d'aniline, de benzylamine, ou encore de méthylbenzylamine sont ajoutés à température ambiante à une solution de complexe **3** dans le toluène, aucune réaction n'est observée. En revanche, le chauffage du même mélange à 50°C conduit à l'obtention d'une solution homogène avec formation d'un nouveau complexe caractérisé par RMN ^{31}P par deux atomes de phosphores non équivalents et couplant de manière très différente avec le platine.

Le spectre RMN ^{31}P obtenu dans le cas d'addition de benzylamine est présenté Figure 3. Pour les quatre amines testées, les spectres RMN ^{31}P sont parfaitement semblables, les déplacements chimiques variant de moins d'1 ppm d'une amine à l'autre et les constantes de couplages de moins de 1 %.

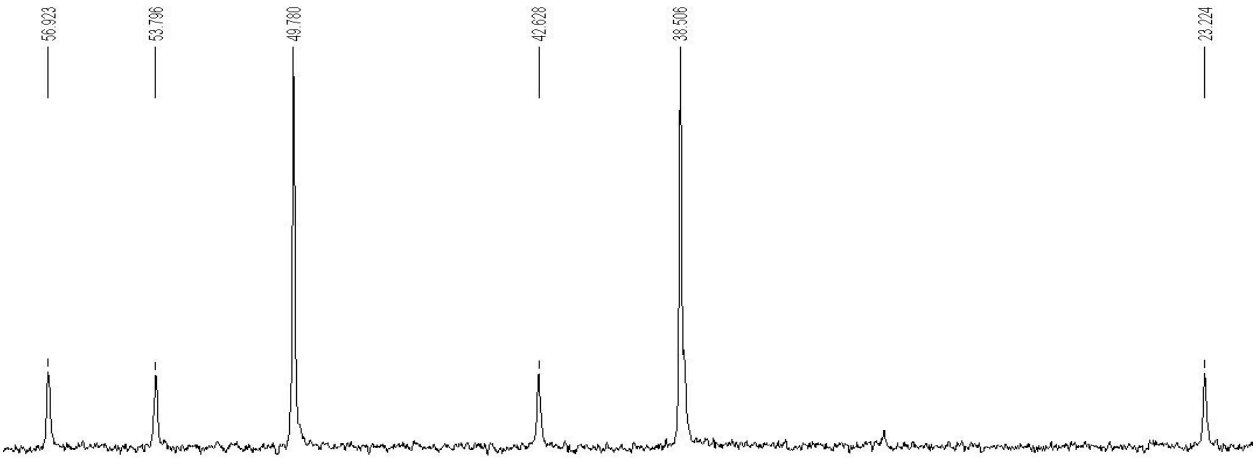


Figure 3 : Spectre RMN ^{31}P après addition à 50°C de benzylamine sur le complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] **3** : $^{31}P\{^{1}H\}$ RMN (toluène) : δ 38.5 (s+sat, $^{1}J_{PtP}$ = 3714 Hz, P trans à N), 49.8 (s+sat, $^{1}J_{PtP}$ = 1737 Hz, P trans à CH_2).

Le complexe **4** ainsi formé par addition de benzylamine a pu être isolé et caractérisé par RMN (^{31}P, ^{13}C et ^{1}H) et analyse élémentaire. Dans un premier temps, l'obtention du complexe de platine(0) à 16 électrons [Pt(η²-benzylammonium)(DPPE)] résultant de l'attaque nucléophile de l'amine sur le fragment allyle a été envisagée. Cette hypothèse est cependant contredite par deux données RMN. Tout d'abord, la grande différence des couplages $^{1}J_{PtP}$ montre que les deux phosphores sont localisés en *trans* de ligands électroniquement très différents. De plus, l'absence de protons vinyliques dans le spectre RMN ^{1}H indique l'absence de double liaison ou de fragment allyle.

La formulation du complexe **4** a pu être établie étude cristallographique. Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **4** dans le dichlorométhane à 4°C a en effet généré des cristaux analysables par diffraction des rayons X (Figure 4).

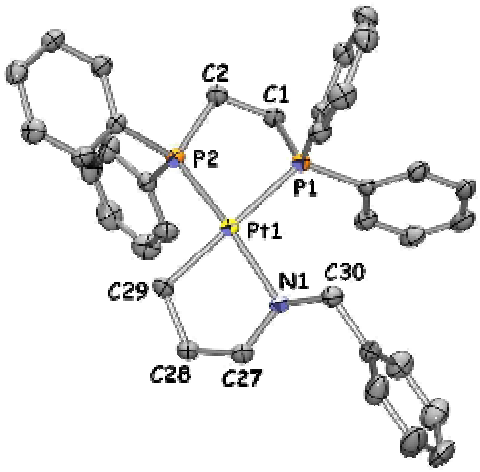


Figure 4 : Structure RX du cation du complexe [Pt($CH_2CH_2CH_2NHBn$-κ-C,N)(DPPE)][OTf] **4**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(1), 2.305(1) ; Pt(1)-P(2), 2.230(1) ; P(1)-C(1), 1.830(3) ; C(1)-C(2), 1.540(4) ; P(2)-C(2), 1.836(3) ; Pt(1)-N(1), 2.136(2) ; N(1)-C(30), 1.491(4) ; N(1)-C(27), 1.507(4) ; C(27)-C(28), 1.510(4) ; C(28)-C(29), 1.525(4) ; Pt(1)-C(29), 2.096(3) ; P(2)-Pt(1)-P(1), 85.6(1) ; C(27)-N(1)-Pt(1), 108.6(2) ; N(1)-C(27)-C(28), 107.3(2) ; C(27)-C(28)-C(29), 108.6(3) ; C(28)-C(29)-Pt(1), 106.6(2) ; C(29)-Pt(1)-N(1), 82.9(1).

Le complexe **4** s'est avéré être l'analogue du complexe bis-cyclique aminopropyle obtenu par Ozawa après addition d'un excès d'aniline sur le complexe cationique [Pt(η^3-allyl)(DPCB)].[2] Sa formation peut s'expliquer par la formation intermédiaire d'un complexe cationique hydrure de platine [PtH(η^2-allylamine)(DPPE)] qui subit ensuite un transfert de proton en β avec coordination de l'amine (Schéma 8).

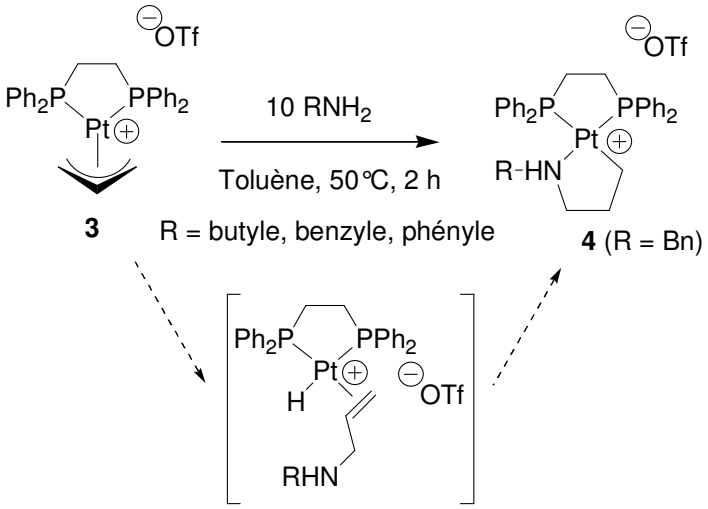


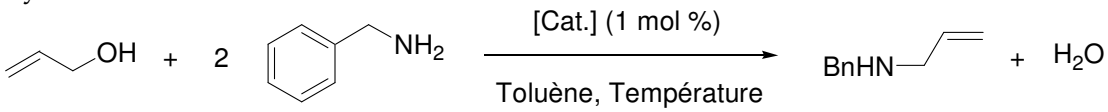
Schéma 8 : Synthèse du complexe [Pt($CH_2CH_2CH_2NHBn$-κ-C,N)(DPPE)][OTf] **4**.

L'ajout de dix équivalents d'alcool allylique au mélange précédent du complexe **3** et de dix équivalents d'amine ne provoque aucun changement dans le spectre RMN ^{31}P, le complexe bis-cyclique aminopropyle **4** étant le seul observé en solution.

III.3. Activité catalytique du complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf]

Témoins d'une réaction entre le complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] **3** et d'un excès d'amine, et ne pouvant conclure quant à l'inadaptabilité de la DPPE au vu des simples résultats catalytiques du complexe [$PtCl_2$(DPPE)] **1**, nous avons entrepris d'évaluer l'activité catalytique du complexe **3** en allylation de la benzylamine par l'alcool allylique (Tableau 2).

Tableau 2 : Activité catalytique du complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] **3** en allylation de la benzylamine [a]



Entrée	[Cat.]	Température (°C)	Temps	Conversion [b]
1	**3**	50	2 h	10 %
2	**3**	50	24 h	15 %
3	**3**	50	96 h	18 %
4	**3**	100	24 h	47 %
5	**4**	50	24 h	0 %
6	**4**	100	24 h	9 %

[a] 2 mmol de C_3H_5OH, 4 mmol de $BnNH_2$ dans 2 mL de toluène.

[b] Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine déterminées par RMN ^1H du produit brut.

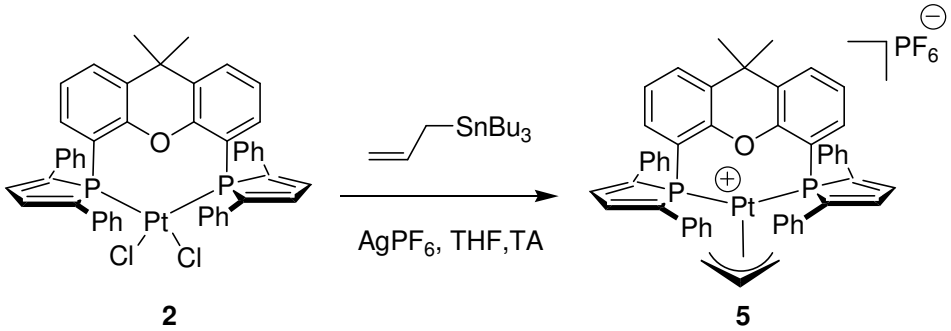
Il apparaît que le complexe **3** est actif pour cette catalyse puisqu'une conversion de 10 % est observée après 2 h à 50°C (entrée 1). Cependant, seulement 15 % d'allylamine sont formés après 24 h (entrée 2), et 18 % après 96 h (entrée 3). Il y a donc désactivation du catalyseur **3** au cours de la réaction. Lorsque la même expérience est conduite à 100°C, le processus est accéléré puisque 47 % de conversion peuvent être atteints après 24 h (entrée 4). Quel que soit le temps de réaction ou la température choisie, seul le complexe bis-cyclique aminopropyle **4** peut être observé en solution par RMN ^{31}P.

Ce dernier a donc été testé comme catalyseur à 1 mol %. Contrairement aux expériences conduites avec le complexe **3**, à 50°C, aucune formation d'allylamine ne peut être décelée après 24 h (entrée 5), et une seule conversion de 9 % est obtenue après chauffage à 100 °C pendant 24 h (entrée 6). Le complexe **4** apparaît donc comme une forme désactivée du complexe actif **3**.

IV. FORMATION ET REACTIVITE DU COMPLEXE [PT(ALLYL)(DPP-XANTPHOS)][PF$_6$]

IV.1. Synthèse du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF$_6$]

Le complexe cationique actif [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)] a été synthétisé à partir du complexe [PtCl$_2$(DPP-Xantphos)] **2** et d'allyl(tri-*n*-butyl)étain en présence d'hexafluorophosphate d'argent (Schéma 9).



2 **5**

Schéma 9 : Synthèse du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF$_6$] **5**.

Le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF$_6$] **5** a été entièrement caractérisé par RMN (^{31}P, ^{13}C et ^{1}H), analyse élémentaire et diffraction des rayons X. Une diffusion d'hexanes dans une solution de **5** dans le dichlorométhane à 4°C a en effet généré des cristaux qui ont permis de le caractériser par diffraction des rayons X. Sa structure est présentée Figure 5.

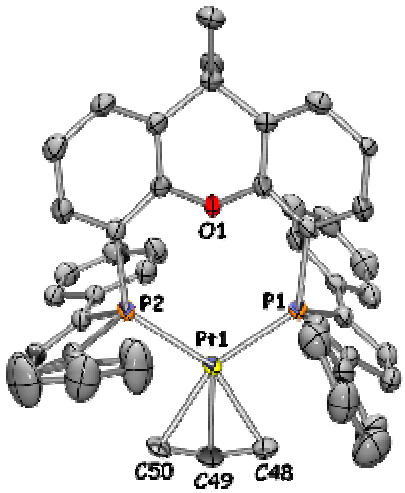


Figure 5 : Structure RX du cation du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-C(49), 2.153(5) ; Pt(1)-C(50), 2.161(5) ; Pt(1)-C(48), 2.182(4) ; Pt(1)-P(2), 2.304(1) ; Pt(1)-P(1), 2.310(1) ; C(48)-C(49), 1.372(8) ; C(49)-C(50), 1.323(7) ; P(2)-Pt(1)-P(1), 116.0(1) ; C(49)-Pt(1)-P(2), 119.9(2) ; C(49)-Pt(1)-P(1), 123.4(2).

L'angle de morsure du ligand DPP-Xantphos dans le complexe **5** est de 116.0°, ce qui est supérieur de près de 30° à l'angle de morsure du complexe de platine allylique de la DPPE (86.8°). L'angle de morsure étant apparu comme un facteur clé de ce processus,[1] le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** devrait présenter une réactivité vis-à-vis des amines et / ou de l'alcool allylique tout à fait différente du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **3** précédemment étudié.

IV.2. Réactivité du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique

IV.2.a. Vis-à-vis des amines

De la même manière qu'avec le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **3**, la réactivité du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** vis-à-vis des amines primaires et secondaires a été explorée. Ces expériences nous ont permis d'étudier indépendamment la première étape du cycle catalytique.

Quatre amines ont été testées : butylamine, hexylamine, benzylamine et benzylméthylamine. 10 équivalents de chacune d'entre elles ont été introduits dans une solution du complexe **5** dans le toluène (Schéma 10). Dans chaque cas, le mélange jaune hétérogène en raison de l'insolubilité du complexe **5** dans le toluène, devient instantanément rouge et homogène. L'examen du spectre RMN ^{31}P révèle l'apparition de deux doublets avec leurs satellites, variant très peu d'une amine à l'autre. Dans le cas de l'addition de

benzylamine par exemple, le complexe **6** formé est caractérisé par deux doublets à δ 14.1 et 16.4 ppm (Figure 6).

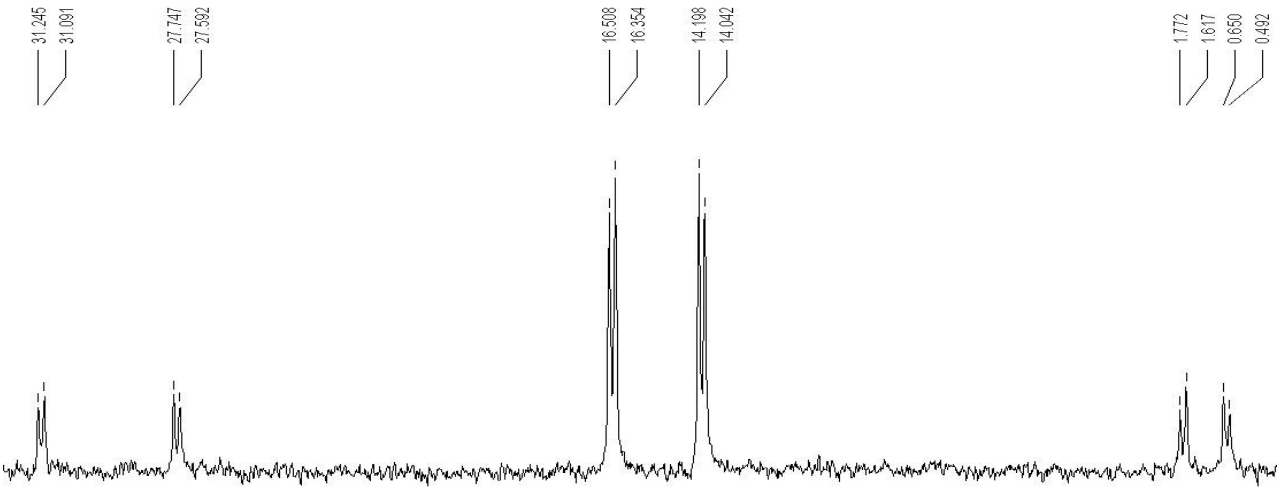
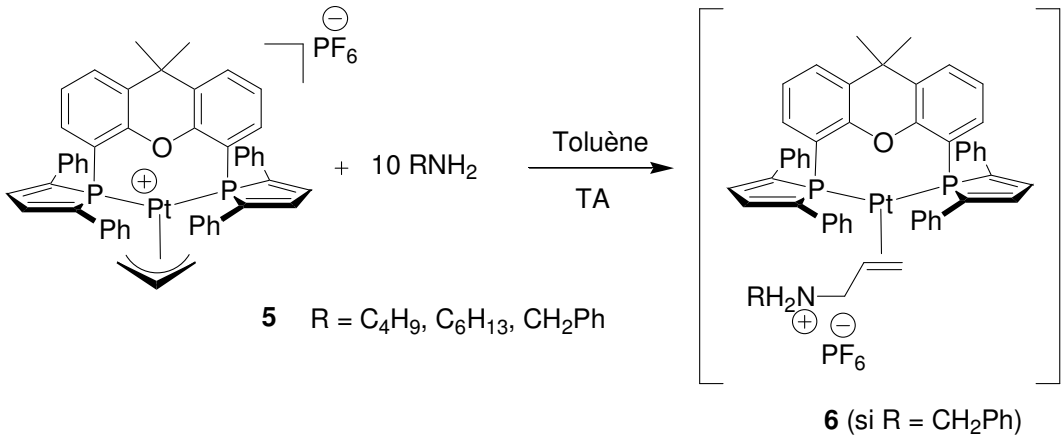


Figure 6 : Spectre RMN ^{31}P après addition à température ambiante de benzylamine sur le complexe [Pt(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** : $^{31}P\{^1H\}$ RMN (toluène) : δ 14.1 (d+sat, $^2J_{PP}$ = 18.8 Hz, $^1J_{PtP}$ = 3292 Hz) et 16.4 (d+sat, $^2J_{PP}$ = 18.8 Hz, $^1J_{PtP}$ = 3580 Hz).

Le spectre RMN ^{31}P révèle la présence de deux atomes de phosphore différents couplant entre eux, mais ayant des déplacements chimiques très proches et couplant avec le platine avec des constantes proches. Ceci suggère qu'ils sont localisés en *trans* de ligands ayant des propriétés électroniques similaires. Le complexe **6** ainsi formé dans le cas de l'addition de benzylamine n'est donc pas un complexe bis-cyclique aminopropyle (analogue du complexe **4**), mais très probablement le complexe [Pt(η²-allyl-benzylammonium)(DPP-Xantphos)] résultant de l'attaque nucléophile de l'amine sur le fragment allyle du complexe **5** (Schéma 10).



5 R = C_4H_9, C_6H_{13}, CH_2Ph

6 (si R = CH_2Ph)

Schéma 10 : Réactivité du complexe [Pt(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** vis-à-vis des amines.

Sa formulation est de plus cohérente avec les couplages $^{1}J_{PtP}$ rapportés dans la littérature pour les complexes de platine(0) à 16 électrons [Pt(PR_3)$_2$(η^2-olefine)].[5-7] Notons de plus l'absence de couplage $^{2}J_{PH}$ caractéristiques des complexes hydrures de platine. Malheureusement, le complexe **6** n'a pu être isolé ou purifié, ce qui a empêché toute tentative de caractérisation. Les diverses tentatives d'élimination de l'excès d'amine ont conduit à la précipitation d'une poudre rouge et à la disparition du signal RMN ^{31}P du complexe **6**. Diverses tentatives de cristallisation ont été conduites, et ont mené à la formation systématique de cristaux rouges du complexe **7**, dont la structure est représentée Figure 7.

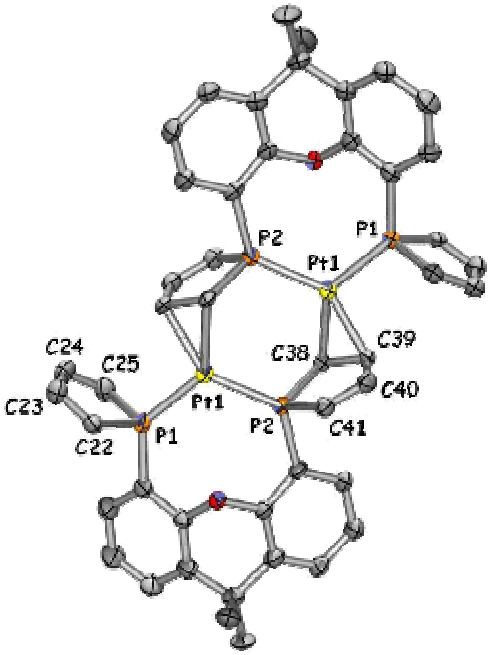


Figure 7 : Structure RX du complexe [Pt(DPP-Xantphos)]$_2$ **7**. Les groupes phényles des cycles phospholes ont été omis par souci de clarté. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(1), 2.263(1) ; Pt(1)-P(2), 2.292(1) ; Pt(1)-C(39), 2.114(4) ; Pt(1)-C(38), 2.187(4) ; P(1)-C(25), 1.822(5) ; P(1)-C(22), 1.833(5) ; C(22)-C(23), 1.372(7) ; C(23)-C(24), 1.435(7) ; C(24)-C(25), 1.359(7) ; P(2)-C(38), 1.834(5), P(2)-C(41), 1.841(4) ; C(38)-C(39), 1.443(6) ; C(39)-C(40), 1.448(7) ; C(40)-C(41), 1.348(7) : P(1)-Pt(1)-P(2), 120.3(4).

Une structure dimérique similaire à celle qui avait été obtenue dans le cas du palladium est observée (Partie I, Chapitre III). Cette structure apporte la preuve que la formation d'un fragment de platine(0) [Pt(DPP-Xantphos)] est possible à partir des complexes de [Pt(η^2-allylammonium)(DPP-Xantphos)] (Schéma 11), ce qui est surprenant au vu de l'important coût énergétique de la décoordination du ligand η^2-allylammonium dans le cas du platine (**I,** Schéma 4).

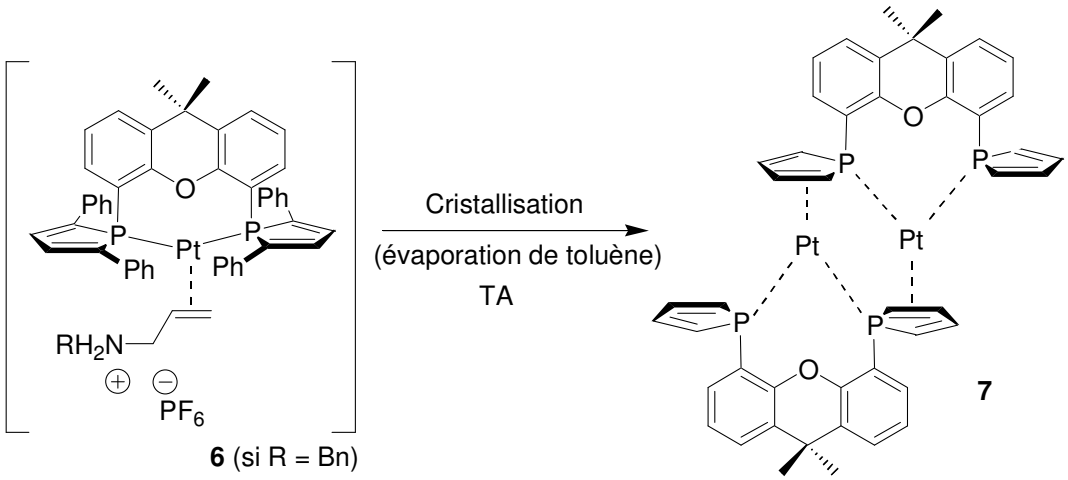


Schéma 11 : Formation du complexe dimérique de platine(0) $[Pt(DPP\text{-}Xantphos)]_2$ **7**. Les groupes phényles des cycles phospholes ont été omis par souci de clarté.

Cette évolution du complexe **6** en complexe **7** est par ailleurs cohérente avec la formulation [Pt(η^2-allyl-benzylammonium)(DPP-Xantphos)] proposée pour le complexe **6**, un complexe de platine(0) à 16 électrons étant susceptible de conduire au complexe dimérique de platine(0).

IV.2.b. Ajout d'alcool allylique

Afin d'étudier et de comprendre les étapes suivantes du cycle catalytique, dix équivalents d'alcool allylique sont ajoutés au mélange précédent contenant le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** et dix équivalents de benzylamine. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le spectre RMN ^{31}P révèle un léger déplacement du système de doublet correspondant au complexe **6** (δ 14.4 et 16,9 au lieu de δ 14,1 et 16,4), mais surtout l'apparition d'un nouveau système de doublets à δ 14.2 (d+sat, $^2J_{PP}$ = 17.3 Hz, $^1J_{PtP}$ = 3195 Hz) et 15.6 (d+sat, $^2J_{PP}$ = 17.3 Hz, $^1J_{PtP}$ = 3464 Hz) (Figure 8).

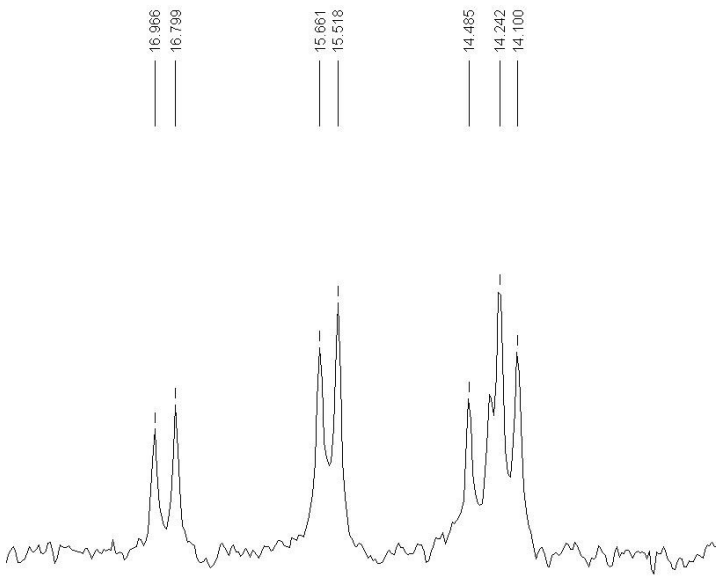


Figure 8 : Spectre RMN ^{31}P du mélange du complexe **5**, de 10 équivalents de benzylamine et de 10 équivalents d'alcool allylique. Par souci de clarté, les satellites de platine ont été exclus de la figure.

Les deux espèces présentes sont en équilibre, l'ajout de 30 équivalents supplémentaires d'alcool allylique faisant disparaître le signal du complexe **6**. La forte similarité entre ces deux systèmes de doublets nous indique que le nouveau complexe formé (**8**) est très certainement le complexe de platine(0) à 16 électrons [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)], l'alcool allylique ayant substitué l'allylammonium (Schéma 12).

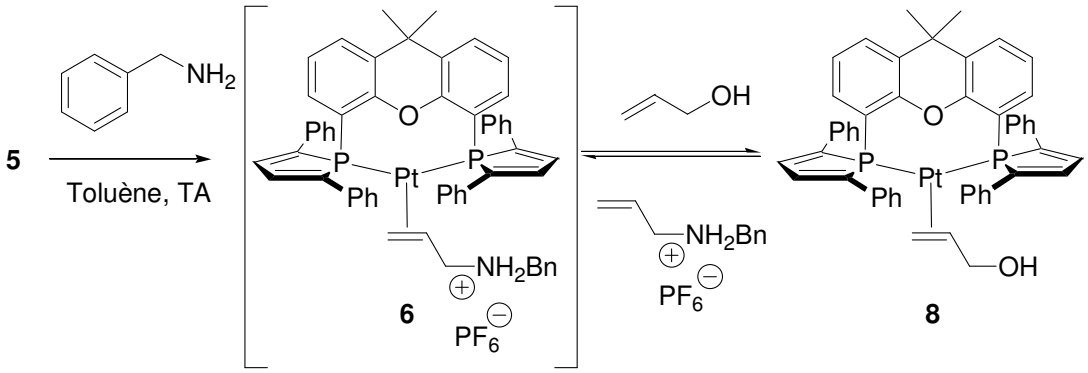


Schéma 12 : Equilibre entre les complexes de platine(0) à 16 électrons [Pt(η^2-allylammonium)(DPP-Xantphos)] **6** et [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8**.

Malheureusement, aucune tentative de cristallisation du complexe **8** n'a permis de déterminer sa structure cristallographique. Aussi, afin de confirmer notre hypothèse, le complexe [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8** a été synthétisé selon une autre procédure. La réduction par $NaBH_4$ du complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] **2** en présence

d'alcool allylique a en effet permis d'isoler le complexe **8** avec un rendement de 94 % (Schéma 13).

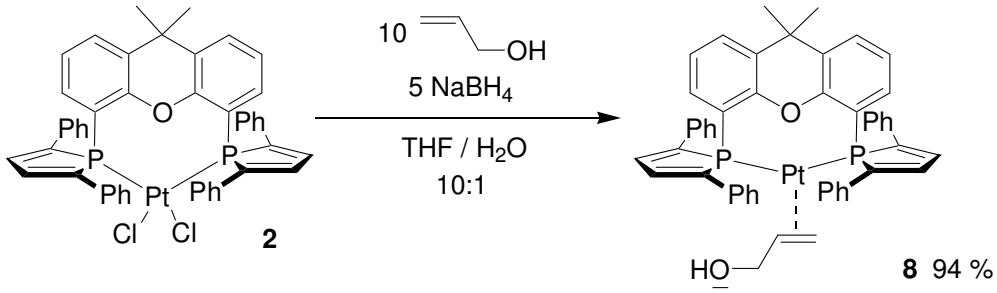


Schéma 13 : Synthèse du complexe [Pt(η²-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8**.

Son spectre RMN ^{31}P (Figure 9) présente un système de deux doublets à δ 13.9 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 17,2 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3234 Hz) et 15.7 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 17,2 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3580 Hz), très proche du système apparu lors de l'expérience précédente.

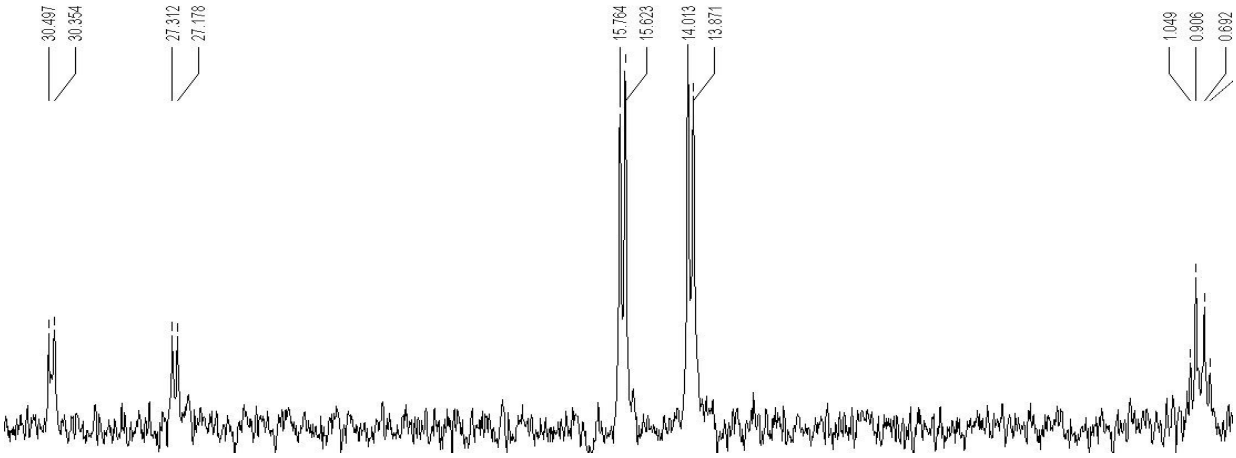


Figure 9 : Spectre RMN ^{31}P du complexe [Pt(η²-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8** : ^{31}P{^{1}H} RMN (CH_2Cl_2) : δ 13.9 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 17,2 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3234 Hz) et 15.7 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 17,2 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3580 Hz).

Les faibles déplacements des signaux RMN ^{31}P des complexes **6** et **8** selon qu'ils sont synthétisés seuls ou non peut s'expliquer par la différence des solvants en présence, mais aussi par la création de liaisons hydrogène entre l'allylammonium libre et l'alcool allylique coordiné du complexe **8** (vice versa pour le complexe **6**) lorsque les deux sont présents dans le mélange (Figure 8 comparée aux Figure 6 et Figure 9).

Tout comme avec le complexe **6**, une lente décomposition en solution du complexe **8** en complexe [Pt(DPP-Xantphos)]$_2$ **7** est observée. Cependant, contrairement au complexe **6** qui, dilué dans le dichlorométhane, reforme instantanément le complexe [Pt(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5**, le complexe **8** est caractérisé par une certaine stabilité et une grande

solubilité dans le dichlorométhane. Il a ainsi pu être caractérisé par RMN (^{31}P, ^{1}H et ^{13}C) et par structure des rayons X, des cristaux de **8** ayant été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée du complexe **8** dans le dichlorométhane à 4°C. Sa structure cristallographique est présentée Figure 10.

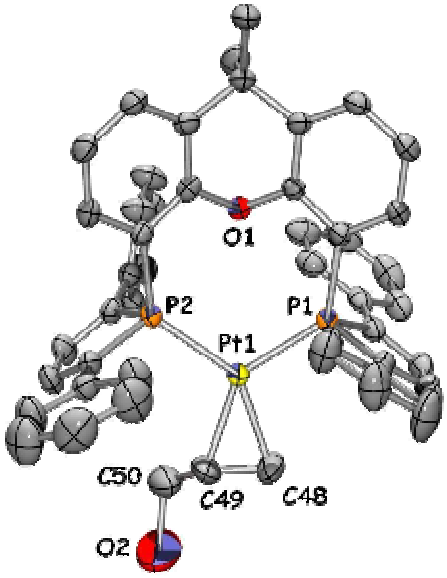


Figure 10 : Structure RX du complexe [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(1), 2.268(1) ; Pt(1)-P(2), 2.268(1) ; Pt(1)-C(48), 2.116(4) ; Pt(1)-C(49), 2.121(2) ; C(48)-C(49), 1.430(5) ; P(1)-Pt(1)-P(2), 117.0(1).

Les espèces observées par RMN ^{31}P lors du mélange du complexe **5**, de benzylamine et d'alcool allylique suggèrent donc que le mécanisme catalytique ne fait intervenir comme intermédiaires que des complexes de platine(0), le complexe **8** étant potentiellement le dernier intermédiaire précédant la formation du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5**. En effet, tout comme dans le cas des complexes de palladium, l'ajout d'une source de proton (NH_4PF_6, 1 équivalent dans une solution du complexe **8** dans un mélange acétonitrile / THF 1 : 1) permet d'assister le départ du groupe hydroxyde et ainsi de former avec un rendement de 89 % le complexe catalytique **5** (Schéma 14).

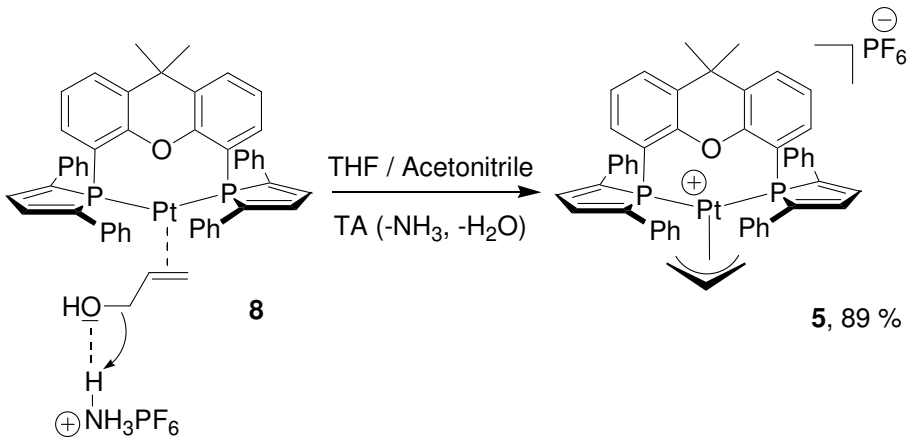


Schéma 14 : Synthèse du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** par addition d'un équivalent de NH_4PF_6 sur le complexe [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8**.

L'analyse RMN ^{31}P du mélange immédiatement après l'ajout a permis de plus de montrer que cette formation est quasi instantanée à température ambiante.

Nous nous sommes alors intéressés à la régénération du complexe **5**, non plus directement à partir de **8**, mais dans des conditions catalytiques, avec en particulier la présence de l'allylammonium formé *in situ* et susceptible de promouvoir le départ du groupe hydroxyde. Le mélange de complexe **5** et de 10 équivalents de benzylamine et d'alcool allylique a donc été reproduit, et la solution, agitée à température ambiante. Après 2 h, le signal RMN ^{31}P du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** est détecté, caractérisant un équilibre avec les deux complexes de platine(0) à 16 électrons, qui sont donc des intermédiaires réactionnels (Schéma 15).

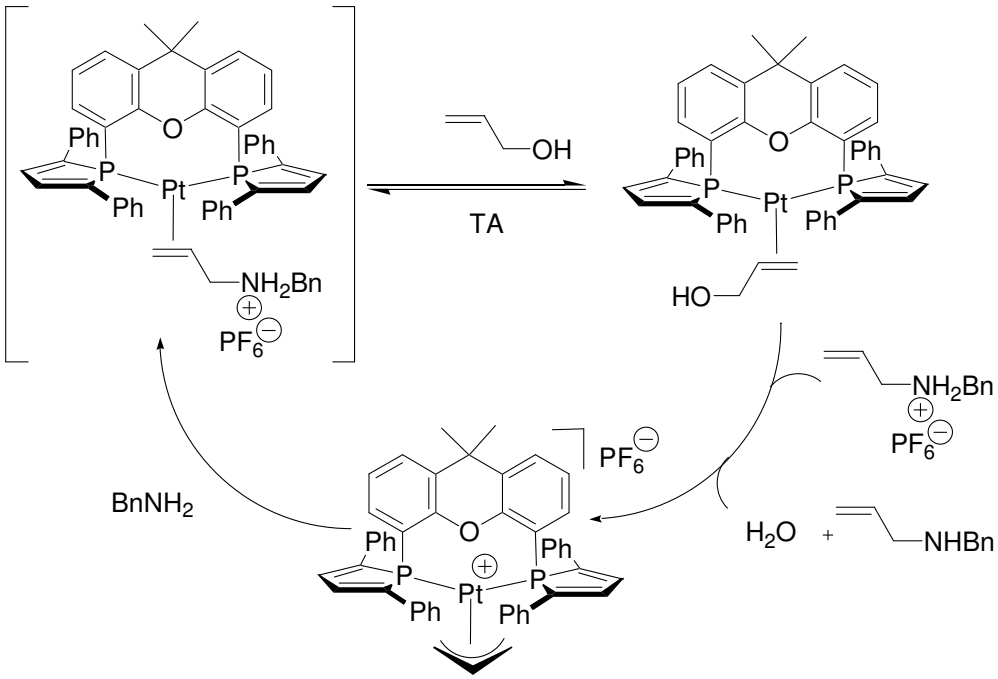


Schéma 15 : Présentation d'un cycle catalytique simplifié représentant les intermédiaires détectables par RMN ^{31}P.

Après 6 h d'agitation à température ambiante, l'analyse par RMN ^{1}H du mélange brut révèle le couplage quantitatif de l'alcool allylique et de la benzylamine.

Finalement, afin de comparer directement les activités des complexes [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **3** et [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5**, un test catalytique est conduit avec 2 équivalents de benzylamine pour 1 équivalent d'alcool allylique dans le toluène à 50°C, avec 1 mol % de complexe **5**. Une conversion quantitative est observée après 18 h de réaction (*vs* 18 % de conversion après 96 h pour l'expérience conduite avec 1 mol % de complexe [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **3**).

V. CONCLUSION

Deux séries d'expériences ont été conduites. Une première avec un ligand à faible angle de morsure (la DPPE), et une seconde avec un ligand à grand angle de morsure (le DPP-Xantphos). Les deux complexes allyliques [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **3** et [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** ont été synthétisés, et leur réactivité vis-à-vis des amines a été étudiée. Alors que l'ajout d'un excès d'amine sur le complexe **3** conduit à la formation d'un complexe bis-cyclique aminopropyle **4** *via* des espèces de platine hydrure, l'ajout d'un excès d'amine et d'alcool allylique sur le complexe **5** mène à un équilibre entre deux espèces de platine(0) à 16 électrons, les complexes [Pt(η^2-allylammonium)(DPP-Xantphos)] **6** et [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8**. Dans le premier cas, le complexe **4** formé s'est révélé être

une forme désactivée du complexe actif **3**, alors que dans le deuxième cas, les deux complexes **6** et **8** sont apparus en équilibre avec le complexe actif **5** et sont donc très certainement des intermédiaires réactionnels du cycle catalytique. Notons de plus qu'aucune espèce hydrure de platine n'a pu être observée dans les expériences conduites avec le DPP-Xantphos.

Ces expériences témoignent donc d'un mécanisme réactionnel fondé sur des intermédiaires de platine(0), mais également du fait que l'accessibilité des espèces hydrures de platine conduit à une voie d'inactivation du catalyseur. Le mélange de [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** et de 10 équivalents de benzylamine et d'alcool allylique a de plus montré que la réaction peut s'opérer à température ambiante, ce qui contraste de façon majeure avec les conditions expérimentales employées par Ohshima et Mashima ([$PtCl_2$(COD)] 1 mol % + DPEphos 2 mol %, reflux du dioxane).

En conclusion, le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** s'est avéré extrêmement actif pour l'allylation de la benzylamine par l'alcool allylique.

Un point majeur ne trouve cependant pas de réponse dans cette étude expérimentale. Pourquoi un ligand à grand angle de morsure promeut-il la formation de complexes de platine(0) et favorise t'il ainsi la réaction catalytique, alors qu'un ligand à angle de morsure standard favorise la formation d'espèces hydrures de platine et conduit ainsi à la formation d'une espèce bis-cyclique aminopropyle inactive en catalyse ?

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Utsunomiya, Y. Miyamoto, J. Ipposhi, T. Ohshima, K. Mashima, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3371.
[2] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, *Organometallics* **2004**, *23*, 1698.
[3] O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306.
[4] D. H. Farrar, G. Ferguson, *J. Cryst Spectrosc Res* **1982**, *12*, 465.
[5] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *Phosphorus and Carbon NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer-Verlag, Berlin, **1979**.
[6] M. Camalli, F. Caruso, S. Chaloupka, E. M. Leber, H. Rimml, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2263.
[7] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2063.

CHAPITRE III : ETUDE MECANISTIQUE THEORIQUE

I. INTRODUCTION

Avant d'exploiter les propriétés catalytiques prometteuses du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5**, et afin d'éclairer les zones d'ombre révélées par l'étude expérimentale, nous nous sommes lancés dans l'étude théorique complète du mécanisme de l'allylation des amines catalysée par les complexes de platine(allyl). Notre objectif est multiple : établir le mécanisme complet de cette réaction, expliquer la formation du complexe bis-cyclique aminopropyle (**4**) obtenu dans le cas de la DPPE, et enfin comprendre le rôle majeur de l'angle de morsure.

La fonctionnelle B3PW91 a été utilisée pour tous les calculs théoriques.[1, 2] La base 6-31+G(d) a été utilisée pour tous les atomes hormis le platine qui est décrit par la base de valence (441s / 2111p / 21d) associée au peudo-potentiel de Hay et Wadt[3] et complétée par une fonction de polarisation f (exposant = 0.993).[4] Enfin, pour tenir compte des effets du solvant, l'énergie de toutes les structures optimisées en phase gazeuse a été recalculée en utilisant le modèle PCM (Polarized Continuum Model)[5-8] en considérant le toluène comme solvant.

La réaction considérée durant toute cette étude théorique est le couplage entre la méthylamine et l'alcool allylique. Dans un premier temps, nous considérerons un modèle de la DPPE (noté DPPE-H) pour tous les calculs, les groupements phényles de la DPPE étant remplacés par des hydrogènes (Schéma 1).

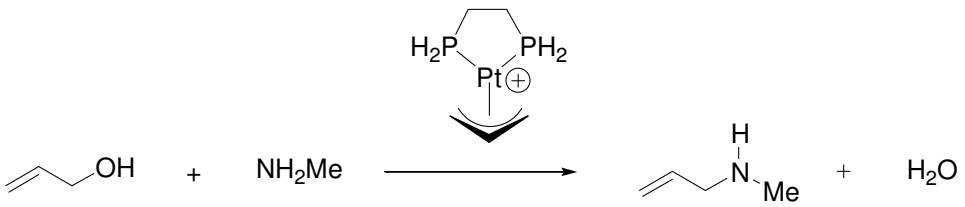


Schéma 1 : Réaction modèle considérée pour l'étude théorique.

II. ETUDE THEORIQUE D'UN MECANISME FAISANT INTERVENIR COMME INTERMEDIAIRES DES ESPECES HYDRURES DE PLATINE

Plusieurs éléments nous ont amenés à nous intéresser dans un premier temps à un mécanisme faisant intervenir des hydrures de platine. Tout d'abord, Yoshifuji et Ozawa avaient avancé dans le cas du ligand DPCB des arguments expérimentaux permettant d'envisager un « mécanisme hydrure » (Chapitre II, **I**).[9] L'étude théorique conduite au laboratoire avait de plus confirmé une plus grande accessibilité des hydrures de platine que des complexes de platine(0) (Chapitre II, **I**).[10] Enfin, notre propre étude expérimentale nous a permis d'isoler expérimentalement, par réaction d'une amine et d'un complexe allylique de platine(DPPE), un complexe bis-cyclique aminopropyle **4** (Chapitre II, **III.2.**) traduisant la formation d'espèces hydrures. Nous nous sommes donc dans un premier temps intéressés au « mécanisme hydrure ».

II.1. Première étape : attaque de l'amine

Cette première étape est très légèrement exothermique (ΔE_{PCM} = -1.8 kcal.mol^{-1}) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 11.3 kcal.mol^{-1}. L'état de transition correspondant est très proche géométriquement de celui trouvé dans le cas du palladium (Schéma 2).

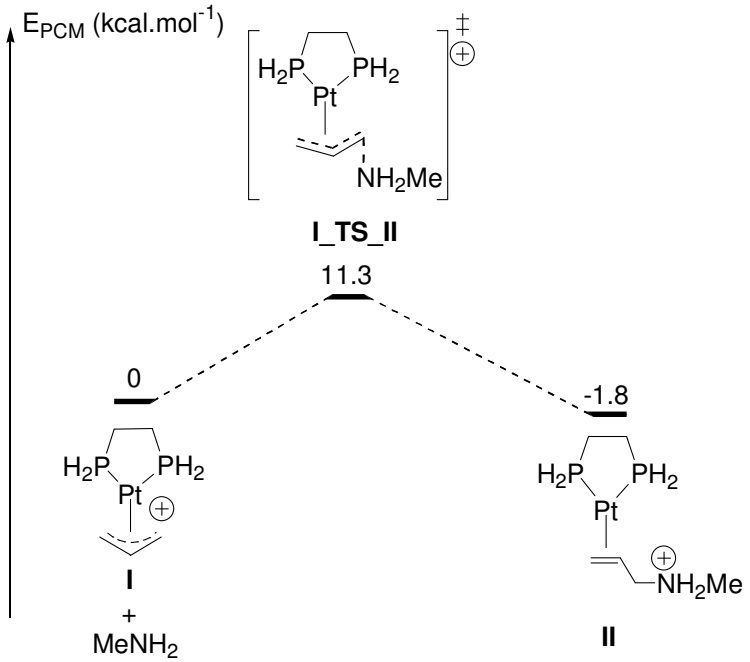


Schéma 2 : Profil énergétique de l'attaque par la méthylamine du complexe **I**.

II.2. Deuxième étape : formation du complexe hydrure de platine

Nous nous sommes penchés sur la formation d'hydrures de platine à partir d'un complexe de platine(0) [Pt(η^2-allylammonium)$^+$(L)]. Un état de transition connectant le complexe **II** au complexe hydrure **III** a été localisé. Cette étape est endothermique (ΔE_{PCM} = 11.1 kcal.mol^{-1}) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 14.4 kcal.mol^{-1} (Schéma 3). L'état de transition de cette transformation est présenté Figure 1, sa géométrie est proche d'une structure en T (P1-Pt-C1 : 96.8°, P1-Pt-P2 : 85.2° et P2-Pt-C1 : 178.0°), le proton transféré occupant le site vacant de cette géométrie (Pt-H : 1.75 Å, H-N : 1.56 Å).

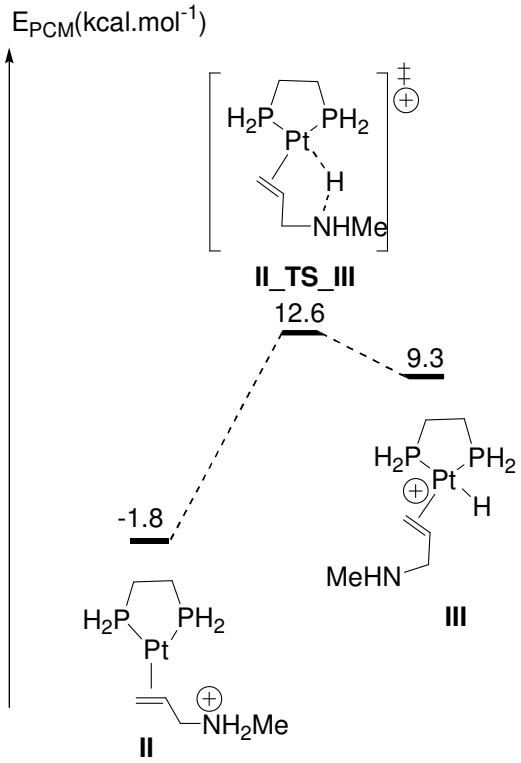


Schéma 3 : Formation du complexe hydrure **III** à partir du complexe **II**.

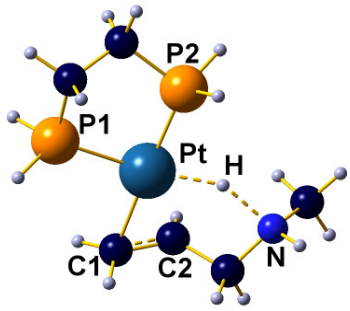


Figure 1 : Vue de l'état de transition **II_TS_III** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : P1-Pt, 2.37 ; P2-Pt, 2.28 ; Pt-C1, 2.18 ; Pt-C2, 2.20 ; C1-C2, 1.41 ; Pt –H, 1.75 ; H-N, 1.56 ; P1-Pt-P2, 85.2 ; P1-Pt-C1, 96.8 ; P2-Pt-C1, 178.0 ; Pt-H-N, 148.2.

II.3. Echange de ligands

Nous pouvons envisager deux types de mécanismes pour cet échange : un mécanisme associatif et un mécanisme dissociatif. Ces deux mécanismes sont présentés Schéma 4.

- Le mécanisme dissociatif passe par la formation d'un complexe à 14 électrons **IV** et impose une énergie d'activation importante (ΔE_{PCM} = 35.1 kcal.mol^{-1} pour la formation de **IV** à partir de **III**).
- Le mécanisme associatif est lui beaucoup plus accessible et passe par la formation d'un complexe hydrure à 18 électrons **V**. Les deux étapes de ce mécanisme sont athermiques ou presque (ΔE_{PCM} = -2.0 kcal.mol^{-1} entre **III** et **V** et ΔE_{PCM} = 2.3 kcal.mol^{-1} entre **V** et **VI**). La première étape élémentaire de ce mécanisme requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 9.3 kcal.mol^{-1}. Nous n'avons pas pu localiser d'état de transition pour la seconde étape de ce mécanisme, mais son profil énergétique devrait être similaire à la première étape car il s'agit du même type de réaction (coordination d'un alcène pour former une espèce à 18 électrons), les complexes **III** et **VI** étant de surcroît très proches en énergie.

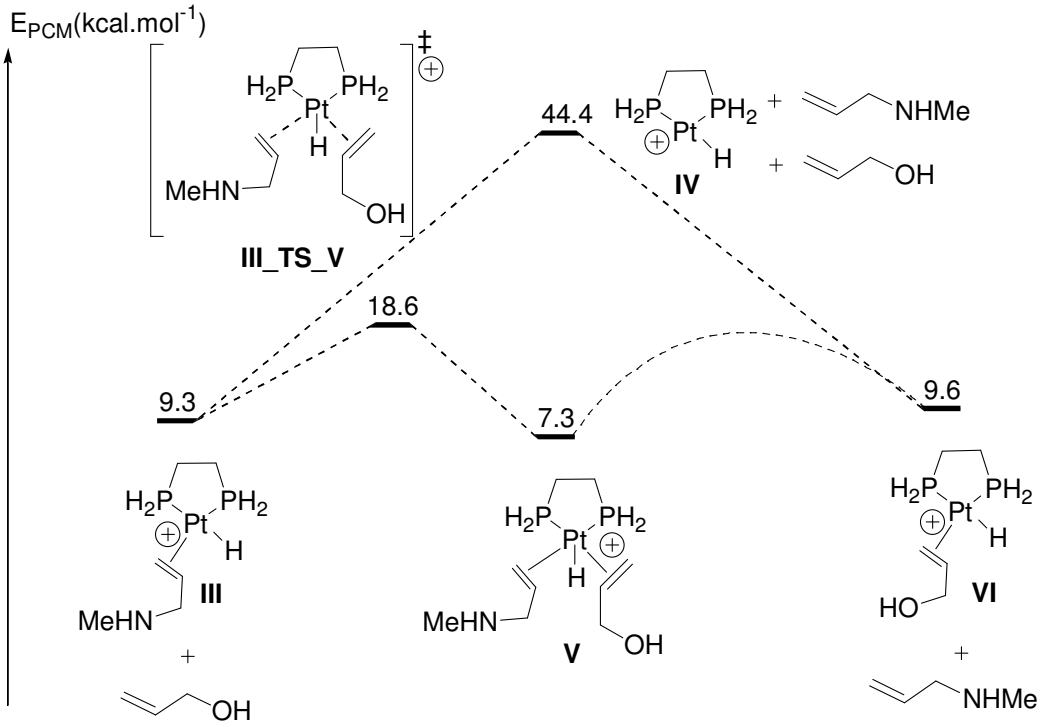


Schéma 4 : Echange de ligand dans le « Mécanisme hydrure ».

II.4. Elimination d'eau et reformation du catalyseur I

Contrairement à ce que supposaient Yoshifuji et Ozawa dans le cas du ligand DPCB, nous n'avons pas pu localiser de complexe [Pt(C_3H_5-OH_2^+)(DPPE)] résultant du transfert du proton sur le groupement alcool de l'alcool allylique coordiné dans le complexe **VI**. Toutes les tentatives d'optimisation ont conduit à la « reformation » du complexe **VI**.

L'élimination d'eau à partir du complexe **VI** a été directement calculée et est présentée sur le Schéma 5. Cette élimination requiert une énergie d'activation importante ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 21.0 kcal.mol^{-1}) et est exothermique (ΔE_{PCM} = -13.3 kcal.mol^{-1}). L'état de transition correspondant est présenté Figure 2.

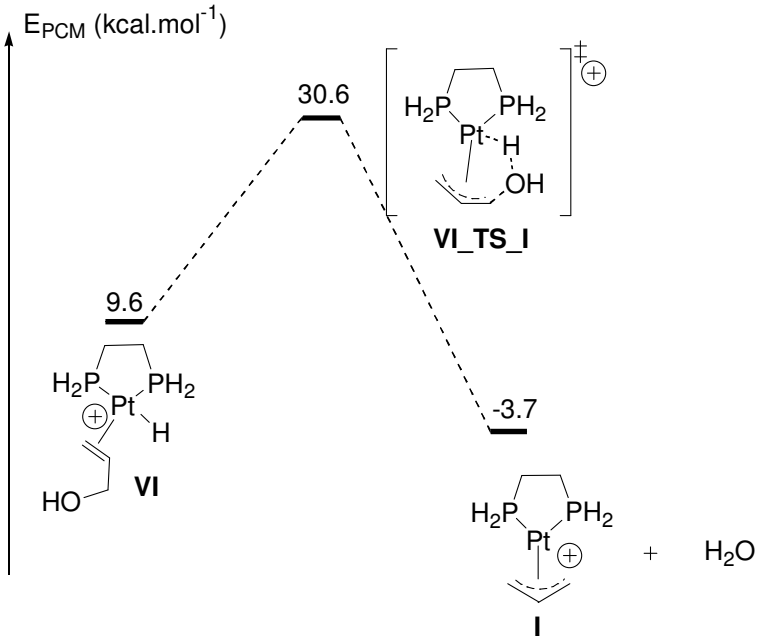


Schéma 5 : Elimination d'eau à partir du complexe **VI**.

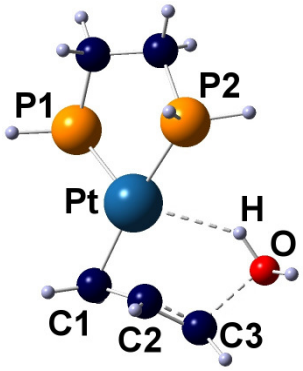


Figure 2 : Vue de l'état de transition **VI_TS_I** obtenu par calculs DFT. (Å) et angles (°) significatifs : Pt-P1 : 2.28 ; Pt-P2 : 2.33 ; Pt-C1 : 2.07 ; Pt-C2 : 2.20 ; Pt-H : 2.42 ; C1-C2 : 1.46 ; C2-C3 :1.42 ; C3-O : 1.90 ; O-H : 0.99 ; P1-Pt-P2 : 85.5.

Compte tenu de l'énergie mise en jeu dans cette réaction, il est probable qu'un échange acido-basique entre le proton porté par le platine et l'amine présente dans le milieu ait lieu. Cet équilibre permettrait ensuite l'élimination concertée d'allylamine et d'eau conduisant à la reformation du complexe initial **I** (**XI_TS_I**, *vide infra* **III.2.**). Cependant, malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas trouvé d'état de transition correspondant à cet échange de proton.

Cette étape clôt un cycle catalytique faisant intervenir des espèces hydrures de platine. La formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **4** observé expérimentalement avec la DPPE comme ligand (Chapitre II, **III.2.**) n'a cependant pas encore été explicitée, mais nous allons voir qu'une voie d'évolution des complexes hydrures différente du cycle calculé permet d'expliquer sa formation.

II.5. Formation du complexe bis-cyclique aminopropyle

La formation du complexe bis-cyclique aminopropyle a été envisagée à partir du complexe **III**. Une première étape conduit à la formation du complexe **VII** présentant une liaison agostique entre le platine et un hydrogène en position β. Cette première étape de rétro-β-élimination est athermique et demande une très faible énergie d'activation ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 2.8 kcal.mol^{-1}). Une seconde étape permet la formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII**. La cinétique de cette étape est encore très favorable ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 3.8 kcal.mol^{-1}), tout comme sa thermodynamique (ΔE_{PCM} = -32.7 kcal.mol^{-1}).

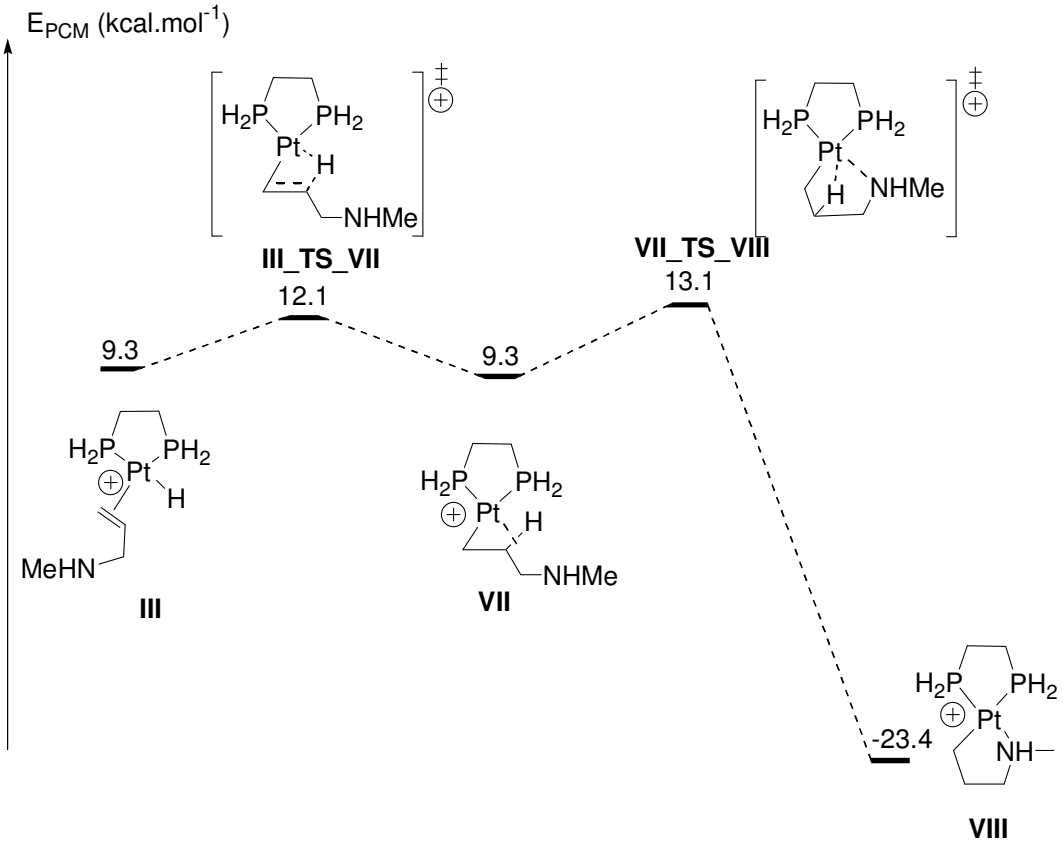


Schéma 6 : Formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII**.

II.6. Bilan des calculs théoriques sur un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine

Tous les calculs présentés jusqu'à présent sont réunis dans le Schéma 7. Il ressort de ce profil énergétique que la transformation catalytique est limitée par la dernière étape d'élimination d'eau. Le deuxième point important concerne la formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII** (analogue du complexe **4** isolé expérimentalement) qui est très exothermique et demande une faible énergie d'activation à partir du complexe **III**. Ceci est

hautement problématique pour la réaction catalytique car la formation de ce complexe est cinétiquement favorisée par rapport celle du complexe **V** à 18 électrons.

Le complexe **VIII** est un puits thermodynamique, ce qui est en parfait accord avec les expériences réalisées avec la DPPE (Chapitre II, **III.**) qui montraient que le complexe **4** était un complexe d'inactivation du catalyseur. La formation favorisée de ce puits thermodynamique rend le « mécanisme catalytique hydrure » obsolète.

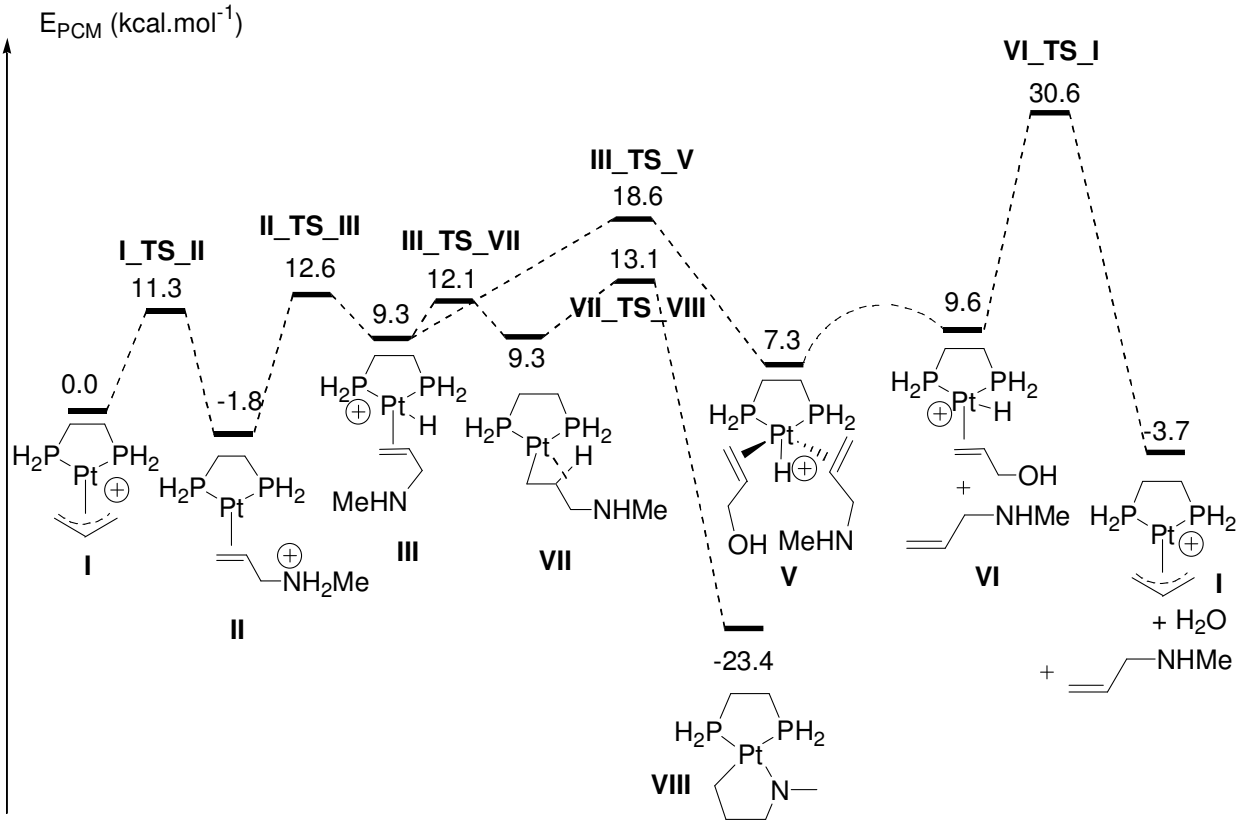


Schéma 7 : Bilan énergétique des calculs sur le « mécanisme hydrure ».

C'est pourquoi un mécanisme faisant intervenir des complexes de platine(0) a été envisagé, comme suggéré par les résultats expérimentaux obtenus avec le DPP-Xantphos comme ligand (Chapitre II, **IV.**).

III. ETUDE THEORIQUE D'UN MECANISME FAISANT INTERVENIR COMME SEULS INTERMEDIAIRES DES COMPLEXES DE PLATINE(0)

III.1. Echange de ligands

La première étape de ce mécanisme est à nouveau l'attaque nucléophile de l'amine sur le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPPE-H)] **I**, suivie de l'échange de ligands entre l'allylammonium coordiné dans le complexe **II** et l'alcool allylique.

Pour cette deuxième étape, un mécanisme dissociatif, couramment admis dans le cas de palladium, a été envisagé (Schéma 8). Ce mécanisme est très demandeur en énergie (ΔE_{PCM} = 50.7 kcal.mol^{-1}) et donc totalement inconcevable au vu de nos conditions expérimentales. Ce résultat est cohérent avec le calcul de la décoordination de l'allylammonium dans le cas du complexe [Pt(allylammonium)(DPCB)] (Chapitre II, **I**).

Nous nous sommes donc logiquement intéressés à un mécanisme associatif. Ce dernier, bien plus favorable que le mécanisme dissociatif (Schéma 8), peut se décomposer en trois étapes élémentaires.

- Dans un premier temps, l'alcool allylique se coordine par liaison hydrogène au groupement ammonium du complexe **II**. Ceci conduit à la formation de l'adduit **II'**, plus stable que **II** (ΔE_{PCM} = 4.8 kcal.mol^{-1}).
- Ensuite, un état de transition permet de conduire à la formation du complexe tétracoordiné à 18 électrons **X**. Cette étape est endothermique (ΔE_{PCM} = 12.6 kcal.mol^{-1}) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 14.1 kcal.mol^{-1}.
- Finalement, la décoordination de l'allylammonium conduit à la formation du complexe **XI**. Cette étape requiert une faible énergie d'activation ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 3.9 kcal.mol^{-1}) et est exothermique (ΔE_{PCM} = -11.8 kcal.mol^{-1}).

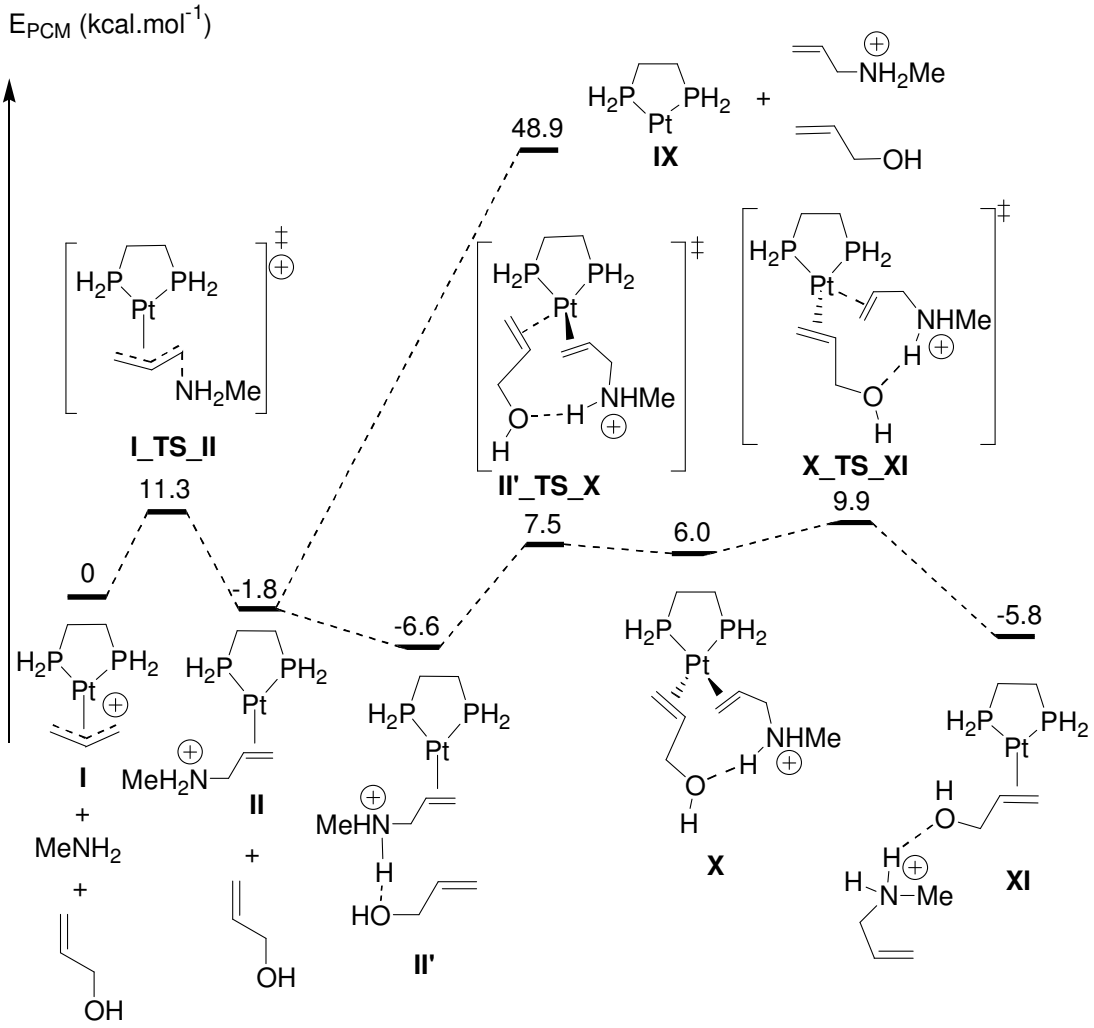


Schéma 8 : Echange de ligand par un mécanisme « platine(0) ».

III.2. Régénération du catalyseur

L'étape de fin de cycle consiste en l'élimination simultanée d'eau et d'allylamine afin de régénérer le complexe initial **I**. Cette étape, similaire de celle observée dans le cas du palladium (Partie I, Chapitre I, **II**), est légèrement endothermique (ΔE_{PCM} = 2.1 kcal.mol^{-1}) et nécessite une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 17.6 kcal.mol^{-1} (Schéma 9).

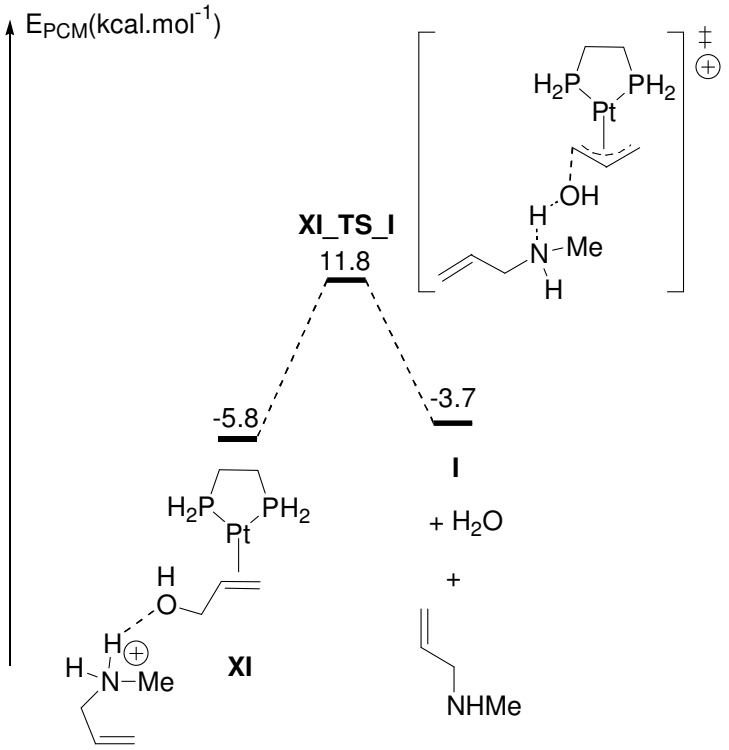


Schéma 9 : Régénération du complexe **I**.

III.3. Bilan du « mécanisme platine(0) »

Le « mécanisme platine(0) » apparaît finalement comme tout à fait raisonnable au vu des conditions expérimentales employées, aucune étape n'étant inaccessible énergétiquement (

Schéma 10). Il permet en outre d'expliquer l'observation par RMN ^{31}P des complexes [Pt(η^2-allylammonium)(DPP-Xantphos)] **6** et [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8**, dont les analogues théoriques **II'** et **XI** apparaissent comme les complexes les plus stables du profil énergétique. En particulier, le mécanisme d'échange de ligand associatif proposé permet de rationaliser la formation du dimère de platine(0) observé expérimentalement (complexe **7**). Nous pouvons d'autre part noter que la non-observation expérimentale du complexe tétracoordiné **X** est cohérente avec le profil énergétique proposé, car sa formation est endothermique que l'on parte des intermédiaires **II'** ou **XI**.

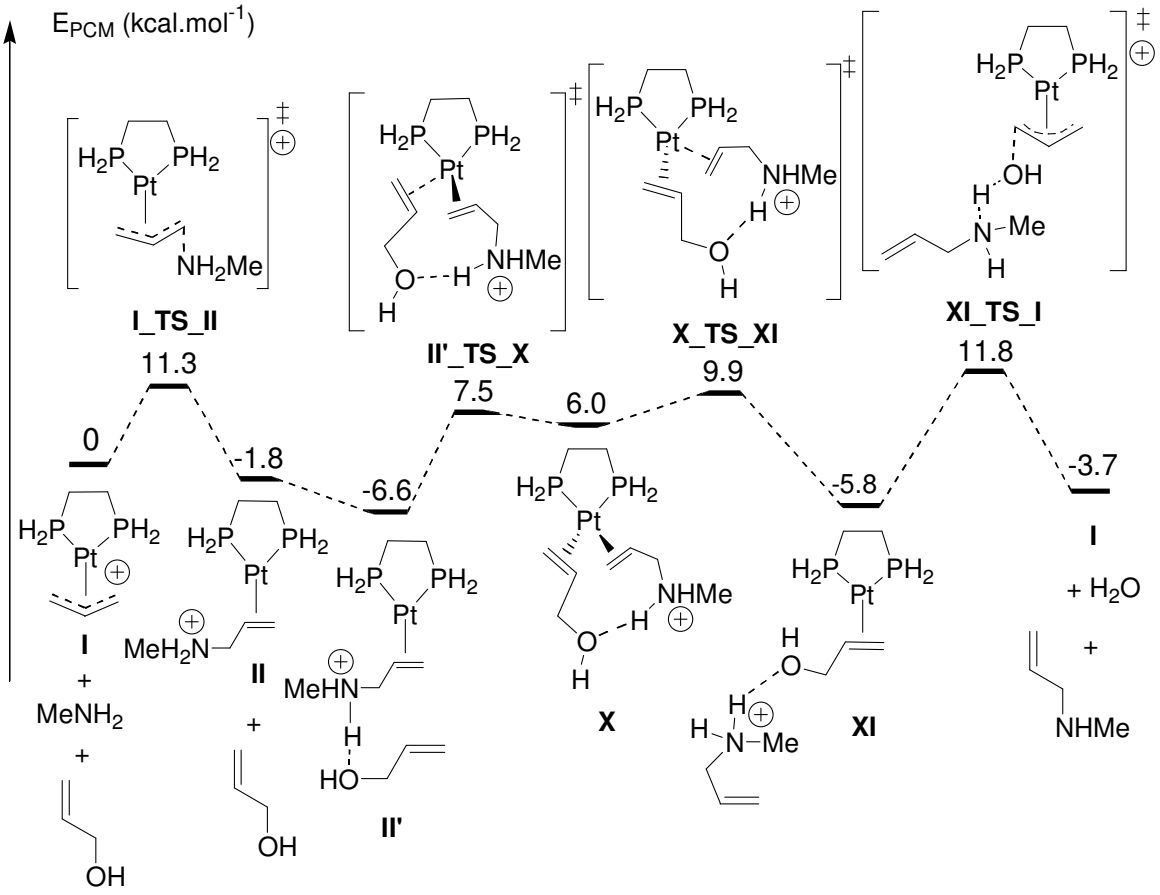


Schéma 10 : Bilan du « mécanisme platine(0) ».

IV. COMPARAISON DES DIFFERENTS MECANISMES

Les deux mécanismes calculés avec la DPPE-H comme ligand sont regroupés sur le Schéma 11. De cette comparaison apparaît tout d'abord que le « mécanisme platine(0) » est plus favorable que le « mécanisme hydrure », les états de transition conduisant à **V** et **I** étant particulièrement hauts en énergie (E_{PCM} = 18.6 kcal.mol^{-1} pour **III_TS_V**, E_{PCM} = 30.6 kcal.mol^{-1} pour **VI_TS_I**).

De plus, il apparaît qu'une fois le complexe **III** formé, l'évolution parallèle en complexe **VIII** ne peut être évitée, ce qui bloque la catalyse car il s'agit d'un puits thermodynamique. Cet argument nous a permis d'éliminer définitivement le mécanisme catalytique faisant intervenir des espèces hydrures de platine, celui-ci ne pouvant s'affranchir de l'inactivation du catalyseur par la formation du complexe **VIII**. Ces calculs sont donc tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux obtenus lorsque la DPPE est utilisée comme ligand, car nous observions une conversion catalytique modeste et l'inactivation concomitante du catalyseur par la formation du complexe **4**.

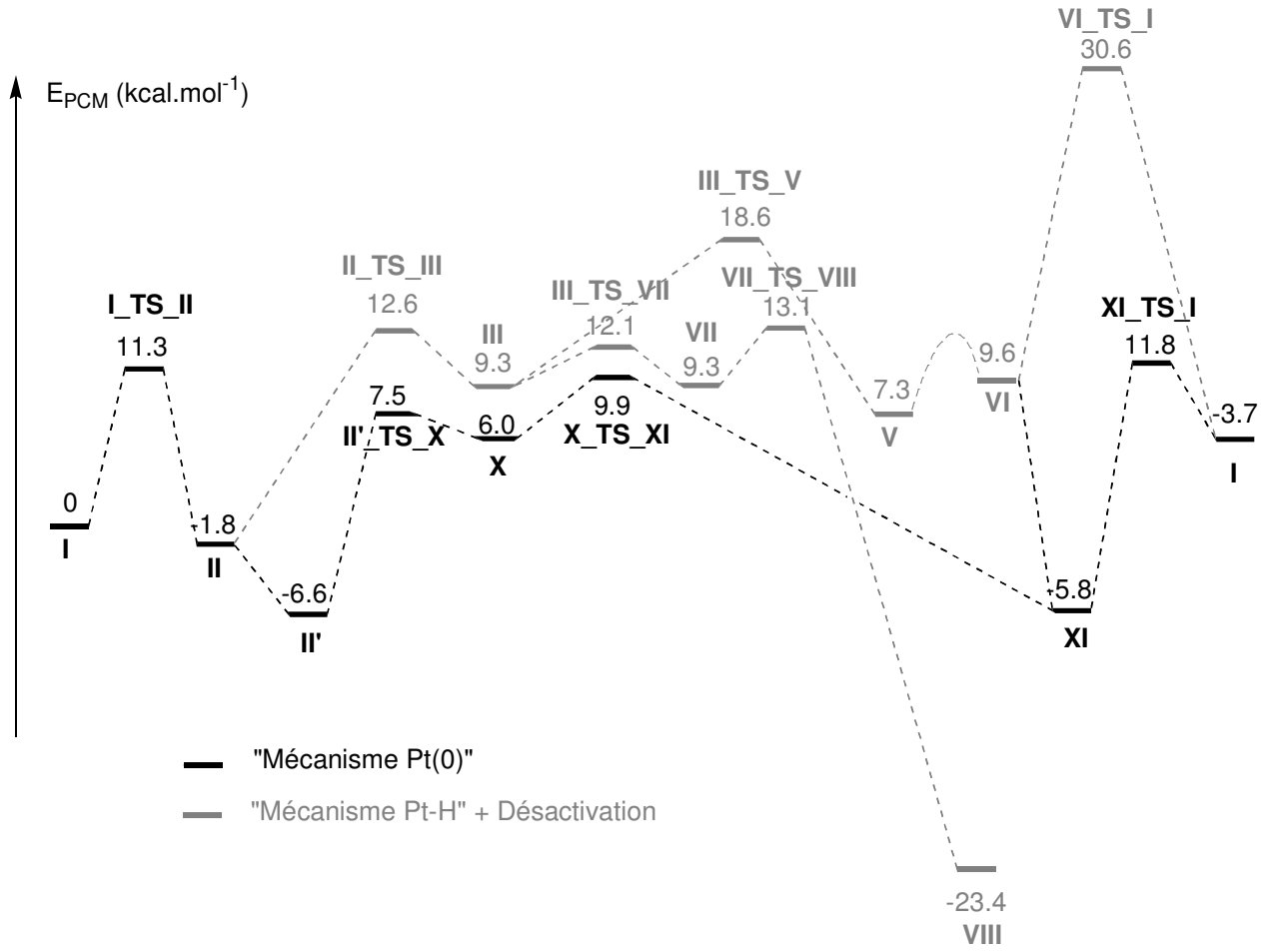


Schéma 11 : Comparaison des différents mécanismes proposés.

De façon plus générale, l'étude théorique conduite avec le modèle DPPE-H rend parfaitement compte des expériences catalytiques réalisées avec les complexes de platine, exception faite de la non-formation du complexe bis-cyclique aminopropyle dans le cas du DPP-Xantphos.

Les conclusions générales de cette étude sont que : *i)* Le cycle catalytique ne fait intervenir que des complexes de platine(0) (Schéma 12) *ii)* la formation des complexes hydrures conduit à l'inactivation du catalyseur.

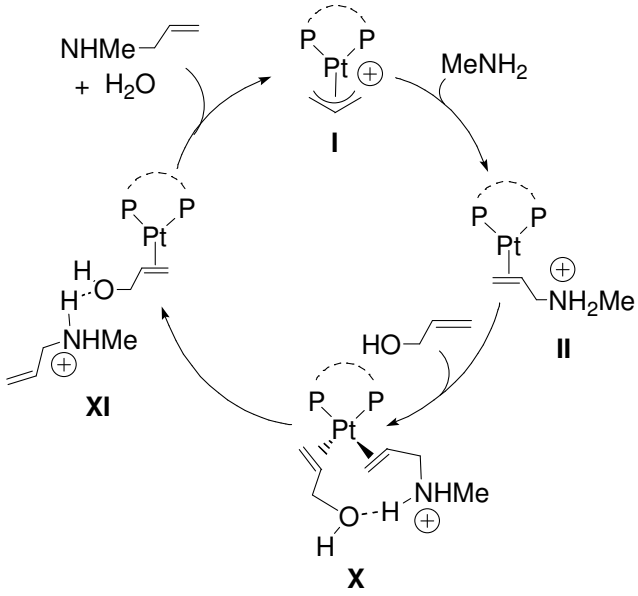


Schéma 12 : Cycle catalytique proposé.

Qu'en est-t-il du rôle de l'angle de morsure ? Une double constatation peut être faite : tout d'abord, Ohshima et Mashima ont montré que les complexes de platine coordinés par des ligands à grand angle de morsure sont particulièrement adaptés à cette réaction catalytique. De plus, aucun analogue du complexe **VIII** n'a pu être isolé ou observé dans le cas où le DPP-Xantphos est utilisé comme ligand. Il est donc envisageable de penser que les grands angles de morsure défavorisent la formation d'espèces hydrures de platine, l'inactivation du catalyseur étant ainsi évitée, et son activité accrue. Nous allons nous attacher à démontrer la validité d'une telle hypothèse.

V. PRISE EN COMPTE DE L'ANGLE DE MORSURE DES LIGANDS

V.1. Effet de l'angle de morsure sur la formation de complexes hydrures

Une étude orbitalaire de la géométrie de l'état de transition **II_TS_III** conduisant à la formation du complexe de platine hydrure **III** peut nous apporter des informations intéressantes. En effet, ayant montré que la géométrie de cet état de transition est celle d'un complexe en T, l'attaque du proton ne peut avoir lieu que du côté vacant de cette structure (Figure 1). Or, pour les complexes ML_3 d^{10} adoptant une telle géométrie, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée est une orbitale $dx^2\text{-}y^2$ polarisée et principalement développée vers l'unique direction vacante. Cette orbitale, antiliante entre les paires libres des ligands et l'orbitale d du métal, est stabilisée lorsque l'angle de morsure adopté par le

ligand augmente. Le système est donc caractérisé par une moins grande réactivité vis-à-vis d'attaques d'électrophiles (de H^+ par exemple) (Schéma 13).

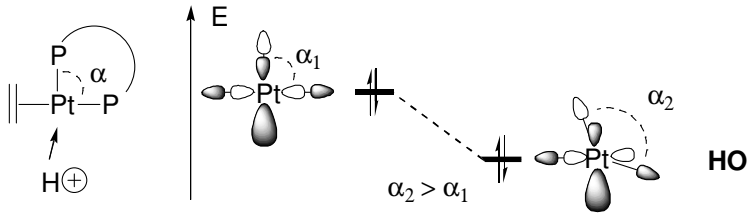


Schéma 13 : Diagramme qualitatif montrant la stabilisation de la HO d'un complexe ML_3 d^{10} en T lors de l'augmentation de l'angle entre deux ligands voisins.

Cet argument permet de compléter la précédente étude théorique afin de rationaliser les résultats expérimentaux observés dans le chapitre précédent. Nous avons toutefois cherché à obtenir des arguments quantitatifs sur l'effet que peut avoir l'angle de morsure des ligands utilisés sur le profil énergétique des différents mécanismes (mécanisme catalytique *vs* inactivation du catalyseur).

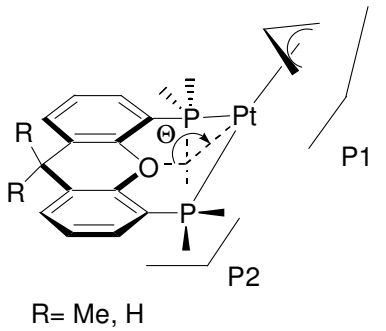
V.2. Modélisation du DPP-Xantphos

Pour étudier l'effet de l'angle de morsure du ligand sur les profils énergétiques des mécanismes précédemment calculés, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à un modèle du DPP-Xantphos. Ce ligand a été modélisé en remplaçant les phospholes et les méthyles par des hydrogènes (Schéma 14).

Schéma 14 : Modélisation du DPP-Xantphos.

Dès les premiers calculs cette modélisation est apparue comme médiocre car elle ne reproduit pas le très grand angle de morsure du DPP-Xantphos. Par exemple, dans le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5**, l'angle P-Pt-P est de 115,98(4) alors que cet angle n'est que de 99.5° dans le complexe [Pt(η^3-allyl)(Xantphos-H)] optimisé. Ce modèle ne reproduit donc pas la caractéristique essentielle qu'est l'angle de morsure du DPP-Xantphos. Ceci est du au fait que lorsque des hydrogènes sont considérés à la places des groupements phospholes, le métal sort du plan médian du xanthène P2. En effet, l'angle dièdre Θ que forment les deux plans P1 et P2 qui est de 175.0° dans le complexe **5** est de 117.9° dans le

complexe modèle cationique [Pt(η^3-allyl)(Xantphos-H)] (Schéma 15). Cette déformation, que nous avions déjà observée dans la Partie I à propos du ligand DMP-Xantphos (Partie I, Chapitre IV, **II.2.**), diminue l'angle de morsure.



DPP-Xantphos : Θ = 175.0 °, α = 116.0°
Xanphos-H : Θ = 117.9 °, α = 99.5°

Schéma 15 : Problème de modélisation du DPP-Xantphos.

L'angle de morsure du modèle (99.5°) étant toutefois plus important que celui du complexe DPPE-H (85.8°), le calcul de tous les extrema a été entrepris, un indice **b** indiquant qu'il s'agit d'un modèle basé sur le ligand Xantphos-H (seuls les états de transition **IIIb_TS_Vb** et **Vb_TS_VIb** n'ont pu être localisés). Les résultats obtenus sont présentés Schéma 16 et Schéma 17.

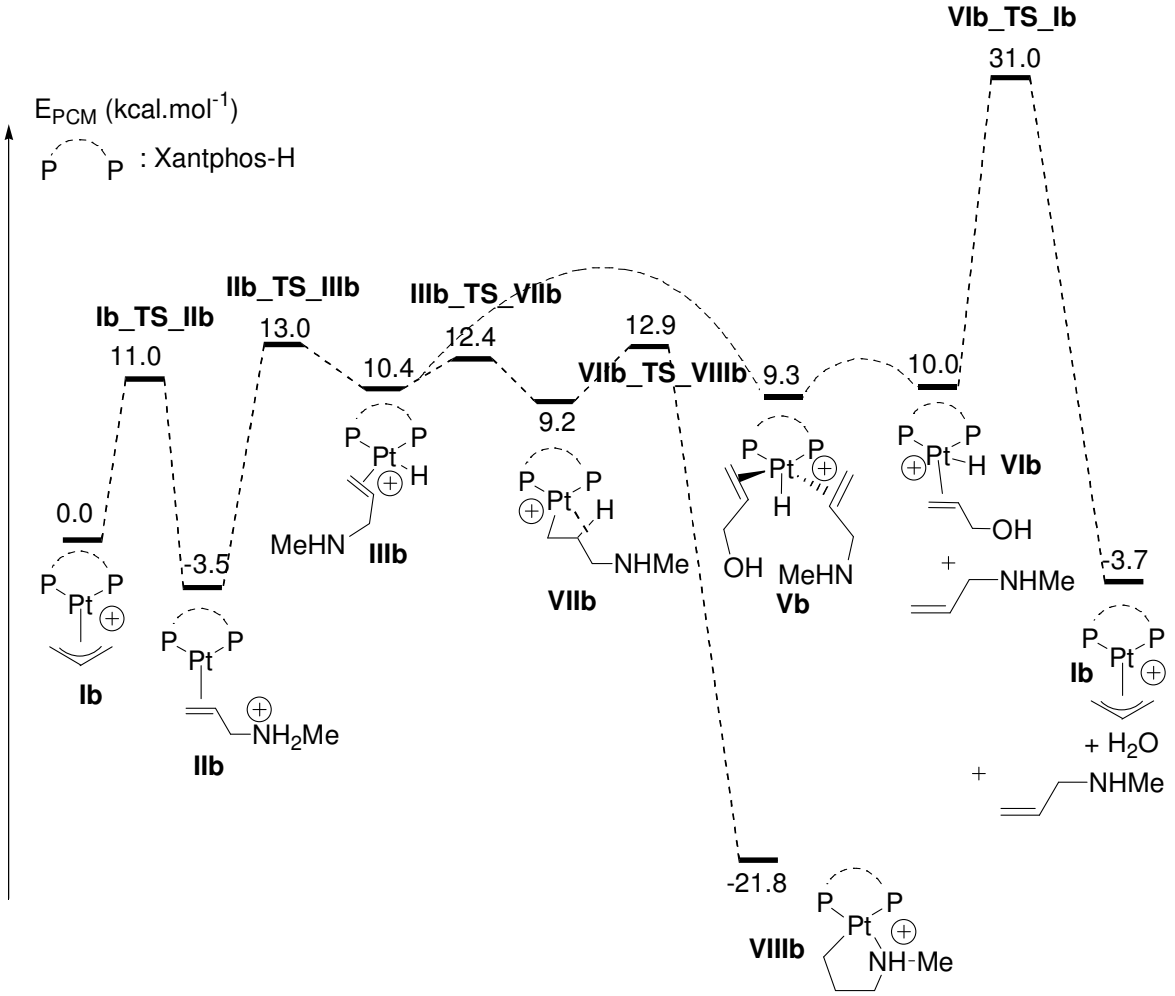


Schéma 16 : Profil énergétique du « mécanisme platine hydrure » avec le modèle Xantphos-H.

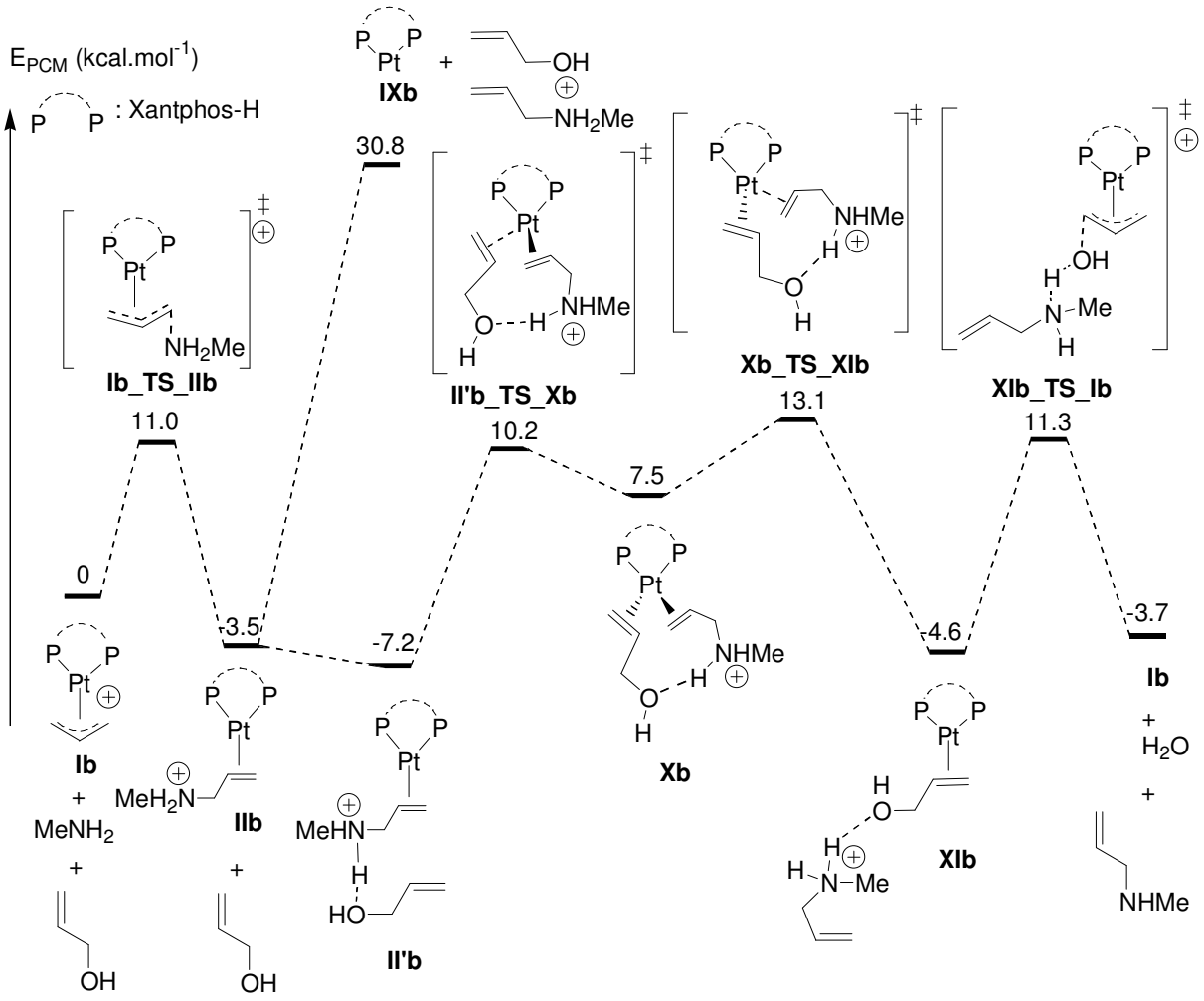


Schéma 17 : Profil énergétique du « mécanisme platine(0) » avec le modèle Xantphos-H.

Nous pouvons constater qu'avec ce modèle, à la fois le mécanisme catalytique et celui de désactivation du catalyseur sont défavorisés par rapport au modèle précédent. En effet, la formation du complexe hydrure **IIIb** requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 16.5 kcal.mol^{-1} (*vs* $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 14.4 kcal.mol^{-1} pour **II_TS_III**), et l'entrée dans le cycle catalytique par la formation du complexe **Xb** requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 17.4 kcal.mol^{-1} (*vs* $\Delta E_{PCM}^{\ddagger}$ = 14.1 kcal.mol^{-1} pour **II'_TS_X**).

Comme nous pouvions nous y attendre au vu de la mauvaise qualité de reproduction de l'angle de morsure, ce modèle ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux puisqu'il n'apparaît pas impossible par le calcul de former le complexe bis-cyclique aminopropyle **VIIIb** dont l'analogue expérimental n'a jamais été observé.

Nous nous sommes donc tournés vers un autre modèle permettant de comprendre l'effet de l'angle de morsure des ligands sur l'activité des catalyseurs.

V.3. Modification de l'angle de morsure sur le fragment [Pt(PH3)2]

Afin de rendre compte de la grande différence de comportement des complexes de platine selon l'angle de morsure de leur ligand, deux étapes clé ont été considérées : la formation du complexe hydrure **III** initiant la formation du complexe de désactivation du catalyseur (**VIII**), et la formation du complexe tétracoordiné à 18 électrons **X**, initiant l'échange de ligand dans le mécanisme catalytique. Pour étudier ces étapes, le fragment [Pt(PH3)2] a été considéré, et l'angle P-Pt-P α a été fixé à différentes valeurs (α = {90°, 100°, 110°, 120°}). Ce modèle nous permet ainsi de ne prendre en compte que l'effet de l'ouverture de l'angle α, indépendamment d'effets électroniques liés au changement de ligand modèle.

Etudions dans un premier temps la transformation du complexe **II**PH3 en **III**PH3. Il apparaît que ce transfert de protons est fortement perturbé par l'augmentation de l'angle α (Schéma 18). En effet, la thermodynamique de l'étape évolue de +15.2 kcal.mol^{-1} à +19.5 kcal.mol^{-1} lorsque l'angle passe de 90° à 120°. L'énergie d'activation de l'étape augmente également avec l'angle, évoluant de 16.8 à 19.8 kcal.mol^{-1}.

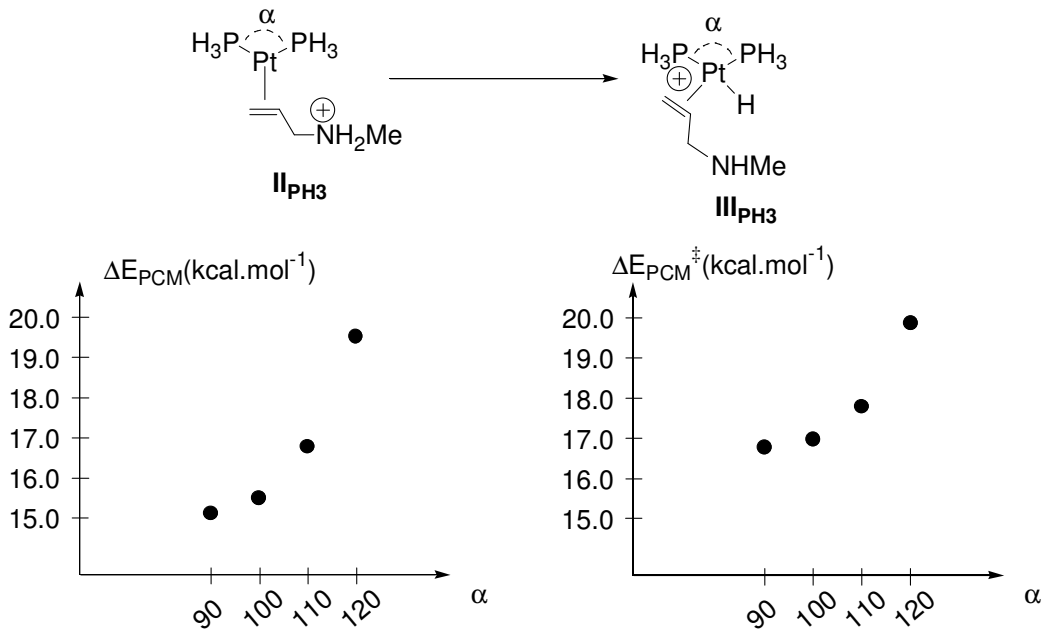


Schéma 18 : Effet de l'ouverture de l'angle sur la cinétique et la thermodynamique du transfert de proton.

Ces résultats sont en accord avec l'étude orbitalaire qualitative présentée précédemment (Schéma 13) qui annonçait une attaque électrophile d'autant plus difficile que l'angle de coordination α est grand. Un calcul mené sur la géométrie de **III**PH3 auquel le proton a été retiré permet d'observer la stabilisation de la HO d'un complexe en T lorsque l'angle de morsure du ligand augmente (Schéma 19). En effet, la HO du système lorsque

l'angle α est de 120° apparaît plus stable que lorsque l'angle α est de 90° (-4.49 eV pour α = 120° *vs* -4.22 eV pour α = 90° pour « **III**$_{PH3}$-H^+ »).

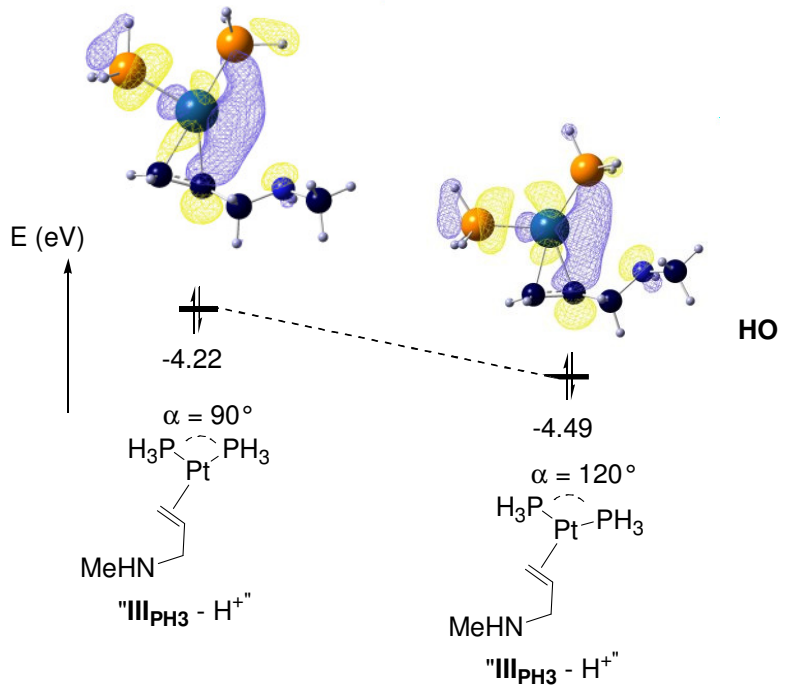


Schéma 19 : Effet de l'ouverture de l'angle sur la HO du complexe « **III**$_{PH3}$-H^+ ».

Cette étude montre que la formation d'espèce hydrures et par conséquent de l'espèce bis-cyclique aminopropyle est rendue plus difficile par la coordination du métal à un ligand à grand angle de morsure, ce qui apparaissait par comparaison des calculs menés avec les modèles Xantphos-H et DPPE-H. Cependant, le modèle Xantphos-H rendait également compte d'un mécanisme catalytique défavorisé par comparaison au modèle DPPE-H, ce qui empêchait toute conclusion quant à l'influence de l'angle de morsure.

Nous avons donc également étudié, avec le modèle [Pt(PH_3)$_2$], l'entrée dans le cycle catalytique, qui correspond à la transformation de **II**$_{PH3}$ en **X**$_{PH3}$ pour différents angles α (α = {90°, 100°, 110°, 120°}). Le complexe **II'** n'a pas été pris en compte par souci de clarté. Les résultats sont présentés sur le Schéma 20. Il apparaît cette fois que l'augmentation de l'angle α n'a pas d'effet énergétique notable sur la formation du complexe de platine(0) à 18 électrons, correspondant à l'entrée dans le cycle catalytique.

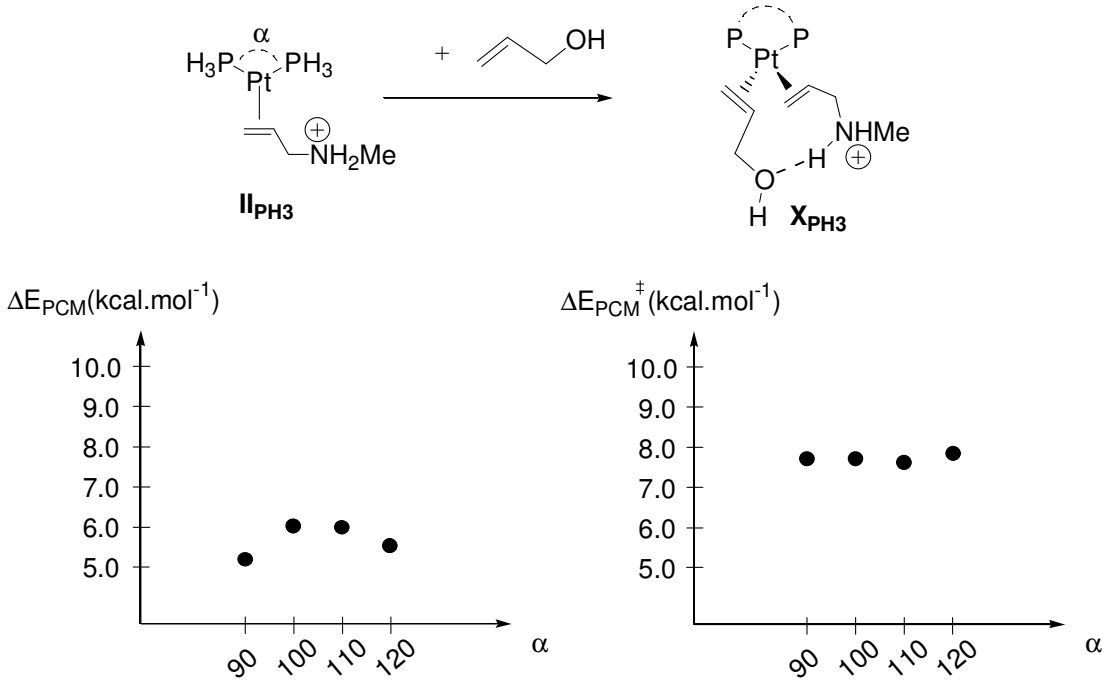


Schéma 20 : Effet de l'ouverture de l'angle sur la thermodynamique et la cinétique de la transformation de **II** en **X**.

Ces résultats obtenus sur le fragment [$Pt(PH_3)_2$] en faisant varier l'angle P-Pt-P, nous permettent d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus : l'ouverture de cet angle défavorise la formation du complexe hydrure de platine **III** et conduit donc à la suppression de la voie d'inactivation du catalyseur. Les ligands à grand angle de morsure permettent ainsi aux complexes correspondants de n'évoluer que sur le seul profil énergétique du mécanisme réactionnel, les rendant très efficaces pour cette réaction.

VI. BILAN DE L'ETUDE THEORIQUE

Cette étude théorique nous a donc permis de déterminer un cycle catalytique pour cette transformation. Il s'agit d'un mécanisme parent du mécanisme proposé pour les complexes de palladium (Partie I, Chapitre I, **II**), mais qui diffère notablement par l'étape d'échange de ligand. Cette étape fait intervenir, dans le cas du platine, un mécanisme associatif.

Nous avons d'autre part montré que la formation d'hydrures de platine conduisait à l'inactivation du catalyseur avec la formation d'un complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII** (analogue du complexe **4** isolé expérimentalement). Ce mécanisme de désactivation du catalyseur est défavorisé lorsque des ligands à grand angle de morsure sont utilisés.

Un schéma résumant ces différentes conclusions mécanistiques est présenté Schéma 21.

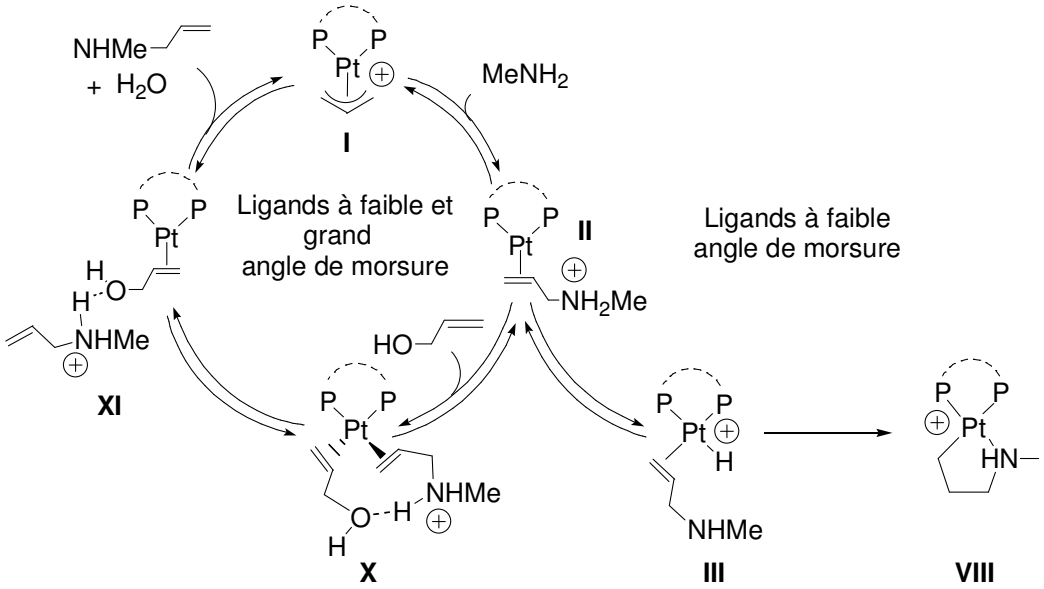


Schéma 21 : Mécanisme proposé.

VII. BIBLIOGRAPHIE

[1] A. D. J. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 5648.
[2] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
[3] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
[4] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
[5] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237.
[6] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
[7] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
[8] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
[9] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, *Organometallics* **2004**, *23*, 1698.
[10] O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306.

CHAPITRE IV : UN SYSTEME CATALYTIQUE POUR L'ALLYLATION DES AMINES PAR L'ALCOOL ALLYLIQUE

L'allylation des amines aromatiques et aliphatiques par l'alcool allylique catalysée par des complexes du platine a fait l'objet d'une étude à la fois expérimentale et théorique. La concordance des conclusions nous amène à postuler un mécanisme catalytique faisant intervenir des espèces de platine(0) à 16 et 18 électrons, contrairement à l'allylation palladocatalysée impliquant des espèces de palladium(0) à 14 et 16 électrons. Cependant, une voie parallèle faisant intervenir des espèces hydrures de platine, et conduisant à la formation d'espèces bis-cyclique aminopropyle inactives en allylation, est elle aussi accessible. Cette voie de désactivation est défavorisée lorsqu'un ligand à grand angle de morsure coordine le platine. Le ligand DPP-Xantphos qui présente un très grand angle de morsure sera donc l'élément fondamental de notre système catalytique. Les complexes π-allyliques étant plus actifs que leurs analogues bis-chlorés, le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** apparaît donc comme un catalyseur de choix pour ce procédé.

Il a de plus été mis en évidence que la présence d'une source de proton dans le milieu réactionnel facilite l'étape d'élimination d'eau, puisque l'ajout d'un équivalent de NH_4PF_6 sur le complexe [Pt(η^2-allylammonium)(DPP-Xantphos)] **6** a permis la formation instantanée et à température ambiante du complexe actif [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** (Chapitre II, **IV.2.b.**). Cette constatation est en parfait accord avec l'étude DFT de la dernière étape du mécanisme, qui confirme une assistance électrophile par liaison hydrogène du départ du groupe HO^- (Chapitre III, **III.2.**).

Tous ces éléments ont été mis à profit pour élaborer un nouveau système très performant pour la mono-allylation des amines primaires et secondaires, aliphatiques et aromatiques.

I. OPTIMISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

Pour favoriser la formation des produits de mono-allylation dans toutes les expériences à suivre, deux équivalents d'amine seront utilisés pour un équivalent d'alcool allylique.[1, 2]

I.1. Solvant

Divers solvants ont été évalués lors de l'addition d'un excès d'amine sur le complexe **5**, et de façon surprenante, différents comportements ont été observés. Lorsque le complexe **5** est dilué dans le dichlorométhane ou l'acétonitrile, l'addition d'un excès de 10 équivalents de benzylamine ne provoque aucune réaction et le spectre RMN ^{31}P révèle la présence unique du complexe allylique de départ. A l'inverse, dans le THF, le toluène, ou un mélange toluène / acétonitrile, le catalyseur **5**, jaune et peu soluble, réagit instantanément après addition de benzylamine, ce qui provoque sa solubilisation complète et la solution alors homogène vire au rouge. Lorsque ces solvants sont évaporés et que du dichlorométhane est ajouté, la reformation du complexe **5**, révélée par le spectre RMN ^{31}P de la solution, est observée (Schéma 1).

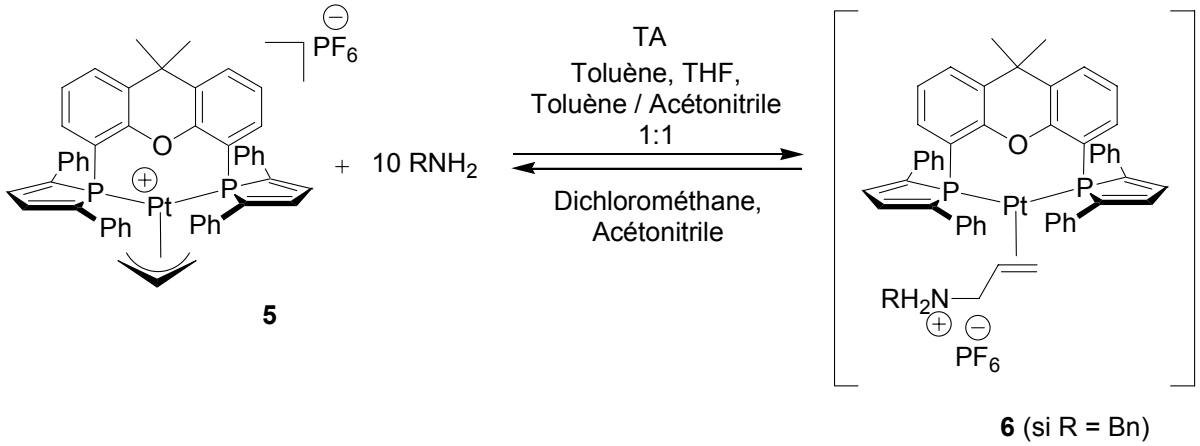


Schéma 1 : Effets de solvant sur la 1ère étape du cycle catalytique.

L'étude DFT révélant cette première étape comme presque athermique (ΔE_{PCM} = -1.8 kcal.mol^{-1}), le changement de solvant peut la rendre suffisamment endothermique pour que l'espèce en résultant ne soit plus observable en solution. Ce constat n'a pas fait l'objet d'une étude expérimentale ou théorique plus approfondie. Le mélange toluène / acétonitrile 1:1 a été sélectionné, l'acétonitrile étant nécessaire afin de solubiliser NH_4PF_6, qui sera ajouté comme additif dans le toluène (*vide infra*).

I.2. Le cas particulier de l'aniline

Les nombreuses alkylamines testées (butylamine, benzylamine, benzylméthylamine, hexylamine, morpholine) ont montré la même réactivité. Seule l'aniline a témoigné d'un comportement différent, aucune réaction n'ayant lieu après addition de 10 équivalents quel que soit le solvant. Cette observation peut être rationalisée par calculs DFT. En effet, l'addition de l'aniline sur le complexe [Pt(η^3-allyl)(DPPE-H)] **I** est endothermique avec l'aniline (ΔE_{PCM} = 10.8 kcal.mol^{-1}) alors qu'elle était exothermique dans le cas de la

méthylamine (ΔE_{PCM} = -1.8 kcal.mol^{-1}) (Schéma 2). Nous ne pouvons donc pas observer le complexe [Pt(η^2-allylammonium)(DPP-Xantphos)] dans ce cas.

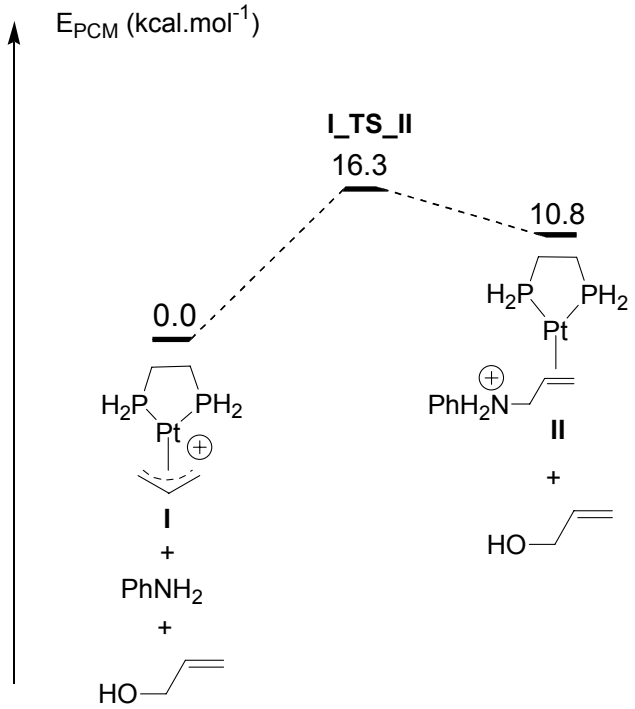
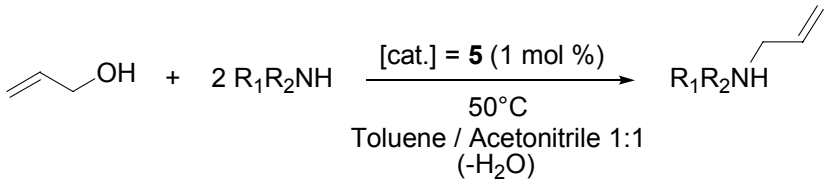


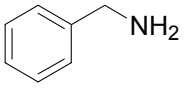
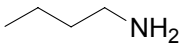
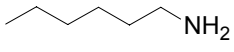
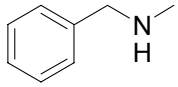
Schéma 2 : Profil énergétique de la première étape du cycle catalytique avec l'aniline.

I.3. Additif

Des expériences catalytiques ont été conduites avec 1 mol % de catalyseur **5**, à 50°C dans un mélange toluène / acétonitrile. Bien que l'utilisation du catalyseur **5** sans additif permette la conversion d'amines en allylamine, les temps de réaction mis en jeu sont souvent plus longs (Tableau 1).

Tableau 1 : Allylation d'amines aliphatiques par l'alcool allylique catalysée par le complexe **5** sans additif.[a]



Entrée	Amine	Temps	Conv.[b]
1		18 h	97 %
2		36 h	91 %
3		48 h	91 %
4		6 h	96 %

[a] Conditions réactionnelles : 2 mmol de C_3H_5OH, 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1:1.

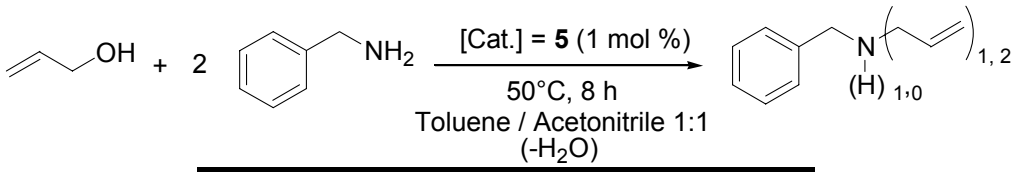
[b] Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine, déterminées par RMN ^1H du produit brut.

L'ajout d'un sel d'ammonium a été envisagé. Il s'agit là d'une contrainte minime, l'additif étant bon marché, et son utilisation n'a pour seule conséquence que la présence d'une fraction initiale d'amine sous forme d'ammonium.

Cet ajout dans le milieu réactionnel n'est pas sans précédent. Nous avons effectivement, au cours des expériences catalytiques d'allylation de l'aniline par l'alcool allylique ou les éthers allyliques (Partie I, Chap III, **III** et **IV**), menées avec le catalyseur [Pd(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf], additionné NH_4PF_6 dans le milieu réactionnel. L'effet bénéfique de l'ajout d'acide carboxylique à un complexe de palladium(0) a en outre été étudié en allylation de nucléophiles carbonés et d'aniline par l'alcool allylique.[3, 4]

L'ajout d'une certaine quantité de NH_4PF_6 (pKa = 9) entraîne la protonation d'autant d'amine de départ (pKa > 10 pour les amines aliphatiques), diminuant sa quantité en solution et donc le ratio amine / alcool allylique. Ceci défavorise la réaction catalytique, et diminue plus particulièrement la sélectivité en mono-allylation. Il est donc important d'évaluer le ratio NH_4PF_6 / amine permettant de promouvoir efficacement la reformation de l'espèce de platine allylique mais ne diminuant pas les conversions en allylamine. Plusieurs quantités de sels ont donc été testées (Tableau 2).

Tableau 2 : Allylation de la benzylamine catalysée par le complexe [Pt(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** en présence de diverses quantités de NH_4PF_6.



Entrée	NH_4PF_6	Conv. [b]
1	0 mol %	56 %
2	10 mol %	89 %
3	20 mol %	98 %
4	50 mol %	81 %
5	100 mol %	45 %

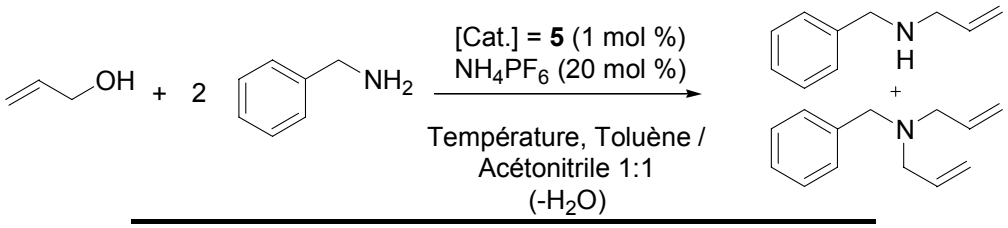
[a] Conditions réactionnelles : 2 mmol de C_3H_5OH, 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1:1.
[b] Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine, déterminées par RMN ^1H du produit brut.

Pour l'optimisation de la quantité d'additif, les conversions en allylamine de différentes expériences menées à 50°C et en 8 h ont été comparées. L'ajout de seulement 10 mol % de sels, comme précédemment supposé, est très bénéfique puisqu'une conversion de 89 % est observée alors que seulement 56 % d'allylamine est formée en absence d'additif (entrées 1 et 2). L'ajout de 50 mol % de NH_4PF_6 entraîne une légère diminution de la conversion à 81 % par rapport à un ajout de 10 % (entrée 4), alors que l'ajout d'un équivalent de sels implique une chute de l'activité et une perte totale de l'effet bénéfique de l'additif (entrée 5). L'ajout de 20 mol % de sels semble au contraire parfaitement adéquate puisque qu'une conversion quantitative est observée après 8 h à 50°C (entrée 3). Les expériences catalytiques seront donc conduites en présence de 20 mol % de NH_4PF_6.

I.4. Température

Bien qu'il ait été mis en évidence au Chapitre II que toutes les étapes élémentaires du cycle catalytique peuvent s'opérer à température ambiante en présence de 10 équivalents de benzylamine et d'alcool allylique, l'abaissement de la charge catalytique à 1 mol % rend les expériences extrêmement longues (Tableau 3), aussi diverses températures ont été expérimentées.

Tableau 3 : Allylation de la benzylamine catalysée par le système [Pt(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** / NH_4PF_6 à diverses températures.[a]



Entrée	Température	Temps	Conv.[b] (bis) [c]
1	TA	48 h	90 % (4 %)
2	30	20 h	81 % (7 %)
3	50	8 h	66 % (16 %)
4	100	4 h	52 % (22 %)

[a] Conditions réactionnelles : 2 mmol de C_3H_5OH, 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1:1.

[b] Conversions en mono-allylamine, déterminées par RMN ^1H du produit brut.

[c] Conversions en bis-allylamine, déterminées par RMN ^1H du produit brut.

Alors que 48 h sont nécessaires pour obtenir un couplage quantitatif à température ambiante (entrée 1), l'augmentation de la température à 30°C puis 50°C permet d'accélérer le procédé puisque respectivement 20 h et 8 h sont nécessaires afin de convertir la totalité de l'alcool allylique de départ (entrées 2 et 3). Conduite à 100°C, la réaction est quantitative après seulement 4 h.

Cependant, une très nette corrélation est observée entre la température et la sélectivité en mono-allylamine, son augmentation accroissant la proportion de bis-allylation. De plus, l'objectif étant de proposer un système catalytique permettant de réaliser l'allylation des amines dans des conditions douces (contrairement au reflux de dioxane employé par Ohshima et Mashima), seules les températures de 30°C et 50°C seront conservées comme compromis entre rapidité, dureté des conditions et sélectivité des expériences catalytiques d'allylation d'amines primaires.

II. RESULTATS CATALYTIQUES

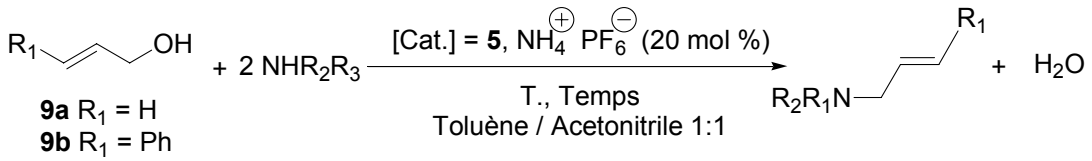
Des conditions expérimentales optimales ayant ainsi été établies, un éventail d'amines primaires et secondaires a été testé en catalyse d'allylation par l'alcool allylique (Tableau 4). L'allylation de la butylamine et de la benzylamine à 50°C conduit à la formation d'une quantité de produit bis-allylé supérieure à 10 %. La réalisation des catalyses à 30°C permet de réduire la formation de bis-allylamine à 7 % pour la benzylamine (entrée 1) et à 4 % pour la butylamine (entrée 2). L'allylation des autres amines primaires est réalisée avec une

grande sélectivité à 50°C (entrées 3 à 5), même dans le cas de l'aniline nécessitant pourtant un chauffage à 80°C. Une plus faible charge catalytique de 0.5 mol % a pu être employée pour l'allylation du 1-phényléthylamine (entrée 4) et de l'aniline (entrée 5).

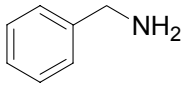
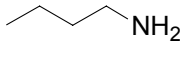
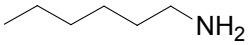
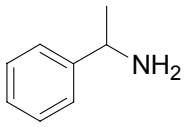
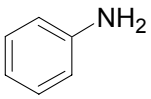
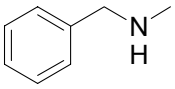
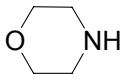
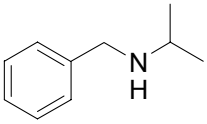
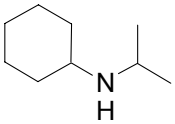
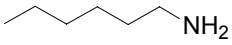
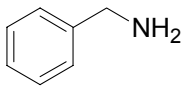
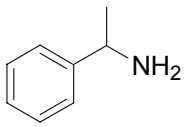
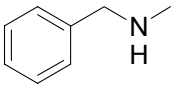
Les amines secondaires testées (entrées 6 à 9) ont formé les allylamines tertiaires correspondantes avec d'excellents rendements, des conversions quantitatives étant observées en moins de 12 h pour des charges catalytique variant de 0.1 à 0.5 mol %.

Le système **5** / NH_4PF_6 permet également de catalyser régiosélectivement l'allylation des amines par l'alcool cinnamylique, le produit d'allylation branché n'étant jamais observé (entrée 10 à 13). L'activité du système n'est que peu affectée par le changement d'alcool allylique, les expériences ne nécessitant des temps réactionnels que légèrement plus longs, exception faîte du cas de l'hexylamine pour lequel le temps de réaction doit être doublé (entrée 10 comparée à entrée 3). Une meilleure sélectivité en mono-allylamine est également observée pour les amines primaires (entrée 10 à 12), probablement due à l'encombrement stérique plus important de l'alcool cinnamylique par rapport à l'alcool allylique.

Tableau 4 : Allylation catalytique d'alkyl- et d'arylamines par l'alcool allylique et l'alcool cinnamylique.[a]



9a R_1 = H
9b R_1 = Ph

Entrée	[Cat.]	Alcool	Amine	T. (°C)	Temps	Rdt.[b] (bis)[c]
1	**5** (1 mol %)	**9a**		30	20 h	81 % (7 %)
2	**5** (1 mol %)	**9a**		30	44 h	85 % (4 %)
3	**5** (1 mol %)	**9a**		50	8 h	81 % (7 %)
4	**5** (0.5 mol %)	**9a**		50	8 h	96 % (< 1 %)
5[d]	**5** (0.5 mol %)	**9a**		80	3 h	93 % (< 1 %)
6	**5** (0.5 mol %)	**9a**		50	4 h	96 %
7	**5** (0.1 mol %)	**9a**		50	4 h	98 %
8	**5** (0.5 mol %)	**9a**		50	8 h	93 %
9	**5** (0.5 mol %)	**9a**		80	12 h	96 %
10	**5** (1 mol %)	**9b**		50	16 h	89 % (47 %)
11	**5** (1 mol %)	**9b**		50	12 h	73 % (12 %)
12	**5** (0.5 mol %)	**9b**		50	12 h	98 % (< 1 %)
13	**5** (0.5 mol %)	**9b**		50	4 h	97 %

[a] Conditions réactionnelles : 2 mmol de C_3H_5OH, 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1:1. Après le temps indiqué, le mélange est évaporé, de l'eau est ajoutée, et le produit est extrait avec de l'éther. La phase organique est alors purifiée par colonne chromatographique flash.
[b] Rendement en mono-allylamine isolée.
[c] Rendement en bis-allylamine isolée.
[d] Toluène comme seul solvant.

Les résultats présentés dans le Tableau 4 montrent que le système ainsi développé est le plus performant et le plus polyvalent existant à ce jour. Une large gamme d'amine a en effet pu être couplée à l'alcool allylique, le mono-couplage s'effectuant systématiquement avec une sélectivité supérieure à 80 %. Ohshima et Mashima n'avaient quant à eux décrit que le couplage sélectif d'amines aliphatiques avec l'alcool cinnamylique à 100°C dans le dioxane, l'alcool allylique n'ayant été couplé qu'aux amines aromatiques.

L'obtention de telles sélectivités a été rendue possible par l'élaboration d'un système permettant de réaliser les couplages entre amines et alcools allyliques à basse température (30 et 50°C).

III. SUIVI RMN ^{31}P D'UNE REACTION CATALYTIQUE

Il a été vu au chapitre II, grâce à des réactions stœchiométriques sur le complexe actif [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5,** qu'il était possible d'identifier par RMN ^{31}P deux des intermédiaires supposés à savoir les deux complexes [Pt(η^2-allylammonium)(DPP-Xantphos)] **6** et [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8**. Il devrait donc être possible, dans les conditions catalytiques employées au paragraphe précédent, de suivre leur formation par RMN ^{31}P. Une nouvelle expérience d'allylation de la benzylamine a donc été conduite en tube RMN, avec 2 équivalents d'amine pour 1 équivalent d'alcool allylique, catalysée par le système **5** (1 mol %) / NH_4PF_6 (20 mol %) (Schéma 3). L'obtention rapide d'allylamine n'étant pas ici l'objectif, l'expérience a été conduite à température ambiante.

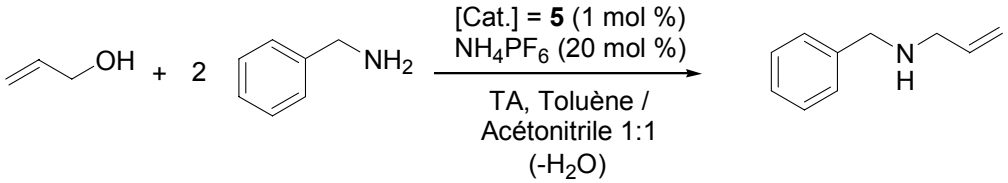


Schéma 3 : Allylation de la benzylamine par l'alcool allylique.

Les spectres RMN ^{31}P de la solution ont été enregistrés après chaque étape de l'expérience (ajout d'un réactif, additif ou catalyseur). La fenêtre proposée balaye la zone

s'étalant de -20 ppm à +32 ppm, permettant ainsi de voir la totalité du signal de chaque intermédiaire, excepté les signaux du phosphore de PF_6 (-146 ppm).

Le premier spectre RMN ^{31}P est enregistré alors que seul le complexe **5** est présent en solution. Il apparaît donc un simple singulet et les satellites de platine correspondants (Figure 1).

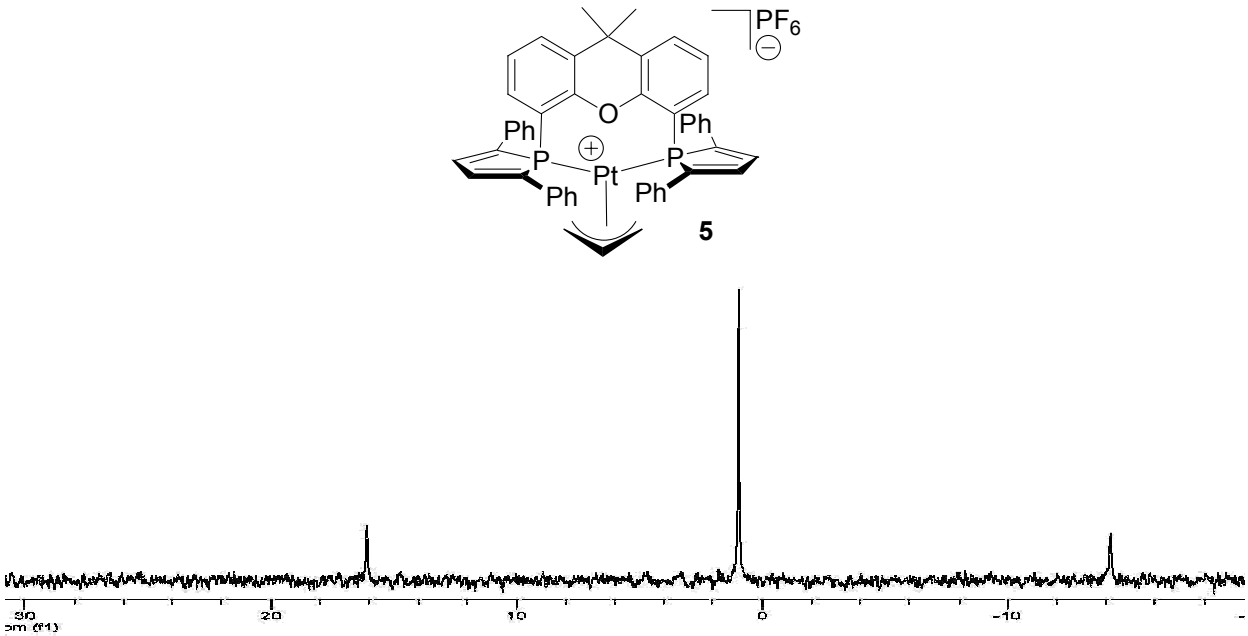


Figure 1 : Spectre RMN ^{31}P de la solution avant introduction des réactifs, δ -0.4 (s+sat, $^{1}J_{PtP}$ = 4080 Hz)

200 équivalents de benzylamine sont alors ajoutés à cette solution. La solution devient immédiatement rouge et homogène. Le spectre enregistré correspond logiquement à celui précédemment observé pour le complexe [Pt(η²-allylbenzylammonium)(DPP-Xantphos)] **6**, le signal de **5** ayant totalement disparu (Figure 2).

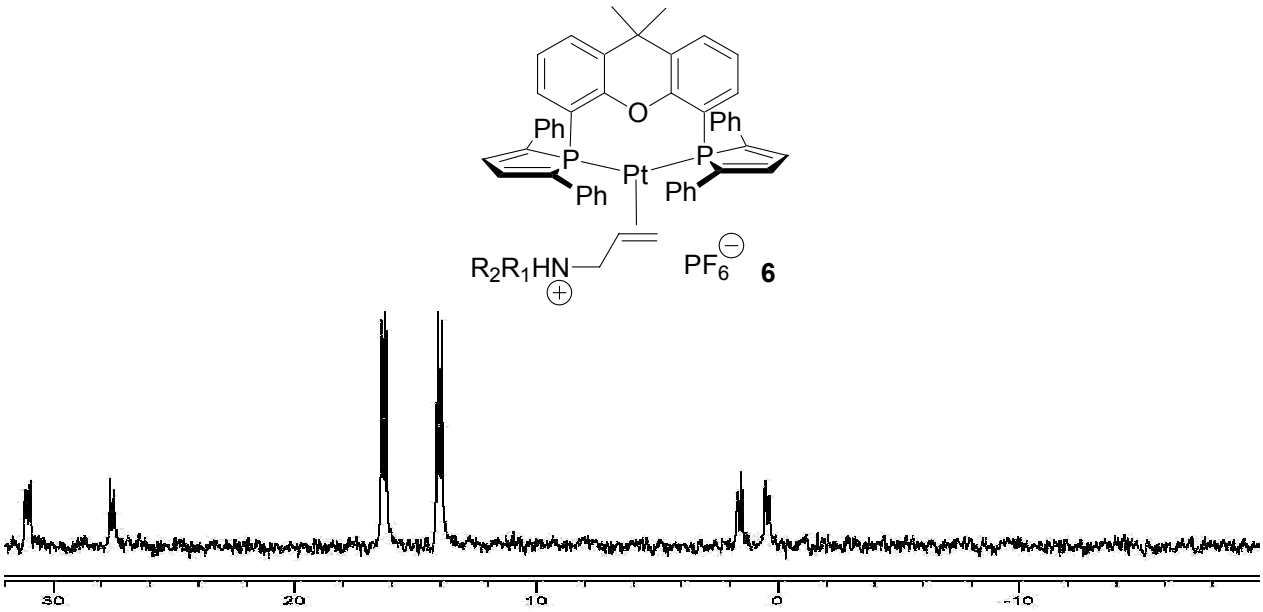


Figure 2 : Spectre RMN ^{31}P de la solution après ajout de la benzylamine, δ 14.1 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 18.8 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3292 Hz) et 16.4 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 18.8 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3580 Hz).

100 équivalents d'alcool allyliques sont alors ajoutés. Le signal attribué au complexe **6** disparaît presque intégralement, l'équilibre entre les complexes **6** et **8** étant fortement à l'avantage de **8** en raison de l'excès d'alcool allylique par rapport à l'allylamine (Figure 3). Le signal correspondant au complexe **8** est donc largement majoritaire. Toutefois, deux signaux de type triplets virtuels apparaissent à 11 et 29 ppm, correspondant au complexe dimérique de platine(0) **7**.

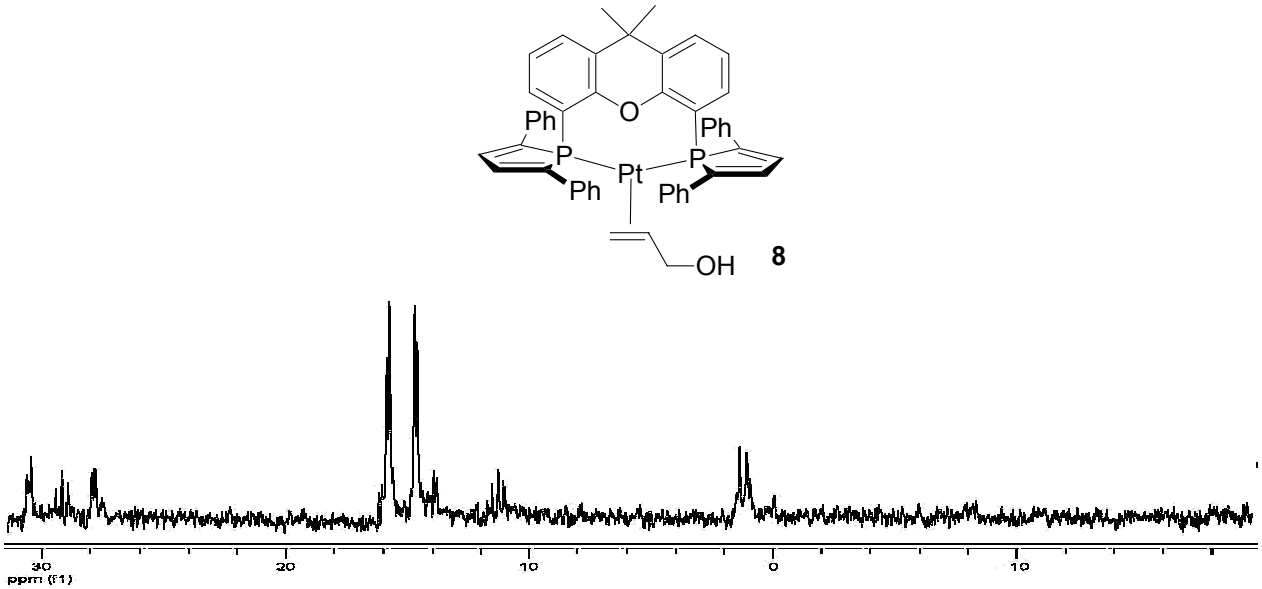


Figure 3 : Spectre RMN ^{31}P de la solution après ajout de l'alcool allylique, δ 14.2 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 17.3 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3234 Hz) et 15.6 (d+sat, $^{2}J_{PP}$ = 17.3 Hz, $^{1}J_{PtP}$ = 3580 Hz).

L'ajout final de NH_4PF_6 permet la régénération immédiate à température ambiante du précurseur **5** à partir du complexe **8**. Le complexe **5** étant immédiatement assujetti à l'attaque de l'amine, le complexe **6** est formé, en équilibre avec le complexe **8** *via* un complexe de platine(0) à 18 électrons qui ne peut être observé. Le spectre révèle donc un équilibre entre ces trois espèces.

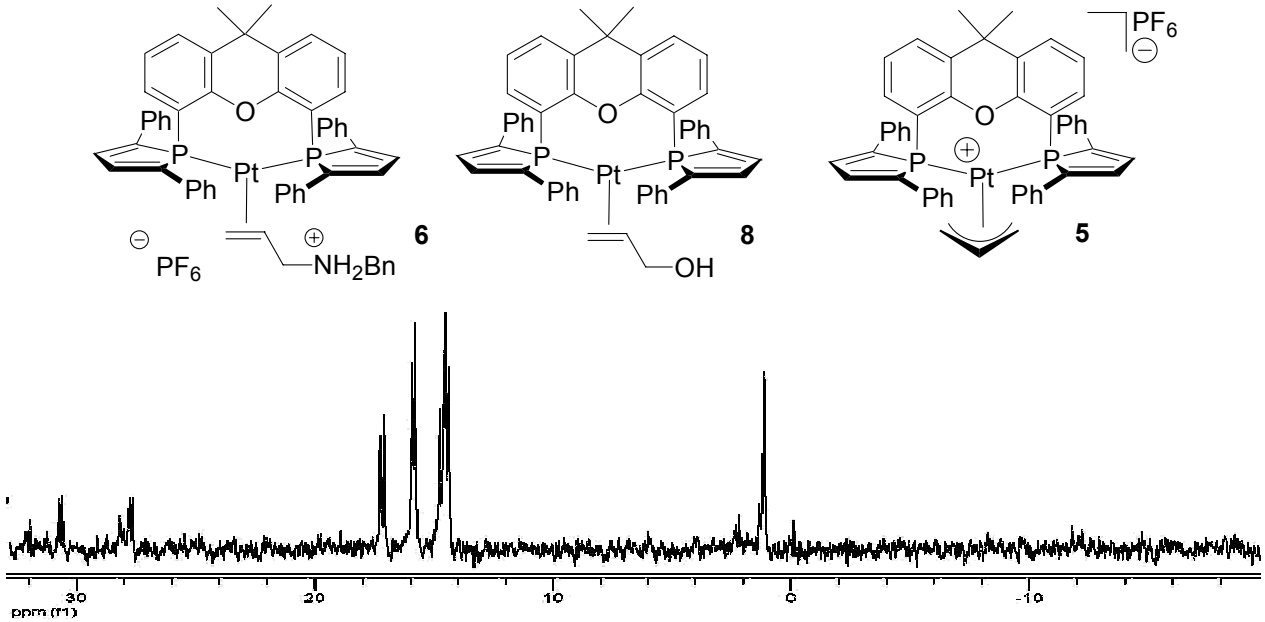


Figure 4 : Spectre RMN ^{31}P de la solution après ajout de NH_4PF_6, équilibre des 3 complexes précédemment formés.

L'alcool allylique en défaut disparaît lorsqu'il a été quantitativement converti en allylamine. Le complexe **6** ne peut alors procéder à l'échange de ligand, et évolue vers le complexe dimérique de platine(0) $[Pt(DPP\text{-}Xantphos)]_2$ **7**. Cette constatation est faite expérimentalement avec l'apparition d'une poudre rouge insoluble, toujours présente en fin de réaction. Cette forme dimérique pouvant être à nouveau dissociée par chauffage à 50°C en présence d'alcool allylique, on peut penser que le catalyseur peut facilement être récupéré par filtration en fin de réaction, puis réutilisé. Le temps a manqué pour que des expériences aient pu être réalisées en ce sens.

IV. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans cette deuxième partie à la réaction d'allylation des amines par l'alcool allylique, et plus particulièrement des amines aliphatiques pour lesquelles les complexes de palladium précédemment synthétisés se sont avérés inefficaces. Pour cette réaction, le platine s'est révélé être un métal de choix.

Deux mécanismes pouvaient à priori être considérés : un premier faisant intervenir des complexes de platine hydrures et pour lequel Yoshifuji et Ozawa avançaient des arguments expérimentaux ; un second, proche d'un mécanisme de Tsuji-Trost, faisant intervenir des complexes de platine(0). Une étude à la fois expérimentale et théorique nous a permis d'attribuer à cette réaction un mécanisme « platine(0) », se différenciant toutefois de celui envisagé au palladium par une étape d'échange de ligand associative et non dissociative faisant intervenir un complexe de platine(0) à 18 électrons.

La meilleure activité des complexes à grand angle P-Pt-P a également pu être étudiée expérimentalement et rationalisée par la théorie. Un complexe bis-cyclique aminopropyle désactivé a en effet été caractérisé dans le cas de la DPPE, alors que seuls des intermédiaires catalytiques ont été mis en évidence dans le cas du DPP-Xantphos. Des calculs théoriques menés avec le modèle DPPE-H ont montré d'une part que les complexes de platine(DPPE) étaient énergétiquement parfaitement aptes à la catalyse puisque les énergies mises en jeu dans le mécanismes étaient faibles, mais pouvaient également très facilement former des complexes de platine hydrures conduisant au complexe bis-cyclique aminopropyle désactivé. Des calculs théoriques menés avec le modèle [$Pt(PH_3)_2$] ainsi qu'une analyse orbitalaire simple ont cependant permis de mettre en évidence la dépendance de cette dernière désactivation avec la valeur de l'angle de morsure du ligand, expliquant ainsi la meilleure activité des complexes à grand angle P-Pt-P.

La compréhension des étapes de ce mécanisme a permis la mise au point d'un système catalytique extrêmement performant puisqu'il permet d'opérer à des températures inférieures à 50°C avec des sélectivités en mono-allylamine supérieures à 80 %.

Il est cependant légitime de se poser la question de la singularité du DPP-Xantphos dans ce mécanisme. Il est en effet à prévoir que des tests catalytiques conduits avec [$Pt(\eta^3$-allyl)(DPEphos)] / NH_4PF_6 ou [$Pt(\eta^3$-allyl)(Xantphos)] / NH_4PF_6 donneraient d'excellent résultats. Cependant, les précédentes structures obtenues dans le cas du palladium montrent que le Xantphos est caractérisé par un angle de morsure inférieur de 8°. Ceci pourrait donc, comme dans le cas de la DPPE, avoir pour conséquence la formation de l'espèce bis-cyclique aminopropyle qui désactiverait le catalyseur. De telles expériences seront menées au laboratoire dans un avenir proche.

Il serait maintenant également intéressant de savoir si l'angle de morsure est le seul facteur influant sur le mécanisme, ou si d'autres effets comme les effets électroniques du ligand entrent en jeu. Comme dans le cas du palladium (Partie I, Chapitre I, **II.**), une dépendance au caractère donneur ou accepteur du ligand pourrait ainsi être mise en évidence par des calculs DFT conduits sur des modèles extrêmement différents électroniquement. L'iridium permettant d'obtenir des produits d'allylation avec une différente régiosélectivité, des expériences pourraient être conduites afin d'étudier un éventuel effet de l'angle de morsure.

V. BIBLIOGRAPHIE

[1] C. Thoumazet, H. Grutzmacher, B. Deschamps, L. Ricard, P. le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911.
[2] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.
[3] S.-C. Yang, Y.-C. Hsu, K.-H. Gan, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3949.
[4] K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3241.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons débuté ce travail en exploitant le caractère π-accepteur du motif DPP du ligand DPP-azaTROP qui confère aux complexes de rhodium(I) des propriétés catalytiques intéressantes pour l'hydroformylation des oléfines. Les complexes catalytiques utilisés ont été entièrement caractérisés par RMN et spectroscopie des rayons X, mais il n'a malheureusement pas été possible d'isoler d'éventuels intermédiaires catalytiques en fin de réaction, ni d'établir la présence de complexes hydrures de rhodium. Le rôle du DPP-azaTROP a cependant été mis en évidence par la présence en fin de réaction de ligand coordiné au rhodium et l'absence de ligand libre.

La synthèse du ligand DPP-Xantphos et sa coordination aux complexes de palladium nous a permis de tirer profit, en plus du pouvoir accepteur du motif, d'un ligand à très grand angle de morsure, les groupes phényles bloquant les complexes dans une géométrie où le métal est dans le même plan que le squelette carboné du xanthène, ce qui optimise l'angle de morsure du ligand correspondant (Schéma 1). Cette double aptitude a permis la synthèse d'un complexe très performant pour l'allylation de l'aniline par l'alcool allylique, et le suivi RMN ^{31}P de la réaction catalytique avec identification des intermédiaires présents et caractérisation par structure des rayons X du complexe clé de palladium(0) à 14 électrons[1] sous forme de dimère. Le même complexe catalytique a été utilisé en déallylation des éthers allyliques par attaque de l'aniline. Le mécanisme de cette réaction et sa similarité avec l'allylation de l'aniline par l'alcool allylique ont été étudiés par DFT.

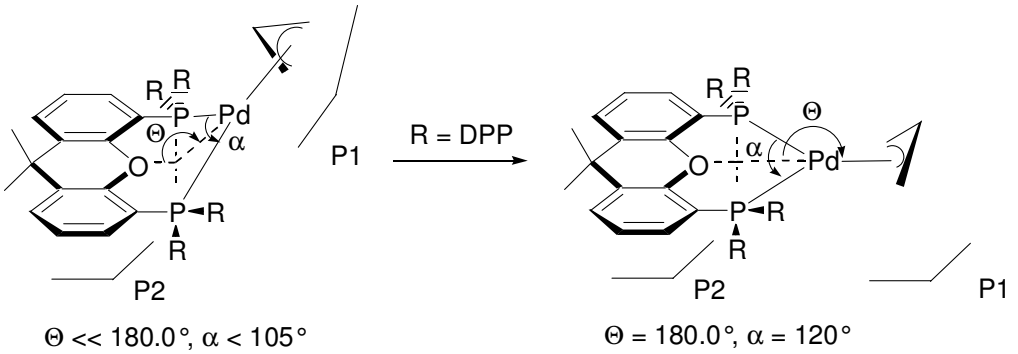


Schéma 1 : Planéité de la géométrie imposée par le motif DPP.

Par opposition, nous avons étudié les propriétés d'un ligand bis-phosphole également basé sur le squelette carboné du xanthène, mais caractérisé par un schéma de substitution des cycles phospholes très différent, le DMP (4,5-diméthylphosphole). Coordiné à un complexe de nickel(II), ce ligand baptisé DMP-Xantphos a engendré un complexe aux

propriétés optiques et magnétiques intéressantes puisqu'il se caractérise à température ambiante par un équilibre état singulet / état triplet et par un état singulet fondamental de différente couleur à basse température. La présence d'un solvant coordinant permet également un changement d'état de spin et de couleur. Ne disposant malheureusement pas de matériel permettant d'enregistrer le spectre d'absorption du complexe à température variable, ces phénomènes n'ont pu être observés par spectroscopie UV / visible. Des calculs DFT ont cependant permis de les rationaliser.

L'aptitude du motif DPP à générer des complexes à très grand angle P-M-P a alors été appliquée aux complexes de platine, permettant la mise au point d'un système catalytique extrêmement efficace pour l'allylation des amines aliphatiques, dans des conditions douces et à faible charge catalytique. Nous nous sommes alors attachés à expliquer, à travers une double étude expérimentale et théorique, le rôle de l'angle de morsure dans ce processus catalytique, et avons déterminé que les complexes caractérisés par un angle P-Pt-P standard tendent à former en parallèle du cycle catalytique des espèces de platine hydrure conduisant à leur tour à une forme désactivée du catalyseur.

Ces résultats très encourageants laissent à penser que le domaine d'application des ligands à grand angle de morsure est très vaste et encore probablement largement sous-exploité. Que ce soit par l'effet électronique de l'angle de morsure, ou son effet géométrique,[2, 3] ces ligands confèrent aux métaux qu'ils coordinent des propriétés tout à fait singulières engendrant une réactivité spécifique. Forcer l'angle de coordination P-M-P à une valeur intermédiaire entre 90 et 180° permet de déstabiliser le complexe donc de le rendre plus réactif, en lui évitant d'adopter les géométries linéaires et plan carrées particulièrement stabilisées. Nous avons par exemple illustré dans la deuxième partie, par comparaison des ligands DPPE et DPP-Xantphos, une nette différence de réactivité entre 2 complexes générée uniquement par l'angle de morsure des ligands. La coordination comparée du DPP-Xantphos et de la DPPE aux complexes de palladium(0), nickel(0) ou rhodium(I) met en évidence la formation de complexes bis-chélates inactifs dans le cas de la DPPE et de complexes à 12 ou 14 électrons activés dans le cas du DPP-Xantphos (Schéma 2).

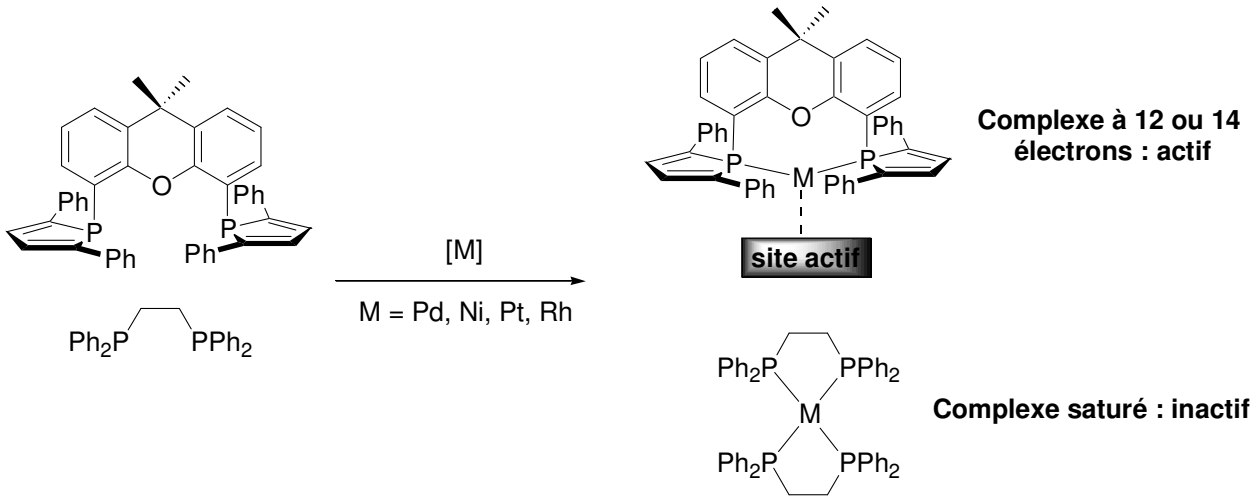


Schéma 2 : Coordination comparée de la DPPE et du DPP-Xantphos.

Ce raisonnement nous conduit aujourd'hui au laboratoire à étudier les propriétés des complexes d'autres métaux de transition coordinés par le DPP-Xantphos, comme l'or, le cuivre, ou encore l'iridium. Nous allons tout d'abord présenter quelques travaux encourageants débutés lors des derniers mois de la thèse et qui seront poursuivis au sein de la même équipe, puis évoquer quelques pistes de réflexion sur des projets non encore développés.

I. LES COMPLEXES D'OR

De très nombreux complexes d'or(I) sont aujourd'hui utilisés en catalyse pour l'activation d'alcynes et d'allènes, mais peu d'entre eux sont coordinés à des ligands bidentes sous forme de chélates.[4-10] Ito, Sawamura et coll. étudièrent la silylation déshydrogénative des alcools catalysée par le complexe [AuCl(Xantphos)] (Schéma 3).[11]

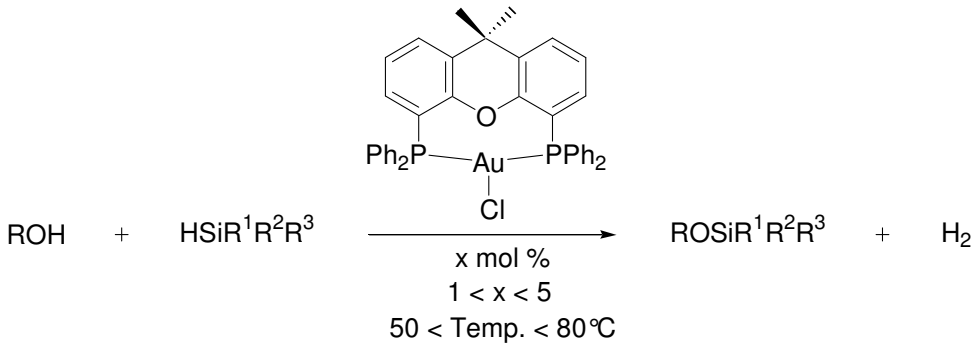


Schéma 3 : Silylation déshydrogénative d'alcools catalysée par un complexe d'Au(I).

L'équipe testa dans ce processus une grande variété de ligands (PPh_3, DPPE, DPPP, DPPB, DPPF, DPEphos) qui s'avérèrent tous inadéquats. Un mécanisme catalytique original

faisant intervenir des hydrures d'or, qui à notre connaissance, n'ont jamais été isolés ni même identifiés, fût proposé (Schéma 4).

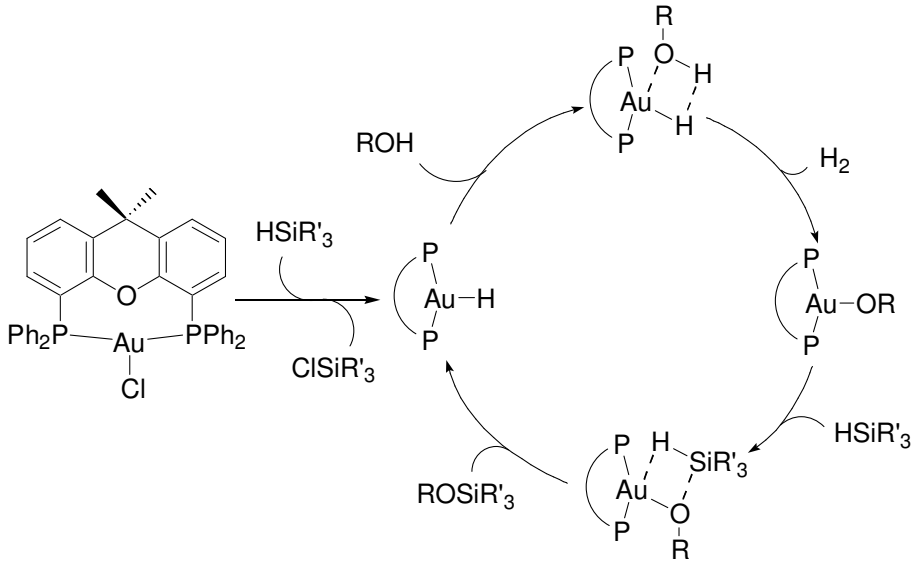


Schéma 4 : Mécanisme supposé de silylation déshydrogénative d'alcools.

La présence simultanée d'alcool et de chlorosilane dans ce mécanisme met en doute sa validité. Il n'est en effet pas envisageable de considérer des étapes de métathèse σ entre un complexe or-alkoxo et un silane alors qu'une fois que le chlorosilane est formé par attaque du silane sur le complexe d'or, celui-ci peut réagir directement avec l'alcool. Nous supposons donc plutôt un mécanisme ne faisant intervenir que deux complexes d'or (Schéma 5). Des calculs DFT pourront être entrepris afin de vérifier la validité de ce mécanisme postulé.

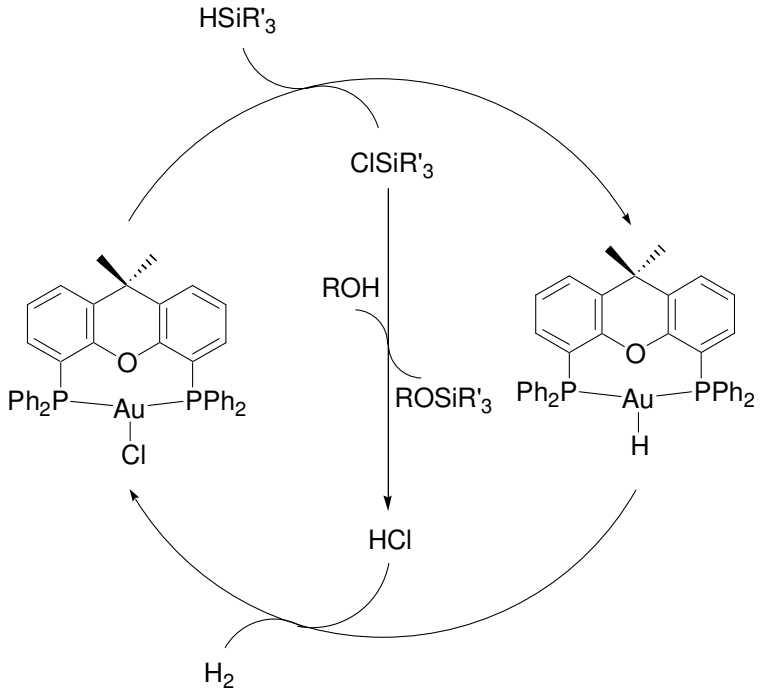


Schéma 5 : Proposition d'un mécanisme alternatif.

Ceci suppose toutefois la formation effective d'un complexe d'hydrure d'or par réaction d'un silane sur un complexe d'or coordiné à un ligand à grand angle de morsure.

Nous avons donc entrepris la synthèse de complexes [Au(DPP-Xantphos)]. Le DPP-Xantphos a été ajouté sur 1 équivalent du précurseur [AuCl(THT)] (THT = tétrahydrothiophène). Instantanément apparaissent 2 signaux RMN distincts, un singulet majoritaire de déplacement chimique δ = 12.0 ppm d'intégration 2 / 3, et deux singulets d'intégration équivalente 1 / 6 et de déplacements chimiques δ = -12.8 et 30.8 ppm. L'ajout d'un équivalent de triflate d'argent conduit à température ambiante et après quelques minutes à l'apparition d'un singulet unique à δ = 19.7 ppm. Il apparaît donc évident que les signaux intermédiaires obtenus correspondent à la présence simultanée de deux complexes, un premier au ligand mono-coordiné et un autre chélate (Schéma 6).

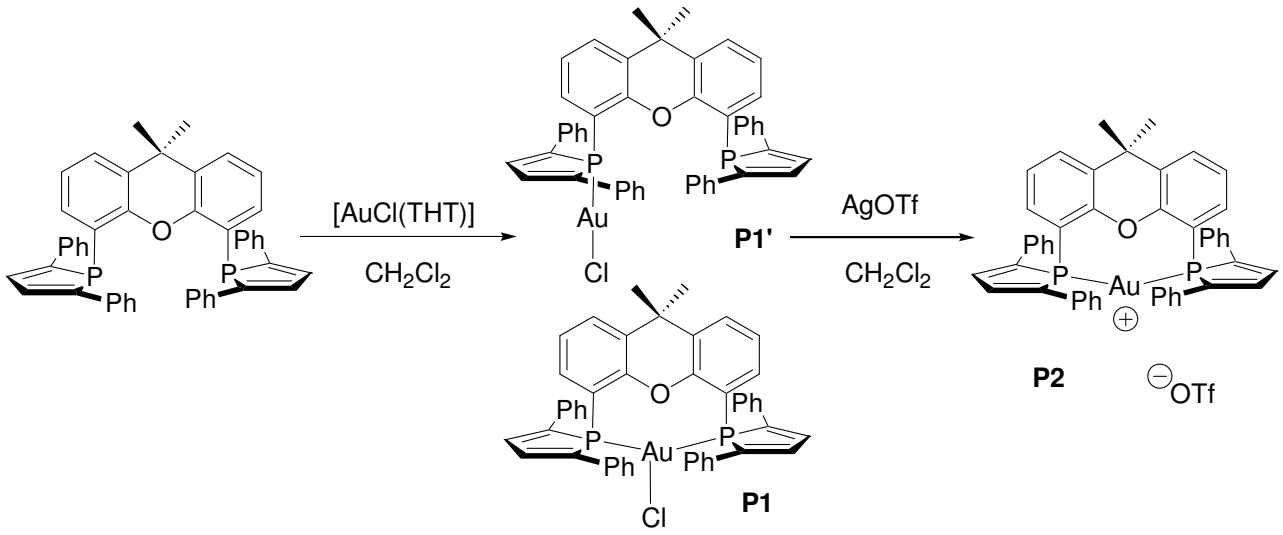


Schéma 6 : Synthèse des complexes [AuCl(DPP-Xantphos)] **P1** et **P1'** et [Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2**.

Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'un des 2 singulets a pour déplacement chimique δ = -12.8 ppm ce qui est très proche du signal du ligand libre (δ = -15.5 ppm) et qui correspond en toute vraisemblance au phosphore non coordiné. Les 3 complexes ainsi synthétisés sont stables à l'air et à l'humidité. Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée du mélange des complexes **P1** et **P1'** dans le dichlorométhane a conduit à la formation de cristaux jaunes uniques qui ont pu être étudiés par diffraction des rayons X. La Figure 1 présente la structure cristallographique du complexe **P1**.

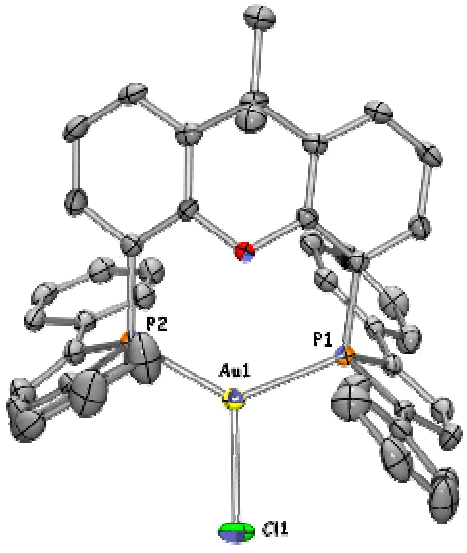


Figure 1 : Structure RX du complexe [AuCl(DPP-Xantphos)] **P1**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Au(1)-P(1), 2.348(1) ; Au(1)-P(2), 2.318(1) ; Au(1)-Cl(1), 2.472(1) ; P(2)-Au(1)-P(1), 131.1(1).

Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée du complexe **P2** dans le dichlorométhane nous a permis d'obtenir des cristaux compatibles pour l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 2).

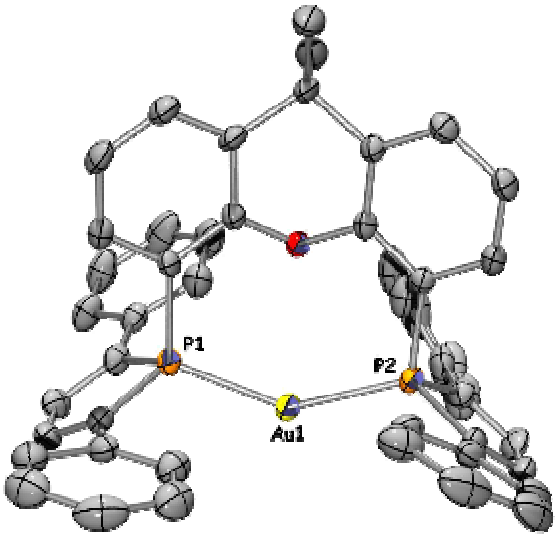


Figure 2 : Structure RX du cation du complexe [Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Au(1)-P(2), 2.300(1) ; Au(1)-P(1), 2.301(1) ; P(2)-Au(1)-P(1), 147.0(1).

L'angle de morsure P-Au-P du complexe [Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2** est augmenté de 16° par rapport au complexe [AuCl(DPP-Xantphos)] **P1**. Aucune coordination n'est observée entre l'ion triflate et l'or. Cette géométrie est intéressante pour une éventuelle application du complexe en catalyse puisqu'elle comporte l'avantage de bloquer le métal dans une position disponible pour un 3ème site de coordination (ce qui n'est pas le cas pour un complexe d'or linéaire ligandé par 2 monophosphines avec P-Au-P = 180°) mais avec un angle suffisamment ouvert pour que le complexe cationique soit stable.

A titre de comparaison, des expériences similaires ont été conduites avec le Xantphos. Il a ainsi été possible d'obtenir la structure des rayons X du complexe [AuCl(Xantphos)] **P3** (Figure 3), qui révèle comme nous l'avons évoqué en introduction de ce chapitre, une liaison Au-Cl dans un plan presque perpendiculaire au plan du tricycle xanthène, ce qui engendre un angle de morsure plus faible (116° *vs* 131°).

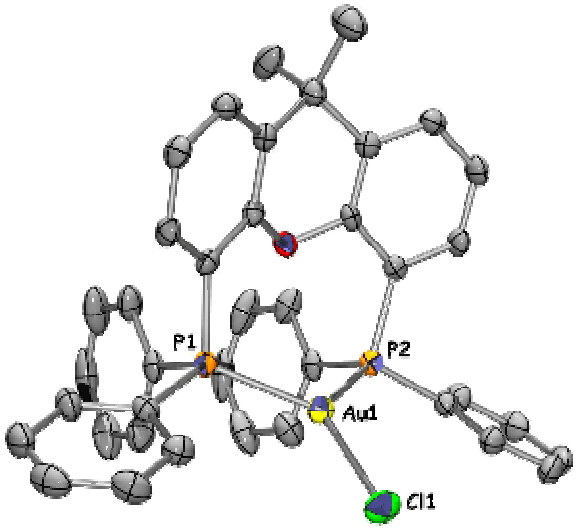


Figure 3 : Structure RX du cation du complexe [AuCl(Xantphos)] **P3**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Au(1)-P(1), 2.35(3) ; Au(1)-P(2), 2.35(3) ; Au(1)-Cl(1), 2.44(4) ; P(1)-Au(1)-P(2), 116(1).

L'addition d'un équivalent de triflate d'argent sur le complexe [AuCl(Xantphos)] conduit à l'apparition d'un signal très large en RMN ^{31}P à $\delta = 34$ ppm ($\nu_{1/2} = 231$ Hz). L'emploi d'un autre sel d'argent ($AgBF_4$, $AgPF_6$) a conduit aux mêmes résultats. Il est possible de supposer que la largeur du signal est due à un équilibre lent entre deux complexes où un seul phosphore est coordiné (Schéma 7). Aucune tentative de cristallisation du complexe **[P4]** n'a été couronnée de succès.

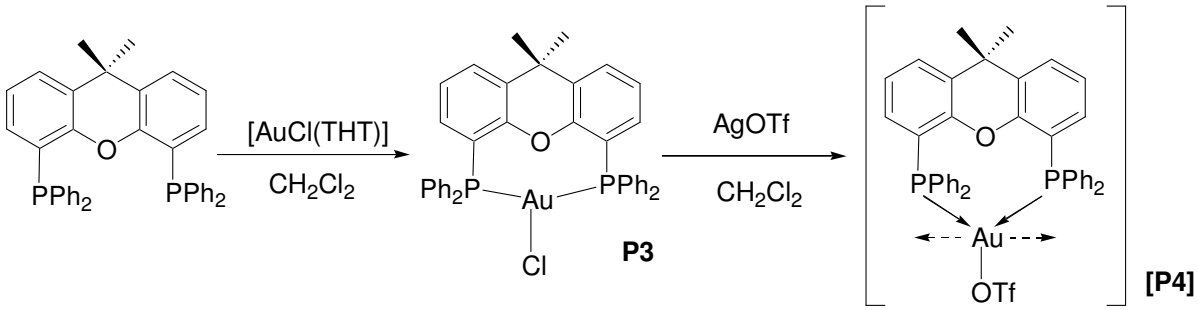


Schéma 7 : Synthèse du complexe [AuCl(Xantphos)] **P3** et ajout d'un sel d'argent.

Ayant montré que le ligand DPP-Xantphos coordine l'or avec un angle de morsure plus important que le Xantphos, il était intéressant de tester l'activité des complexes [AuCl(DPP-Xantphos)] **P1** et [Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2** en silylation déshydrogénative des alcools. Seules quelques expériences ont été conduites avec le 2-phényléthanol et le triéthylsilane dans le dichlorométhane, et semblent montrer une meilleure activité puisque la réaction s'opère à température ambiante, avec 1 mol % de catalyseur, et atteint une conversion quantitative en 2 h comme cela est le cas avec le complexe **P3**.[11]

Lors des expériences, nous avons cependant constaté que l'addition du silane sur le complexe avait pour conséquence le noircissement du milieu réactionnel, immédiat dans le cas du complexe [Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2**, et de façon plus progressive (en quelques minutes) dans le cas des complexes **P1**, **P1'**, **P3** et **P4**. Alors que l'analyse RMN ^{31}P ne montre aucun changement des spectres enregistrés dans le cas des complexes **P3** et **P4**, les spectres des complexes **P1** + **P1'** et **P2** témoignent de l'apparition d'un nouveau signal à δ = 23.8 ppm apparaissant comme un doublet en RMN ^{31}P couplée proton (J_{PH} = 54.0 Hz) (Schéma 8). Ces spectres révèlent que ce nouveau complexe et le complexe de départ (**P1** et **P1'** ou **P2**) sont présents en proportion avoisinant 3:1.

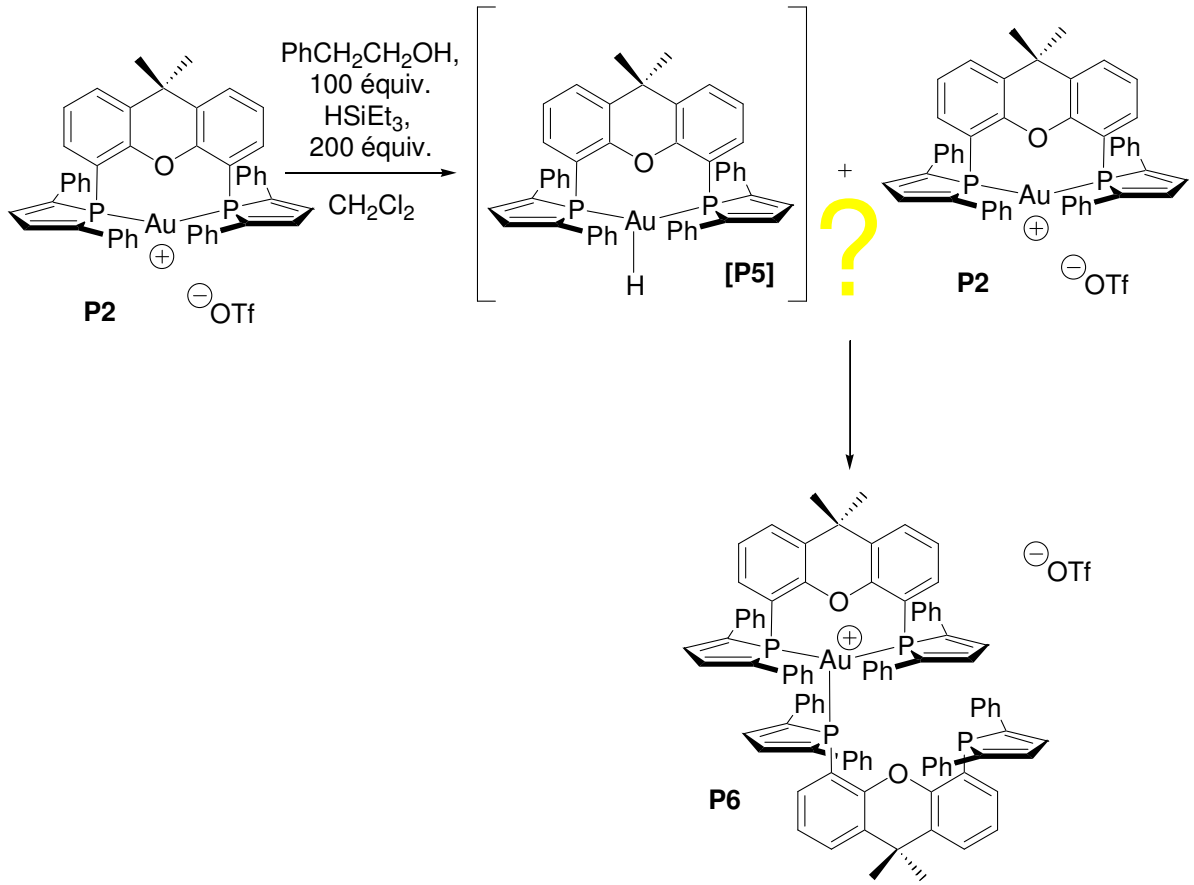


Schéma 8 : Ajout d'un excès de silane sur le complexe cationique d'or[Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2**.

Après quelques heures, la solution est toujours noire et l'intensité des signaux a largement diminué en faveur d'un nouveau complexe stable **P6** caractérisé par un signal de type A_2MX (δ -11 (s, 1P), 16.2 (d, $^2J_{PP}$ = 182 Hz, 2P), 39.7 (d, $^2J_{PP}$ = 182 Hz), 41.4 (d, $^2J_{PP}$ = 182 Hz)). Après 10 h, seul ce dernier complexe est présent en solution. Une diffusion d'hexanes dans une solution de dichlorométhane du mélange brut noir de cette manipulation fait apparaître des cristaux jaunes vifs qui ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 4).

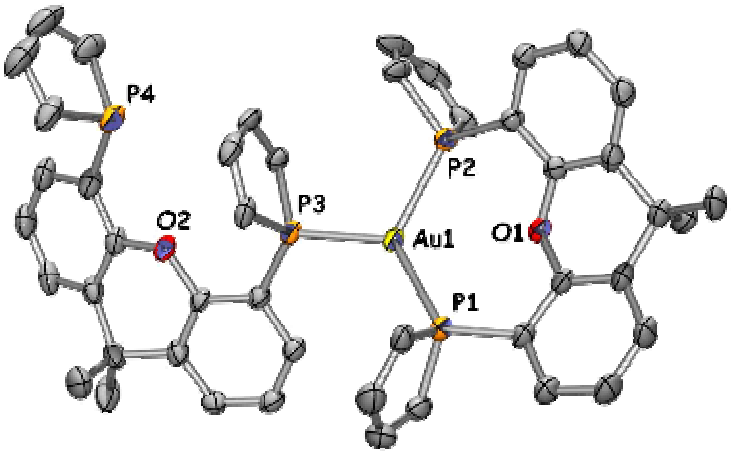


Figure 4 : Structure RX du cation du complexe [Au(DPP-Xantphos)$_2$][OTf] **P6**. Les groupes phényles des phospholes ont été omis par souci de clarté. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Au(1)-P(1), 2.372(1) ; Au(1)-P(3), 2.375(1) ; Au(1)-P(2), 2.423(1) ; P(1)-Au(1)-P(3), 125.8(1), P(1)-Au(1)-P(2), 120.6(1), P(3)-Au(1)-P(2), 112.7(1).

La structure de **P6** obtenue est en parfait accord avec le signal RMN ^{31}P obtenu. Cependant, la couleur noire permanente ne peut être attribué à cette espèce caractérisée par des cristaux jaunes, mais probablement à des nanoparticules issues de la réduction engendrée par le silane. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

Tous nos efforts se sont alors tournés vers l'isolement de l'espèce caractérisée par le doublet δ = 23.8 ppm (J_{PH} = 54.0 Hz) en RMN ^{31}P, et susceptible d'être le premier hydrure d'or ! Des expériences non plus catalytiques mais stoechiométriques ont été conduites avec le complexe [Au(DPP-Xantphos)] [OTf] **P2** et le silane HSiMe$_2$Ph semblant nettement plus réactif que les autres (Schéma 9).

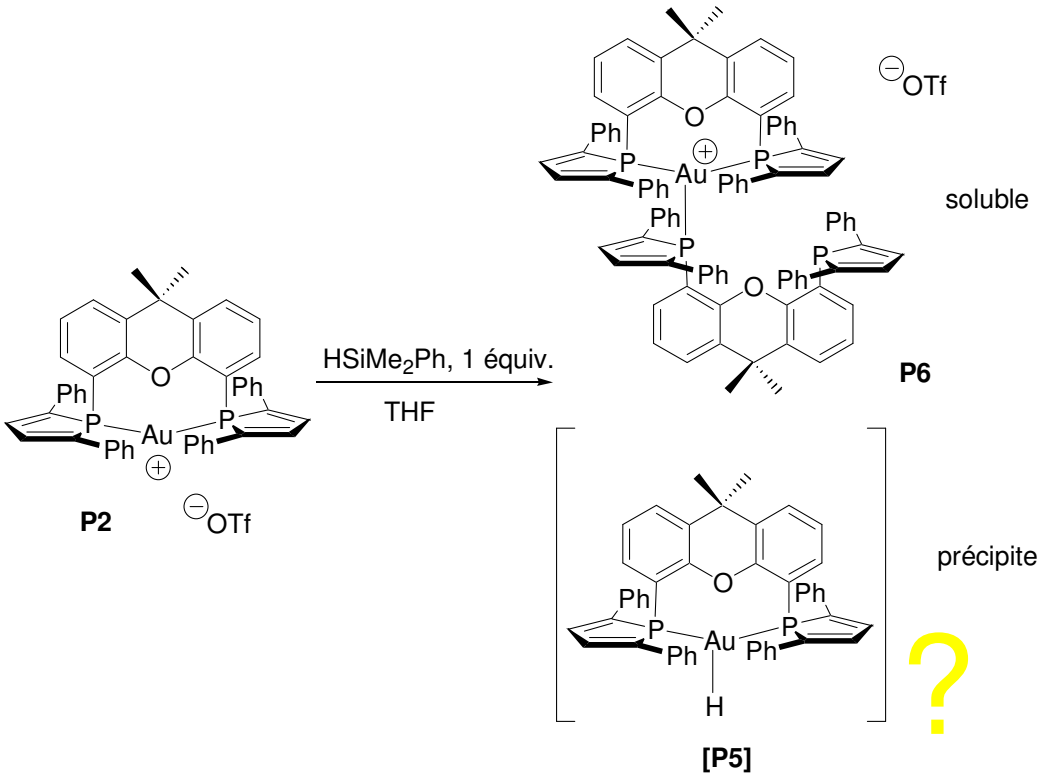


Schéma 9 : Ajout d'un équivalent de silane sur le complexe cationique d'or [Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2**.

Nous nous sommes aperçus que lorsque l'expérience est conduite dans le THF, seul le complexe **P6** est présent dans la solution également devenue noire avec 1 seul équivalent de silane, alors qu'une poudre jaune précipite. Isolée après centrifugation, celle-ci révèle dans le dichlorométhane un signal RMN ^{31}P unique correspondant à **[P5]**. Le solide ainsi obtenu a pu être lavé dans un mélange dichlorométhane / THF 1:5. Au troisième lavage, le surnageant de THF n'est déjà plus noir, traduisant l'absence des nanoparticules inévitablement formées au moment de l'ajout du silane. Une diffusion d'hexanes dans une solution du complexe **P5** dans le dichlorométhane a permis de générer des cristaux jaune marrons qui ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 5).

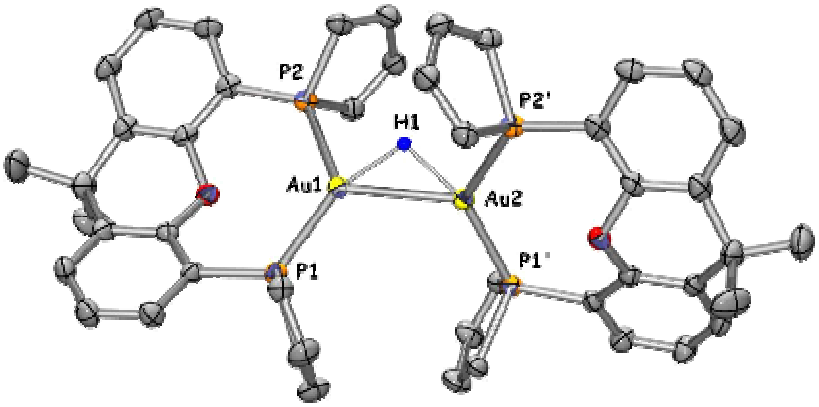


Figure 5 : Structure RX du cation du complexe [Au$_2$H(DPP-Xantphos)$_2$][OTf] **P5**. Les groupes phényles des phospholes ont été omis par souci de clarté. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Au(1)-P(1), 2.31(1) ; Au(1)-P(2), 2.45(1) ; Au(1)-Au(2), 2.75(1) ; Au(1)-H(1), 1.70(3) ; Au(2)-H(1), 1.70(3) ; P(1)-Au(1)-P(2), 124.8(1) ; P(1)-Au(1)-Au(2), 117.1(1) ; P(2)-Au(1)-Au(2), 117.24(2) ; P(1)-Au(1)-H(1), 144.9(8) ; P(2)-Au(1)-H(1), 89(1) ; Au(2)-Au(1)-H(1), 36(1).

P5 s'est en réalité avéré être un complexe contenant 2 atomes d'or, 2 ligands et 1 atome d'hydrogène. Ce complexe peut être considéré comme un complexe d'hydrure d'or stabilisé par la formation d'un adduit avec le complexe [Au(DPP-Xantphos)][OTf] (Schéma 10).

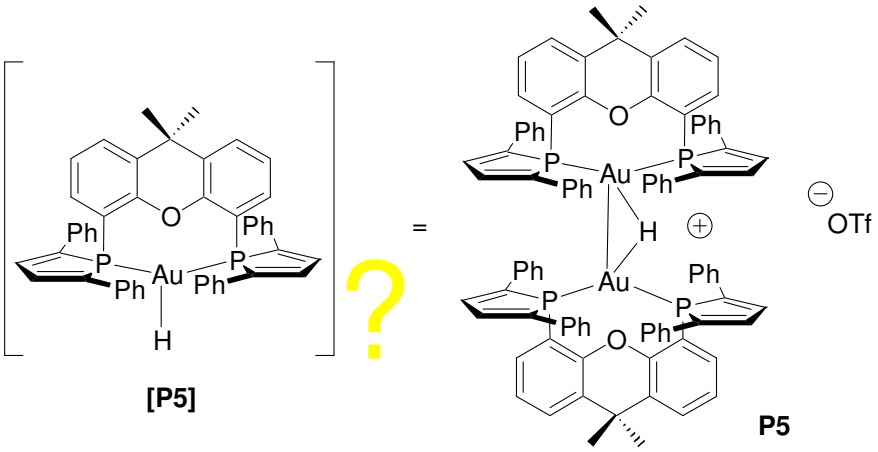


Schéma 10 : Complexe **P5**.

Bien que la présence de l'hydrogène H1 soit nettement confirmée par le signal RMN ^{31}P doublet précédemment obtenu et le couplage J_{PH} mesuré, le spectre RMN ^{1}H ne révèle pas de proton à caractère hydrure. Ce spectre a néanmoins été étudié en détail. La partie des champs forts ne révèle que la présence des groupements méthyles du xanthène. La zone aromatique apparaît très différente de celle du complexe [Au(DPP-Xantphos)][OTf] **P2**, avec par exemple le signal des protons H_β des phospholes déplacé de 1.3 ppm vers les champs forts, et couplant différemment au phosphore. La seule anomalie de ce spectre est l'absence

du signal correspondant à H1. Ceci peut peut-être se justifier par la libre rotation des deux fragments autour de l'axe Au-Au entraînant l'affaissement du signal de couplage du proton concerné.

Conservé dans le CD_2Cl_2, le complexe **P5** se décompose donc comme préalablement en complexe **P6**, mais de manière bien plus lente (**P5** / **P6**, 3:1 après 12 h) probablement en raison de l'absence de silane. La solution noircit cependant au fil des heures, et un nouveau singulet apparaît dans le spectre ^1H à δ = 4.65 ppm, signal caractéristique de H_2 dans CD_2Cl_2. Des bulles sont en effet visibles au sein du tube RMN. Il apparaît donc que les molécules de complexe **P5** se décomposent également en nanoparticules en libérant du dihydrogène. Ceci traduit une liaison Au-H faible, ce qui laisse prévoir une réactivité tout à fait singulière pour le complexe **P5**.

Le projet va bien entendu être poursuivi afin d'étudier la réactivité du complexe **P5** mais également de tenter d'isoler l'hydrure d'or monomérique par réaction entre le complexe **P5** et un équivalent de réducteur. De nombreuses expériences doivent également être menées afin de caractériser complètement l'hydrure d'or, à l'aide par exemple de silane deutéré $DSiMe_2Ph$, ou encore par enregistrement de spectre RMN ^1H et RMN 2D ^{31}P / ^1H à basse température afin de bloquer la rotation des 2 fragments métalliques.

De nombreux complexes de type M-H-Au ont été caractérisés dans la littérature, M pouvant être un atome de ruthénium,[12-20] d'iridium,[15, 21-25] de rhodium,[22, 26-28] de rhénium,[29, 30] de platine,[31-35] de chrome,[36, 37] d'osmium,[17] de niobium,[38] de manganèse,[39] ou encore de molybdène.[40] Le complexe **P5** est cependant à notre connaissance l'unique exemple de complexe Au-H-Au caractérisant la stabilisation d'un complexe Au-H par adduit avec un complexe Au^+. Les multiples exemples de la littérature sont en effet synthétisés par réaction du complexe Au^+ sur l'hydrure M-H. La formation du complexe **P5** est donc très caractéristique du DPP-Xantphos, aucune expérience conduite avec le Xantphos n'ayant permis la détection d'un complexe hydrure. Il sera important de déterminer, à l'aide de calculs DFT et / ou d'études orbitalaires les raisons de la stabilité de **P5** et le lien avec les effets géométriques ou électroniques du DPP-Xantphos.

La décomposition lente du complexe **P5** en complexe **P6** et en nanoparticules avec libération de H_2 soulève également le problème du mécanisme de cette évolution. Maintenue sous pression de H_2, le complexe **P5** serait-t-il stable en solution ? Inversement, les nanoparticules formées sont t-elles capables d'activer H_2 ? De nombreuses expériences devront être menées au laboratoire pour tenter de répondre à ces problèmes fondamentaux.

II. LES NANOPARTICULES D'OR

La chimie des nanoparticules métalliques est en plein essor. Elle trouve des applications dans les domaines variés de l'optique, l'électronique, la biologie, la chimie des capteurs…Parmi tous les défis qu'elle se propose de relever, une application semble particulièrement stimulante : la possibilité de fonctionnaliser des particules magnétiques pour la reconnaissance de tumeurs cancéreuses, puis d'appliquer un champ magnétique pour chauffer les particules et détruire ainsi les cellules malignes. Les propriétés originales des nanoparticules proviennent de la taille particulière de ces objets. On appelle nanoparticules ou colloïdes des objets dont la taille varie en de 1 à quelques centaines de nanomètres. Le matériau ne peut alors plus être considéré comme un métal disposant de bandes de valence et de conduction continues. Il n'a pas non plus les caractéristiques d'une grosse molécule dont les niveaux d'énergie sont discrets. Parmi les nanoparticules métalliques étudiées, l'or est sans doute le substrat sur lequel se concentre le plus grand nombre de publications. En effet les nanoparticules d'or présentent l'avantage d'être faciles à synthétiser, d'être peu oxydables et également de posséder un pic plasmon intense (bande d'absorption caractéristique dans le visible).

Les synthèses publiées procèdent toutes suivant le même schéma général : un précurseur d'or, au degré d'oxydation III le plus souvent, tel que $HAuCl_4$, est placé en milieu aqueux ou biphasique en présence d'un réducteur ($NaBH_4$ par exemple[41, 42]) et d'un agent qui servira à stabiliser les particules (citrate, amine, phosphine, thiol…). La taille des nanoparticules est définie par les interactions entre les ligands d'une part et le métal d'autre part. En effet, les ligands offrent une protection cinétique et thermodynamique aux particules qui peuvent avoir naturellement tendance à grossir et à s'agglomérer entre elles pour redonner du métal massif. De ce fait, plus il y a de ligands en solution, plus les nanoparticules auront tendance à être petites. Le but de la synthèse étant l'obtention de nanoparticules monodisperses (de taille homogène), la quantité et les propriétés des agents réducteurs et stabilisants ainsi que la vitesse d'agitation, la concentration ou encore la rapidité d'addition du réducteur sont des paramètres souvent modulés.

La première synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des molécules phosphorées a été décrite par Schmidt et coll. en 1981.[43] Le précurseur d'or est ici $AuCl(PPh_3)$. Il est réduit en présence de diborane pour donner le cluster $Au_{55}Cl_6(PPh_3)_{12}$. Les particules obtenues sont très petites et relativement monodisperses (1,4nm±0,4) et cette synthèse a beaucoup été utilisée comme point de départ vers d'autres particules stabilisées par des ligands comme des thiols, introduits par simple échange.[44] Son inconvénient toutefois reste le manque de stabilité de ces particules. Hutchinson a amélioré la synthèse pour obtenir des nanoparticules de diamètre inférieur à 2 nm (Schéma 11).[45] Il est à souligner qu'à de si petites tailles les nanoparticules ne présentent pas de propriétés optiques dans le visible (pas de pic plasmon).

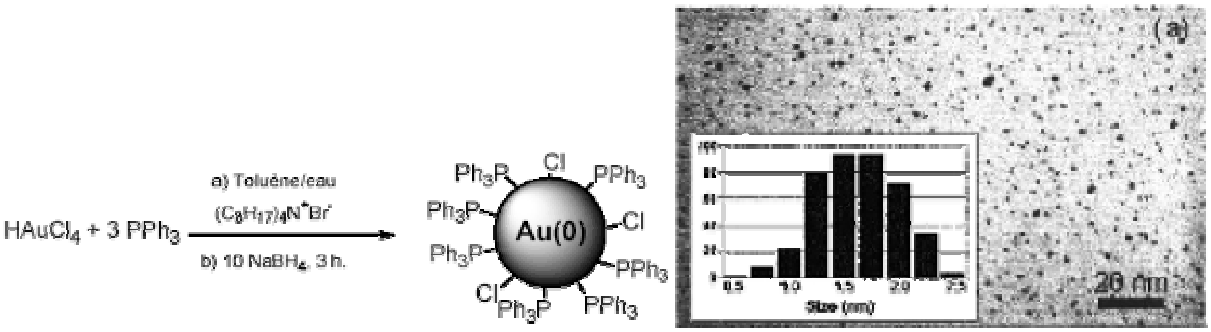


Schéma 11 : Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par PPh_3.

Loin d'être uniquement un produit secondaire à éliminer comme nous venons de le voir dans le paragraphe **I.**, les nanoparticules d'or stabilisées par le complexe DPP-Xantphos peuvent présenter de multiples intérêts. Le triphénylphosphole (TPP), de part sa grande capacité de fluorescence sous illumination, avait attiré l'attention du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) dont un projet consistait à synthétiser des nanoparticules d'or stabilisées par un ligand hautement fluorescent,[46] afin d'envisager à terme des applications en imagerie médicale (travail de thèse encours d'Aline Ouzounian sous la direction d'Edmond Amouyal au LSI). Malheureusement, la synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le TPP par réduction de précurseurs révéla ces dernières assez instables et susceptibles de s'agglomérer en quelques heures afin de former de l'or(0) (Schéma 12). L'échange du ligand entre la surface et la solution n'est donc pas ici un équilibre.

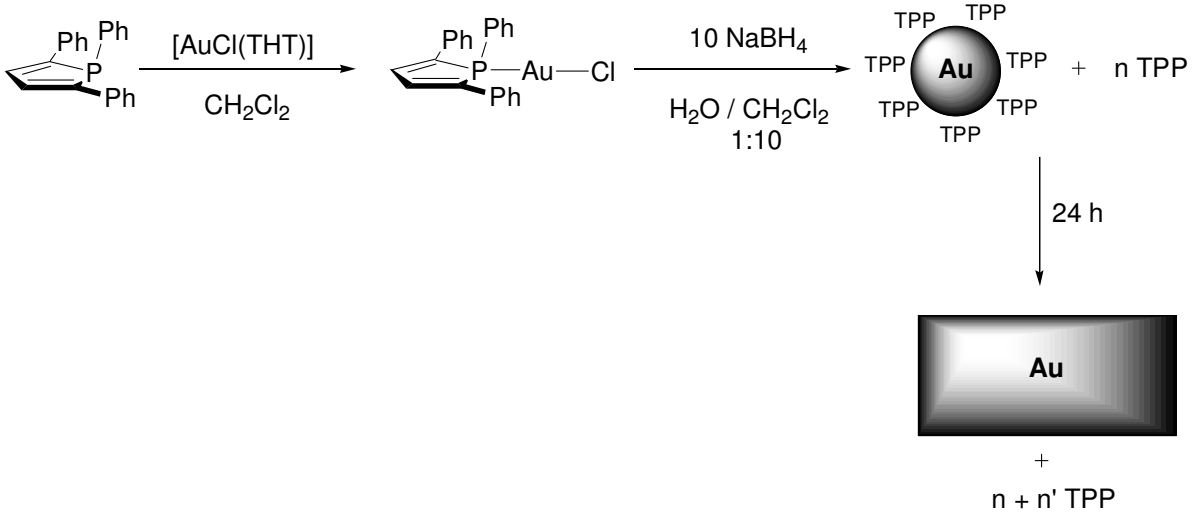


Schéma 12 : Synthèse et agglomération de nanoparticules d'or(TPP).

Nous avons alors pensé qu'un ligand bidente caractérisé par les mêmes fonctions DPP posséderait les mêmes caractéristiques de fluorescence et permettrait probablement de mieux stabiliser les nanoparticules. Le ligand DPP-Xantphos s'est en effet avéré très fluorescent, et les nanoparticules correspondantes très stables dans le temps. Synthétisées

selon ce mode opératoire les nanoparticules s'avérèrent de taille non homogène et relativement peu sphériques. Plusieurs expériences ont donc été conduites avec différents réducteurs et différents solvants. L'emploi d'un unique équivalent de $NaBEt_3H$ est apparu être la technique de synthèse formant les nanoparticules les plus homogènes en taille (Schéma 13, Figure 6).

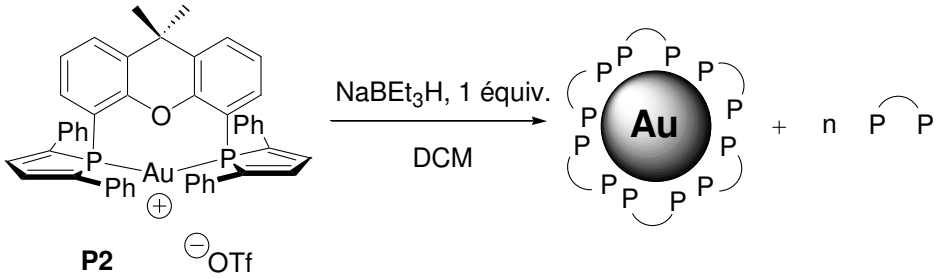


Schéma 13 : Synthèse de nanoparticules d'or(DPP-Xantphos).

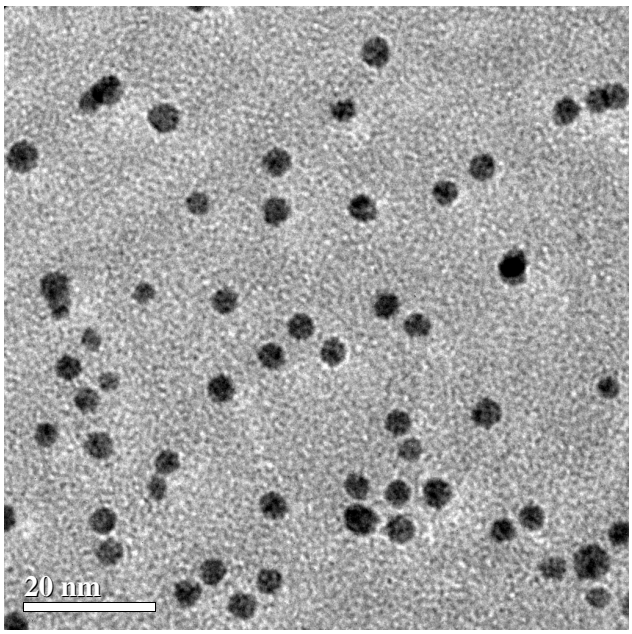


Figure 6 : Image par microscopie électronique par transmission (TEM) de nanoparticules d'or(DPP-Xantphos).

Afin d'évaluer les propriétés de fluorescence des nanoparticules d'or(DPP-Xantphos), il était primordial d'ôter toute trace de ligand libre dont la fluorescence très élevée empêchait l'exploitation des spectres d'absorption / émission. Plusieurs techniques chimiques ont été employées (précipitation des nanoparticules dans un solvant, chauffage, lavage etc…) jusqu'à disparition du signal RMN ^{31}P correspondant au ligand libre, mais les spectres d'absorption et d'émission se révélèrent semblables à ceux du ligand DPP-Xantphos libre, ce dernier fluorescant encore suffisamment pour rendre impossible la détection des bandes caractéristiques des nanoparticules. Une bande plasmon (λ = 536 nm), et les images TEM attestent toutefois de leur présence.

Une centrifugation dans le THF a toutefois permis de séparer le ligand libre. Ce dernier, bien qu'assez faiblement soluble dans le THF, l'est bien plus que les nanoparticules qui précipitent. Celles-ci peuvent être re-solubilisées dans le dichlorométhane. Une dernière centrifugation permet alors de séparer les sels de triflate de sodium insolubles dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption et d'émission sont présentés sur le Schéma 14.[47] Notons tout d'abord qu'il y a « quenching » partiel de l'émission du ligand à la surface de l'or. Afin de faciliter la lisibilité du Schéma 14, les intensités d'émission du ligand ont été divisées par 20, et celles d'absorption par 2.

Il apparaît sur le spectre d'absorption une bande à λ = 397 nm. Le déplacement de la bande de 371 à 397 nm caractérise l'interaction de ce dernier avec les nanoparticules. De la même manière, le spectre d'émission enregistré pour l'échantillon est caractérisé par une bande à 520 nm, ce qui représente un déplacement vers le rouge de 54 nm par rapport au maximum d'émission du ligand seul qui émet à 466 nm.

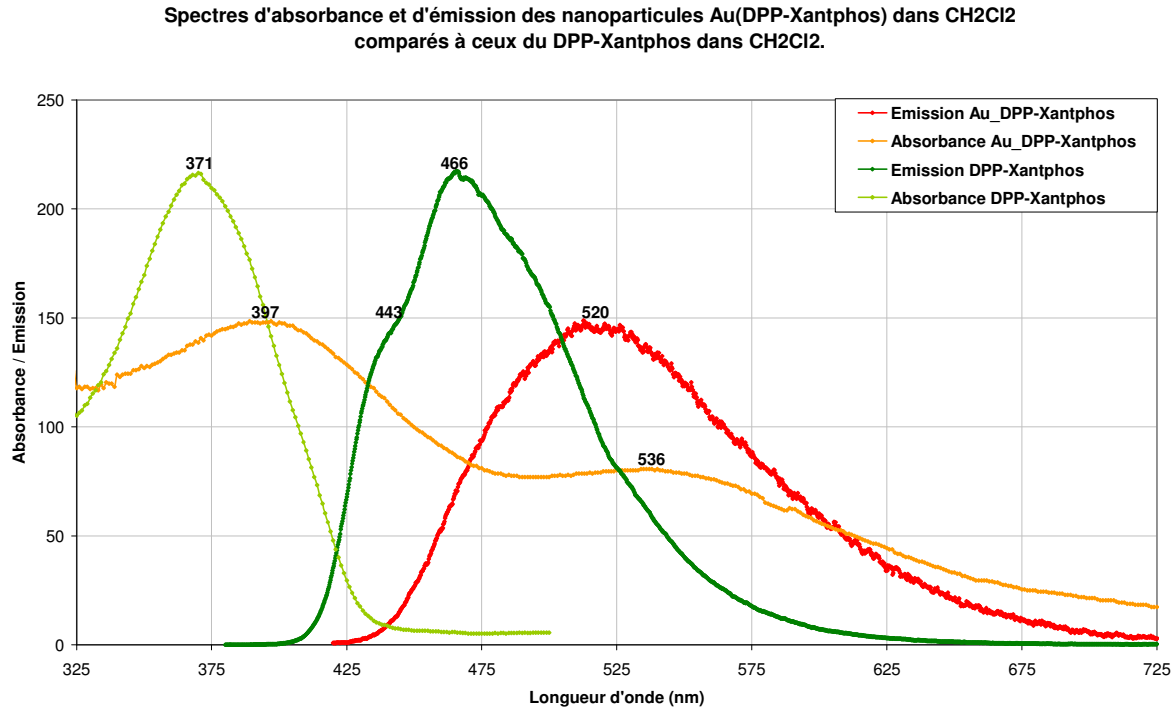


Schéma 14 : Spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules d'or(DPP-Xantphos) et du ligand DPP-Xantphos seul.

Ce travail initiateur est toutefois prometteur. Notons en effet que très peu d'équipes étudient des nanoparticules d'or débarrassées de toute présence de ligand libre et de surfactant. De plus, peu de travaux ont été rapportés concernant la stabilité des nanoparticules dans le temps. Les nanoparticules d'Au(DPP-Xantphos) semblant à la fois très stables (pas d'agglomération après plusieurs semaines dans le dichlorométhane) et « pures », les travaux doivent être poursuivis afin de déterminer les propriétés optiques

particulières de ces nanoparticules en calculant par exemple leur rendement quantique d'émission (nombre de photons émis / nombre de photons absorbés), mais également d'améliorer leur protocole de synthèse en explorant par exemple de nombreux réducteurs et de nombreux solvants.

III. LES COMPLEXES DU DPP-XANTPHOS EN CATALYSE

Plusieurs complexes du DPP-Xantphos ont été synthétisés mais n'ont pas pu être pleinement étudiés. Le complexe dicationique [Pt(DPP-Xantphos)(H_2O)$_2$][OTf]$_2$ **P7** a par exemple été formé par réaction entre [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] et deux équivalents de triflate d'argent dans le dichlorométhane. La cristallisation du complexe ainsi formé à l'air libre a permis l'obtention de cristaux où deux molécules d'eau sont coordinées au métal, ce qui montre sa très grande électrophilie. La structure cristallographique de **P7** est présentée Figure 7.

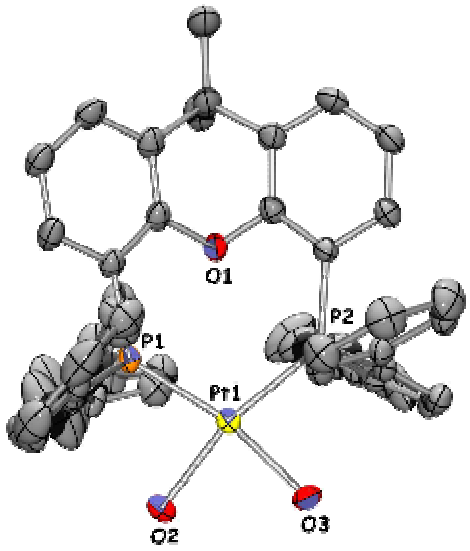


Figure 7 : Structure RX du cation du complexe [Pt(DPP-Xantphos)(H_2O)$_2$][OTf]$_2$ **P7**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-O(2), 2.087(3) ; Pt(1)-O(3), 2.090(3) ; Pt(1)-P(1), 2.272(1) ; Pt(1)-P(2), 2.273(1) ; O(2)-Pt(1)-O(3), 86.6(1) ; P(1)-Pt(1)-P(2), 112.9(1).

Considérant l'éventuelle labilité des molécules d'eau, le complexe **P7** est susceptible d'être un acide de Lewis extrêmement actif et peut ainsi être envisagé comme catalyseur dans de nombreuses réactions comme l'attaque nucléophile des époxydes ou des aldéhydes par les dérivés organostannanes.

L'utilisation de ce complexe pour des réactions catalytiques dans l'eau peut également être envisagée, la coordination des molécules d'eau initiant probablement une certaine solubilité.

Bercaw a également décrit très récemment l'activation de liaison C-H par un complexe de type $[ML_2(H_2O)_2]^{2+}$ (M = Pd, Pt).[48]

La réaction entre DPP-Xantphos et le complexe de nickel(0) $[Ni(COD)_2]$ a été expérimentée dans le toluène (Schéma 15). La solution devient instantanément rouge mettant en évidence la formation d'un nouveau complexe, confirmée par la disparition du signal RMN ^{31}P du ligand et l'apparition d'un singulet à 21.1 ppm.

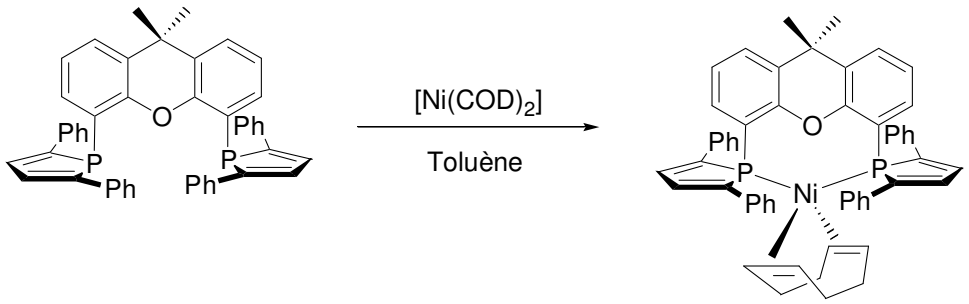


Schéma 15 : Formation supposée du complexe [Ni(COD)(DPP-Xantphos)] **P8**.

Disposant d'un complexe de nickel(0) avec un ligand COD labile et un angle de morsure probablement très grand étant donné que le nickel est plus « petit » que le palladium et le platine, il est envisageable de considérer diverses réaction catalytiques faisant intervenir comme intermédiaire des complexes d^{10}, comme l'hydrosylilation, l'hydrocyanation, ou encore l'allylation des amines par l'alcool allylique. L'intérêt économique de cette entreprise est grand étant donné la faiblesse du coût du nickel par rapport au palladium ou au platine. Plusieurs complexes de nickel(0) ont également été décrit pour l'activation du CO_2[49-51] pour laquelle il est envisageable que la contrainte de l'angle de morsure soit une propriété intéressante.

IV. SYNTHESE DE NOUVEAUX LIGANDS, NOUVEAUX COMPLEXES

Les perspectives apportées par le vaste champ d'application du DPP-Xantphos encouragent la synthèse de nouveaux ligands, pour par exemple accroître le caractère accepteur du ligand, ou le rendre asymétrique.

Nous pouvons par exemple penser à la synthèse de ligands de type phosphonites avec une induction de chiralité grâce à l'atropoisomérie des groupes phényles (Schéma 16).

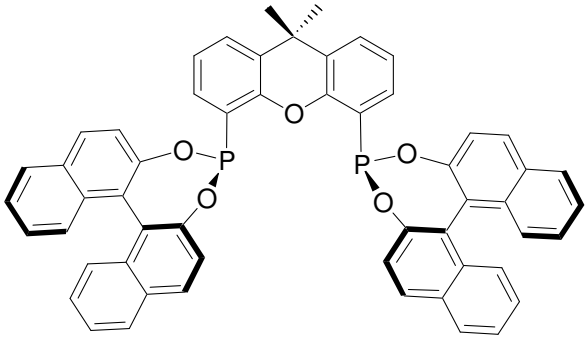


Schéma 16 : Synthèse d'un nouveau ligand bidente chiral accepteur.

De même, il est possible d'imaginer une version chirale pour le ligand DPP-azaTROP (Schéma 17).

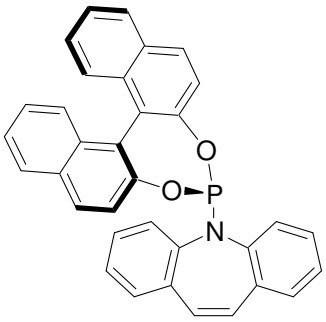


Schéma 17 : Synthèse d'un nouveau ligand bidente P / oléfine chiral accepteur.

L'incorporation de fonctionnalités hydrosolubles permettrait d'envisager la chimie dans l'eau. Il est facilement possible d'intégrer des groupements acides carboxyliques en position 2 et 5 du phosphole et des acides sulfoniques en position 2 et 7 du xanthène[52-54] pour accéder à des versions hydrosolubles de Phosphole-Xantphos (Schéma 18).

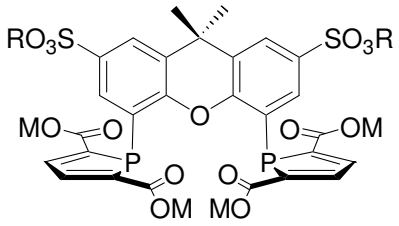


Schéma 18 : Version hydrosoluble de Phosphole-Xantphos.

V. BIBLIOGRAPHIE

[1] O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306.
[2] Z. Freixa, P. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1890.
[3] P. Dierkes, P. van Leeuwen, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1999**, 1519.
[4] D. J. Eisler, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6352.
[5] F. B. Xu, Q. S. Li, L. Z. Wu, X. B. Leng, Z. C. Li, X. S. Zeng, Y. L. Chow, Z. Z. Zhang, *Organometallics* **2003**, *22*, 633.
[6] A. Sterzik, E. Rys, S. Blaurock, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3007.
[7] P. A. Cooke, S. D. Perera, B. L. Shaw, M. ThorntonPett, J. D. Vessey, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1997**, 435.
[8] M. Viotte, B. Gautheron, M. M. Kubicki, Y. Mugnier, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3465.
[9] O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1992**, 1601.
[10] M. Barrow, H. B. Burgi, D. K. Johnson, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2356.
[11] H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3001.
[12] J. A. K. Howard, I. D. Slater, F. G. A. Stone, *Polyhedron* **1984**, *3*, 567.
[13] L. W. Bateman, M. Green, J. A. K. Howard, K. A. Mead, R. M. Mills, I. D. Salter, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1982**, 773.
[14] D. D. Ellis, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. M. Malget, F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2981.
[15] B. D. Alexander, B. J. Johnson, S. M. Johnson, A. L. Casalnuovo, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4409.
[16] M. J. Freeman, A. G. Orpen, I. D. Salter, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1987**, 379.
[17] B. D. Alexander, M. P. Gomezsal, P. R. Gannon, C. A. Blaine, P. D. Boyle, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3301.
[18] A. Albinati, L. M. Venanzi, G. Z. Wang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3660.
[19] S. S. D. Brown, I. D. Salter, A. J. Dent, G. F. M. Kitchen, A. G. Orpen, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1989**, 1227.
[20] I. D. Salter, V. Sik, S. A. Williams, T. Adatia, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1996**, 643.
[21] A. Albinati, C. Anklin, P. Janser, H. Lehner, D. Matt, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1105.
[22] A. Albinati, F. Demartin, P. Janser, L. F. Rhodes, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2115.
[23] A. Albinati, S. Chaloupka, A. Currao, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. Nesper, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 903.
[24] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, A. Vacca, F. Vizza, A. Albinati, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3841.
[25] A. L. Casalnuovo, T. Laska, P. V. Nilsson, J. Olofson, L. H. Pignolet, W. Bos, J. J. Bour, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 182.
[26] J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, T. Sommerfeld, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1991**, 1664.
[27] C. Bianchini, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 84.
[28] J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1993**, 1083.

[29] J. A. Cabeza, V. Riera, R. Trivedi, F. Grepioni, *Organometallics* **2000**, *19*, 2043.
[30] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, M. G. Garavaglia, M. Panigati, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics* **2002**, *21*, 2705.
[31] A. Albinati, H. Lehner, L. M. Venanzi, M. Wolfer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3933.
[32] M. Crespo, J. Sales, X. Solans, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1989**, 1089.
[33] T. Kappen, P. P. J. Schlebos, J. J. Bour, W. P. Bosman, G. Beurskens, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2121.
[34] T. Kappen, P. P. J. Schlebos, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2133.
[35] L. I. Rubinstein, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6755.
[36] M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1982**, 813.
[37] M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1984**, 2497.
[38] A. Antinolo, J. K. Burdett, B. Chaudret, O. Eisenstein, M. Fajardo, F. Jalon, F. Lahoz, J. A. Lopez, A. Otero, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1990**, 17.
[39] R. Carreno, V. Riera, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin, *Organometallics* **1992**, *11*, 2923.
[40] M. Ferrer, R. Reina, O. Rossell, M. Seco, S. Alvarez, E. Ruiz, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1992**, *11*, 3753.
[41] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, 1655.
[42] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 801.
[43] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, W. A. Vandervelden, *Chem. Ber.-Recl.* **1981**, *114*, 3634.
[44] L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12384.
[45] W. W. Weare, S. M. Reed, M. G. Warner, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12890.
[46] M. Montalti, N. Zaccheroni, L. Prodi, N. O'Reilly, S. L. James, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2418.
[47] A. Ouzounian, Thèse du Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique **2006-2009**.
[48] T. J. Williams, A. J. M. Caffyn, N. Hazari, P. F. Oblad, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2418.
[49] M. Aoki, M. Kaneko, S. Izumi, K. Ukai, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2004**, 2568.
[50] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975.
[51] C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7826.
[52] M. S. Goedheijt, B. E. Hanson, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1650.
[53] M. S. Goedheijt, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, *134*, 243.
[54] L. Leclercq, F. Hapiot, S. Tilloy, K. Ramkisoensing, J. N. H. Reek, P. van Leeuwen, E. Monflier, *Organometallics* **2005**, *24*, 2070.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Partie I 251
I.1. Chapitre II 251
I.1.a. Synthèse du ligand DPP-AzaTROP **3** 251
I.1.b. Synthèse du complexe [$PdCl_2$(DPP-AzaTROP)] **4** 252
I.1.c. Synthèse du complexe [$Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2$(DPP-AzaTROP)$_2$] **5** 252
I.1.d. Synthèse du complexe [Rh(COD)(DPP-AzaTROP)][BF_4] **6** 253
I.1.e. Synthèse du complexe [Rh(DPP-AzaTROP)$_2$][BF_4] **7** 254
I.1.f. Catalyse d'hydroformylation 254
I.2. Chapitre III 255
I.2.a. Synthèse du 1-cyano-2,5-diphénylphosphole **9** 255
I.2.b. Synthèse du ligand DPP-Xantphos **10** 256
I.2.c. Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf] **11OTf** 257
I.2.d. Synthèse du complexe [Pd(DPP-Xantphos)]$_2$ **12** 258
I.2.e. Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(PPh_3)$_2$][OTf] **15OTf** 258
I.2.f. Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **16OTf** 259
I.2.g. Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **11 PF_6** 259
I.2.h. Catalyse d'amination de l'alcool allylique par l'aniline 260
I.2.i. Catalyse d'amination de l'alcool allylique par des éthers allylique 261
I.3. Chapitre IV 261
I.3.a. Synthèse du 1-cyano-3,4-diméthylphosphole **19** 261
I.3.b. Synthèse du ligand DMP-Xantphos **20** 262
I.3.c. Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(DMP-Xantphos)][OTf] **21OTf** 262
I.3.d. Synthèse du complexe [Pd_3Cl_2(DMP-Xantphos)$_2$] **22** 263
I.3.e. Synthèse du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] **23** 264
I.3.f. Synthèse du complexe [$NiBr_2$(Xantphos)] **26** 264
I.3.g. Synthèse du complexe [$NiBr_2$(DMP)$_2$] **28** 265
I.3.h. Catalyse de dimérisation de l'éthylène en but-1-ène 265
II. Partie II 266
II.1. Chapitre II 266
II.1.a. Synthèse du complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] **2** 266
II.1.b. Synthèse [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **3** 266
II.1.c. Synthèse du complexe [Pt($CH_2CH_2CH_2NHBn$-κ-C,N)(DPPE)][OTf] **4** 267
II.1.d. Synthèse du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** 268
II.1.e. Synthèse du complexe [Pt(DPP-Xantphos)]$_2$ **7** 269
II.1.f. Synthèse du complexe [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] **8** 269
II.2. Chapitre IV 270

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker 300 Advance opérant à 300 MHz pour le ^{1}H, 75.5 MHz pour le ^{13}C et 121.5 MHz ^{31}P. Les déplacements chimiques positifs vers les champs faibles sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au TMS (référence interne) pour le ^{1}H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 (référence externe) pour le ^{31}P. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres RMN : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), l (large), v (virtuel)…

Les réactions ont été effectuées, sauf mention particulière, sous atmosphère d'azote ou d'argon. Le tétrahydrofurane, l'éther, l'hexanes sont distillés sur sodium / benzophénone. Le toluène est obtenu anhydre par deux distillations successives sur sodium. Le dichlorométhane est obtenu anhydre après distillation sur P_2O_5, et la triéthylamine après distillation sur KOH. L'acétonitrile et le méthanol sont séchés par distillation sur CaH_2. Les filtrations sont effectuées avec de la célite séchée à l'étuve, et les colonnes chromatographiques avec un gel de silice de granulométrie 0.063-0.200 mm. Les réactifs sont commerciaux ou préparés selon les méthodes décrites dans les articles cités.

Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette.

Les réactifs phospholes de départs ont été préparés selon les modes opératoires décrits dans les publications mentionnées ci-dessous.

1,2,5-triphénylphosphole (TPP) : I. G. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking, A. N. Hughes *J. Chem. Soc.* **1965**, 2184-2193.

1,1'-bis(2,5-diphénylphosphole) : C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker *J. Organomet. Chem.* **1982,** *231*, 361-367.

1-phényl-3,4-dimethylphosphole (DMP) : A. Breque, F. Mathey, P. Savignac Synthesis-Stuttgart **1981**, 983-985.

Les précurseurs métalliques employés ont été synthétisés selon les modes opératoires décrits dans les publications mentionnées ci-dessous. Les autres sont commerciaux (Strem Chemicals).

[$PdCl_2$(COD)] : D. Drew, J. R. Doyle, dans *Inorganic Syntheses, Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, New York, **1990**, p. 348.

[$Pd(dba)_2$] : M. F. Rettig, P. M. Maitlis, F. A. Cotton, T. R. Webb dans *Inorganic Synthesis, Vol. 28* (Ed. : R. J. Angelici), John Wiley & Sons, New York, **1990**, p. 110.

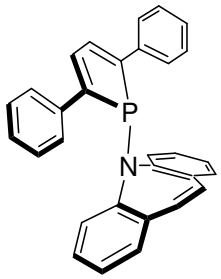
[$RhCl(COD)]_2$: G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, dans *Inorganic Syntheses, Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, Inc, New York, **1990**, p. 88.

[Rh(COD)$_2$][BF$_4$] : G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, dans *Inorganic Syntheses, Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, Inc, New York, **1990**, p. 96.
[Rh(C$_2$H$_4$)$_2$Cl]$_2$: R. Cramer, J. A. Mccleverty, J. Bray dans *Inorganic Syntheses, Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, New York, **1990**, p. 86.
[NiBr$_2$(dme)] : R. B. King, dans *Organometallic Syntheses Academic, Vol. 1*, New York, **1965**, p. 71.
[Ni(COD)$_2$] : D. Krysan, P. B. Mackenzie *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4229-4230.
[PtCl$_2$(COD)] : J. X. McDermott, J. F. White, J. F. Whitesides *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521.

I. PARTIE I

I.1. Chapitre II

I.1.a. Synthèse du ligand DPP-AzaTROP 3

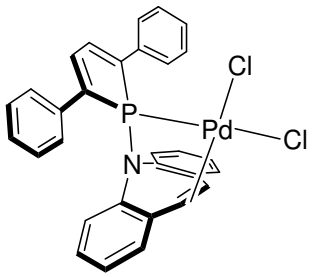


A une solution de bis-2,5-diphénylephosphole (600 mg, 1.275 mmol) dans le dichlorométhane (5 mL) fût ajouté Br$_2$ (66µL, 1.275 mmol) à -78°C. La solution devint rouge et fût agitée à température ambiante 30 min. La formation quantitative du bromo-phosphole fût vérifiée par RMN ^{31}P (35 ppm). Une solution de 10,11-dihydro-5H-dibenzo[b,f]azepine (495 mg, 2.551 mmol) et triéthylamine (711 µL, 5.102 mmol) dans le dichlorométhane (5 mL) fût ajoutée lentement sur la solution de bromo-phosphole à -78°C. La formation quantitative du DPP-azaTROP fût observée par RMN ^{31}P. Le mélange fût évaporé sous vide, lavé avec de l'acide chlorhydrique 0.1 mol/L, et le produit extrait avec du dichlorométhane (2 x 15 mL), séché sur MgSO$_4$, et le solvant fût évaporé pour donner un solide jaune. Ce dernier fût lavé avec du méthanol pour donner après filtration le solide DPP-azaTROP **3** (80 %).

Anal. Calculée pour C$_{30}$H$_{22}$NP : C, 84.29 ; H, 5.19. Trouvée : C, 84.15 ; H, 5.21.
^{1}H NMR (C$_6$D$_6$) : δ 6.04 (s, 2 H, C*H*=C*H*), 6.44 (d, $^3J_{HP}$ = 10.2 Hz, 2 H, H$_{\beta\text{-phosphole}}$), 6.75-6.89 (m, 4 H, H$_{phényle}$), 6.97-7.06 (m, 2 H, H$_{phényle}$), 7.14 (m, 2 H, H$_{phényle}$), 7.23 (m, 4 H, H$_{phényle}$), 7.33 (m, 2 H, H$_{phényle}$), 7.60 (d, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4 H, H$_{phényle}$) ; ^{13}C NMR (C$_6$D$_6$) : δ 126.0 (C$_{phényle}$), 127.2

($C_{phényle}$), 127.8 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, $C_{phényle}$), 128.4 ($C_{phényle}$), 128.9 ($C_{phényle}$), 129.0 ($C_{phényle}$), 129.1 ($C_{phényle}$), 131.1 (*C*H=*C*H), 131.6 (d, $^2J_{CP}$ = 13.4 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 135.8 (d, $^2J_{CP}$ = 1.6 Hz, C_{ipso}), 137.9 (d, $^1J_{CP}$ = 17.6 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 147.3 (d, J_{CP} = 8.8 Hz, $C_{phényle}$), 150.0 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, $C_{phényle}$) ; ^{31}P NMR (C_6D_6) : δ 62.9 (d, $^3J_{PH}$ = 10.2 Hz).

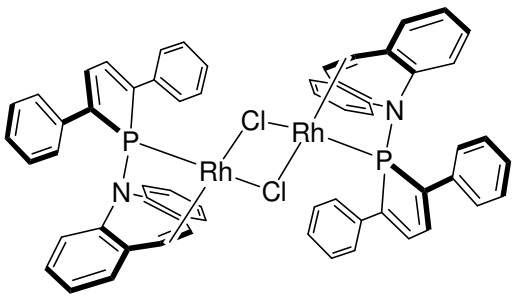
I.1.b. Synthèse du complexe [$PdCl_2$(DPP-AzaTROP)] 4



A une solution de [$PdCl_2$(COD)] (85 mg, 0.30 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL) est ajouté le ligand DPP-azaTROP **3** (128 mg, 0.30 mmol). La solution reste jaune mais la RMN ^{31}P indique la disparition complète du signal du ligand **3** et la formation d'un singulet à 135.3 ppm. Le solvant est évaporé et le solide résultant lavé à l'hexane (3 x 10 mL) pour éliminer le COD. Après séchage sous vide, le complexe **4** est obtenu sous la forme d'un solide jaune.

Anal. Calculée pour $C_{30}H_{22}Cl_2NPPd$: C, 84.29 ; H, 5.19. Trouvée : C, 84.15 ; H, 5.21.
^{1}H NMR (C_6D_6) : δ 6.88-6.93 (m, 4 H, $H_{phényle}$), 7.09 (d, $^3J_{HP}$ = 33.7 Hz, 2 H, $H_{\beta\text{-phosphole}}$), 7.10-7.15 (m, 8 H, $H_{phényle}$), 7.35 (s, 2 H, C*H*=C*H*), 7.46-7.54 (m, 6 H, $H_{phényle}$), 7.23 (m, 4 H, $H_{phényle}$), 7.33 (m, 2 H, $H_{phényle}$), 7.60 (d, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4 H, $H_{phényle}$) ; ^{13}C NMR (C_6D_6) : δ 102.9 (*C*H=*C*H), 127.7 ($C_{phényle}$), 127.8 ($C_{phényle}$), 128.4 ($C_{phényle}$), 129.1 ($C_{phényle}$), 129.5 ($C_{phényle}$), 130.4 ($C_{phényle}$), 132.0 ($C_{phényle}$), 132.9 (d, J_{CP} = 13.0 Hz, $C_{phényle}$), 134.7 (d, $^2J_{CP}$ = 6.8 Hz, C_{ipso}), 136.7 (d, $^2J_{CP}$ = 18.4 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 139.1 (d, $^1J_{CP}$ = 62.6 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 143.7 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, $C_{phényle}$) ; ^{31}P NMR (C_6D_6) : δ 135.3 (d, $^3J_{PH}$ = 33.7 Hz).

I.1.c. Synthèse du complexe [Rh_2(μ-Cl)$_2$(DPP-AzaTROP)$_2$] 5

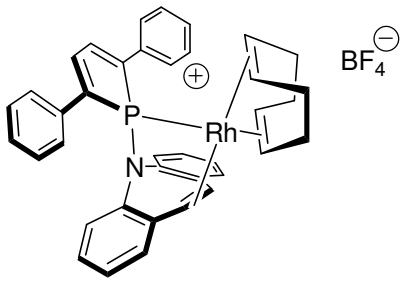


A une solution de [$Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$ (22.7 mg, 0.058 mmol) dans le dichlorométhane (2 mL) fût ajouté goutte à goutte à température ambiante une solution de **3** (50 mg, 0.117 mmol)

dans le dichlorométhane (3 mL). Le mélange fût agité et porté à reflux pendant 2 h, puis refroidi à 4°C. Le complexe **5** fût isolé par diffusion lente d'hexanes dans le mélange réactionnel. Après filtration, la poudre rouge-orange fût séchée sous vide (43 mg, 65%).

Anal. Calculée pour $C_{60}H_{44}Cl_2N_2P_2Rh_2$: C, 63.68 ; H, 3.92. Trouvée : C, 63.31 ; H, 3.91.
^{1}H NMR (CD_2Cl_2) : δ 4.89 (s, 4 H, *H*C=C*H*), 6.62-6.74 (m, 8 H, $H_{phényle}$), 6.79-6.85 (m, 4 H, $H_{phényle}$), 6.90 (d, 4 H, $^3J_{PH}$ = 26.7 Hz, $H_{β\text{-phosphole}}$), 7.13-7.32 (m, 16 H, $H_{phényle}$), 8.13 (d, 8 H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $H_{phényle}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 62.5 (d, $^1J_{CRh}$ = 15.1 Hz, H*C*=CH), 127.6 (d, J_{CRh} = 2.1 Hz, $C_{phényle}$), 128.1 ($C_{phényle}$), 128.4 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, $C_{phényle}$), 128.7 (d, J_{CRh} = 3.4 Hz, $C_{phényle}$), 129.1 ($C_{phényle}$), 129.5 ($C_{phényle}$), 129.7 (d, J_{CP} = 3.5 Hz, $C_{phényle}$), 134.1 (d, $^2J_{CP}$ = 16.8 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 135.8 (d, $^2J_{CP}$ = 13.3 Hz, C_{ipso}), 141.4 (d, $^1J_{CP}$ = 52.7 Hz, $C_{α\text{-phosphole}}$), 141.9 (d, J_{CP} = 8.9 Hz, $C_{phényle}$), 143.6 ($C_{phényle}$) ; ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) : δ 157.95 (dt, $^3J_{PH}$ = 26.7 Hz, $^1J_{PRh}$ = 196.8 Hz).

I.1.d. Synthèse du complexe [Rh(COD)(DPP-AzaTROP)][BF_4] 6

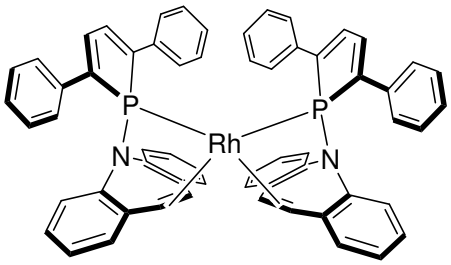


Une solution de DPP-azaTROP **3** (50 mg, 0.117 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL) fût ajoutée goutte à goutte et à 0°C à une solution de [Rh(COD)$_2$][BF_4] (47.5 mg, 0.117 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL). Après 20 minutes, le solvant fût évaporé sous vide, de l'hexane (20 mL) fût ajouté, et le mélange fût agité 1 h. Le solide orange-brun résultant fût filtré, lavé avec de l'hexane et séché (82 mg, 97%).

Anal. Calculée pour $C_{38}H_{34}BF_4NPRh$: C, 62.92 ; H, 4.72. Trouvée : C, 63.02 ; H, 4.78.
^{1}H NMR (CD_2Cl_2) : δ 2.26-2.74 (m, 8 H, C*H*$_2$ du COD), 4.74-4.77 (m, 2 H, C*H* du COD), 5.92-5.96 (m, 2 H, C*H* du COD), 6.94 (d, $^2J_{HRh}$ = 1.1 Hz, 2 H, C*H*=C*H*), 7.00 (d, $^3J_{PH}$ = 26.7 Hz, 2 H, $H_{β\text{-phosphole}}$), 7.06-7.16 (m, 8 H, $H_{phényle}$), 7.37-7.40 (m, 4 H, $H_{phényle}$), 7.57 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, $H_{phényle}$), 7.76-7.83 (m, 4 H, $H_{phényle}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 28.0 (*C*H$_2$ du COD), 29.3 (*C*H$_2$ du COD), 29.7 (*C*H$_2$ du COD), 31.4 (*C*H$_2$ du COD), 96.5 (d, $^1J_{CRh}$ = 9.7 Hz, *C*H$_{cis\text{P}}$ du COD), 100.1 (d, $^1J_{CRh}$ = 6.0 Hz, *C*H=CH), 116.1 (dd, $^1J_{CRh}$ = 9.7 Hz, $^1J_{CP}$ = 4.5 Hz, *C*H$_{trans\text{P}}$ du COD), 127.6 (d, J_{CP} = 5.2 Hz, $C_{phényle}$), 128.5 ($C_{phényle}$), 129.2 ($C_{phényle}$), 129.3 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, $C_{phényle}$), 129.7 ($C_{phényle}$), 130.6 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, $C_{phényle}$), 131.4 ($C_{phényle}$), 133.4 (d, J_{CP} = 13 Hz, $C_{phényle}$), 135.5 (d, $^2J_{CP}$ = 16.2 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 138.7 (dd, $^2J_{CP}$ = 7.2 Hz, $^3J_{CRh}$ = 1.2 Hz, C_{ipso}), 141.5 (dd, $^1J_{CP}$ = 49.3 Hz,

$^{2}J_{CRh}$ = 1.8 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 142.3 (dd, J_{CP} = 3.2 Hz, J_{CRh} = 1.4 Hz, $C_{phényle}$) ; ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) : δ 141.3 (dt, $^{3}J_{PH}$ = 26.7 Hz, $^{1}J_{PRh}$ = 149.4 Hz).

I.1.e. Synthèse du complexe [Rh(DPP-AzaTROP)$_2$][BF$_4$] 7



Une solution de DPP-azaTROP **3** (100 mg, 0.234 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL) fût ajoutée à température ambiante à une solution de [Rh(COD)$_2$][BF$_4$] (47.5 mg, 0.117 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL). Après 20 minutes, le solvant fût évaporé sous vide, de l'hexane (20 mL) fût ajouté, et le mélange fût agité 1 h. Le solide rouge-orange résultant fût filtré, lavé avec de l'hexane et séché (117 mg, 96 %).

Anal. Calculée pour $C_{60}H_{44}BF_4N_2P_2Rh$: C, 68.98 ; H, 4.25. Trouvée : C, 69.06 ; H, 4.30.
^{1}H NMR (CD_2Cl_2) : δ 6.89 (d, $^{2}J_{HRh}$ = 1.1 Hz, 4 H, C*H*=C*H*), 6.95 (d, $^{3}J_{PH}$ = 25.4 Hz, 4 H, $H_{\beta\text{-phosphole}}$), 7.00-7.12 (m, 16 H, $H_{phényle}$), 7.35-7.40 (m, 8 H, $H_{phényle}$), 7.51 (d, J = 6.9 Hz, 4 H, $H_{phényle}$), 7.66-7.78 (m, 8 H, $H_{phényle}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 100.1 (d, $^{1}J_{CRh}$ = 8 Hz, *C*H=CH), 127.6 (d, J_{CP} = 7.3 Hz, $C_{phényle}$), 124.5 ($C_{phényle}$), 128.7 ($C_{phényle}$), 129.1 ($C_{phényle}$), 129.7 ($C_{phényle}$), 131.1 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, $C_{phényle}$), 131.7 ($C_{phényle}$), 132.9 (d, J_{CP} = 11.8 Hz, $C_{phényle}$), 134.3 (d, $^{2}J_{CP}$ = 14.1 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 138.7 (d, $^{2}J_{CP}$ = 6.8 Hz, C_{ipso}), 141.0 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 45.8 Hz, $^{2}J_{CRh}$ = 2.0 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 142.3 (dd, J_{CP} = 3.7 Hz, J_{CRh} = 1.1 Hz, $C_{phényle}$) ; ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) : δ 138.9 (dt, $^{3}J_{PH}$ = 24.2 Hz, $^{1}J_{PRh}$ = 165.2 Hz).

I.1.f. Catalyse d'hydroformylation

Les hydroformylations ont été réalisées dans un autoclave équipé d'un agitateur magnétique et chauffé dans un bain d'huile. L'hydrogène et le monoxyde de carbone ont été acheté chez Air Liquide.

Les rendements GC sont déterminés sur un appareil Varian Star 3400 équipé d'une colonne CHROMPACK (type de colonne: WCOT FUSED SILICA, phase stationnaire: CP-SIL 5 CB).

Mode opératoire pour l'hydroformylation du styrène et du oct-1-ène:

A une solution de styrène (95 μL, 0.826 mmol) ou de oct-1-ène (130 μL, 0.826 mmol) dans le toluène fut ajoutée le catalyseur [Rh(COD)(DPP-AzaTROP)][BF$_4$] **6** (3 mg pour 0.5 mol %; 6 mg pour 1 mol %) sous azote. Après dissolution complète du complexe, la solution

fut transférée dans un autoclave, chargé ensuite en CO (10 bars) puis en H_2 (10 bars). Après le temps indiqué dans les tableaux de résultats correspondants (Tableaux 3 et 4, **IV.1.** et **IV.2.**), l'autoclave est ramené à température ambiante, dépressurisé, et le mélange réactionnel analysé par Chromatographie Gazeuse avec standard interne et facteurs de correction.

Mode opératoire pour l'hydroformylation du cyclohexène et du cyclooctène:

A une solution de cyclohexène (840 µL, 8.29 mmol), de cyclooctène (1080 µL, 8.29 mmol) ou de 2,3-diméthylbut-2-ène (980 µL, 8.29 mmol) dans le toluène fut ajoutée le catalyseur [Rh(COD)(DPP-AzaTROP)][BF_4] **6** (1.5 mg pour 0.025 mol %; 6 mg pour 0.1 mol %) ou le catalyseur [$Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2$(DPP-AzaTROP)$_2$] **5** (4.7 mg pour 0.1 mol % en rhodium) sous azote. Après dissolution complète du complexe, la solution fut transférée dans un autoclave, chargé ensuite en CO (10 bars) puis en H_2 (10 bars). Après le temps indiqué dans le tableau de résultats correspondant (Tableaux 5, **IV.3.**), l'autoclave est ramené à température ambiante, dépressurisé, et le mélange réactionnel analysé par Chromatographie Gazeuse avec standard interne et facteurs de correction.

Produits formés et caractérisés par RMN ^{1}H et ^{13}C :

1-Nonanal

E. Petricci, A. Mann, A. Schoenfelder, A. Rota, M. Taddei, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3725.

2-Phénylpropanal

E. Petricci, A. Mann, A. Schoenfelder, A. Rota, M. Taddei, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3725.

Cyclohéxanaldéhyde

G. A. DiLabio, K. U. Ingold, M. D. Roydhouse, J. C. Walton, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4319.

Cyclooctanaldéhyde

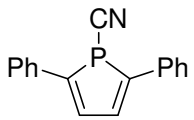
H. Kawamoto, H. Nakashima, T. Kato, S. Arai, K. Kamata, Y. Iwasawa, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 981.

3,4-diméthylpentanal

G. Consiglio, F. Morandini, M. Scalone, P. Pino, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 193.

I.2. Chapitre III

I.2.a. Synthèse du 1-cyano-2,5-diphénylphosphole 9

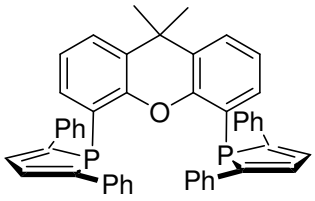


A une solution de 1,2,5-triphénylphosphole (5.0 g, 16 mmol) dans le tétrahydrofurane (100 mL) à 0°C fût ajouté un bout de fil de lithium (0.25 g, 65 mmol). Le mélange fût agité 2 h

à 0°C, $AlCl_3$ (0.35 g, 2.65 mmol) fût ajouté et la solution fût encore agitée 1 h. Celle-ci fût alors canulée sur une solution de BrCN (3.4 g, 32 mmol) dans le tétrahydrofurane (50 mL) à -78°C. Le mélange fût alors remonté lentement jusqu'à température ambiante, le solvant fût évaporé et remplacé par du dichlorométhane. La solution obtenue fût filtrée sur Silicagel, concentrée, et le résidu obtenu fût trituré dans de l'éther. Le solide jaune obtenu fût séché sous vide (2.1 g – 2.4 g, 70 %).

Anal. Calculée pour $C_{17}H_{12}NP$: C, 78.15 ; H, 4.63. Trouvée : C, 78.00 ; H, 4.73.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$) : δ -49.0 (s) ; ^1H NMR ($CDCl_3$) : δ 7.18-7.32 (m, 8H, $H_{aromatique}$ et $H_{\beta\text{-phosphole}}$), 7.47 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 4H, $H_{ortho\text{-phényle}}$) ; ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : δ 116.5 (d, $^2J_{CP}$ = 74.4 Hz, C_{CN}), 126.5 (d, $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz, $C_{ortho\text{-phényle}}$), 128.5 ($C_{para\text{-phényle}}$), 129 ($C_{meta\text{-phényle}}$), 133.5 (d, $^2J_{CP}$ = 16.8 Hz, $C_{ipso\text{-phényle}}$), 136.5 (d, $^2J_{CP}$ = 16.8 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 142.5 ($C_{\alpha\text{-phosphole}}$).

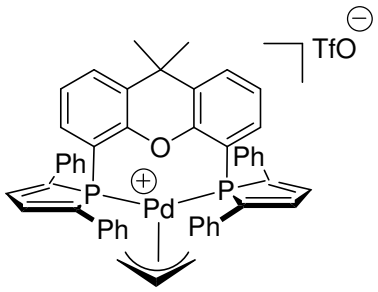
I.2.b. Synthèse du ligand DPP-Xantphos 10



A une solution de 9,9'-dimethylxanthene (1.0 g, 4.8 mmol), TMEDA (2.1 mL, 14 mmol), dans Et_2O (45 mL) à -78°C fût ajoutée une solution de *sec*-butyllithium dans le cyclohexane (1.4 mol / L, 10 mL, 14 mmol). Le mélange réactionnel fût agité 20 h à température ambiante, et le cynophosphole **9** (2.6 g, 9.6 mmol) fût ajouté lentement à -78°C. Une fois remonté à température ambiante, le mélange fût agité 3 h, le solide précipité filtré et dissous dans du dichlorométhane. La solution correspondante fût filtrée sur silicagel, le dichlorométhane évaporé, et le résidu obtenu fût recristallisé dans l'éther. Le solide jaune correspondant fût séché sous vide (1.6 g – 2.1 g, 65%).

Anal. Calculée pour $C_{47}H_{36}OP_2$: C, 83.17 ; H, 5.35. Trouvée : C, 83.13 ; H, 5.36.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -15.5 (s) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.42 (s, 6H, CH_3), 6.71 (m, 2H, $CH_{xanthene}$), 6.80 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, $CH_{xanthene}$), 7.03-7.19 (m, 12H, $H_{aromatique}$), 7.22-7.32 (m, 6H, $H_{aromatique}$ et $H_{\beta\text{-phosphole}}$), 7.63 (d, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $H_{ortho\text{-phényle}}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 32.0 (CH_3), 36.0 ($C(CH_3)_2$), 118.5 (vt, Σ*J* = 11.6 Hz, *C*P), 124.5 ($CH_{xanthene}$), 127.0 (vt, Σ*J*= 5.0 Hz, $C_{aromatique}$), 128.0 ($C_{aromatique}$), 128.5 ($CH_{xanthene}$), 129.5 ($C_{aromatique}$), 132.5 ($C_{aromatique}$), 132.5 ($CH_{xanthene}$), 133.5 (vt, Σ*J* = 5.1 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 137.0 (vt, Σ*J* = 8.5 Hz, $C_{aromatique}$), 154.5 ($C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 155.0 (vt, Σ*J* = 11.5 Hz, *C*O).

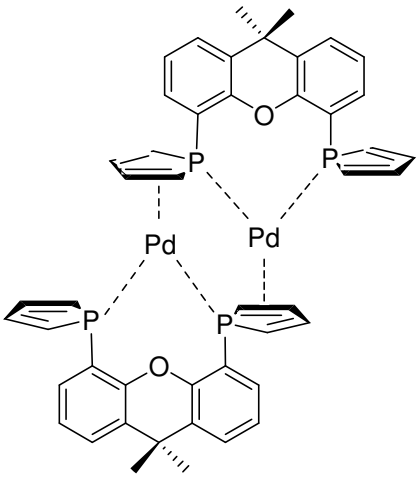
I.2.c. Synthèse du complexe [Pd(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][OTf] 11OTf



A une solution de DPP-Xantphos **10** (100 mg, 0.15 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL) fût ajouté le complexe $[Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2(C_3H_5)_2]$ (27 mg, 0.075 mmol) à température ambiante. La solution fût agitée 5 min et la formation quantitative du complexe fût vérifiée par RMN ^{31}P. Le triflate d'argent (38 mg, 0.15 mmol) fût alors ajouté à la solution à température ambiante, le mélange fût agité 15 min, filtré, concentré, et le solide jaune-vert correspondant fût séché sous vide (140 mg, 95 %).

Anal. Calculée pour $C_{51}H_{41}F_3O_4P_2PdS$: C, 62.81 ; H, 4.24. Trouvée : C, 62.68 ; H, 4.23.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -0.5 (s) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.58 (s, 3H, C(CH_3)$_2$), 1.63 (s, 3H, C(CH_3)$_2$), 3.30 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz, $^4J_{HP}$ = 7.8 Hz, $H_{allylee}$), 3.95 (d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H, $H_{allylee}$), 5.50 (vsept, ΣJ = 41.3 Hz, 1H, $H_{allylee}$), 7.13-7.32 (m, 16H, $H_{aromatique}$), 7.48-7.63 (m, 14H, $H_{aromatique}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C) : δ 27.0 (C(CH_3)$_2$), 27.5 (C(CH_3)$_2$), 37.5 (C(CH$_3$)$_2$), 82.5 (vt, ΣJ = 23.7 Hz, $CH_{allylee}$), 111.0 (CH_{allyle}), 122.5 ($C_{aromatique}$), 126.5 ($C_{aromatique}$), 127.1 ($C_{aromatique}$), 127.3 ($C_{aromatique}$), 129.3 ($C_{aromatique}$), 129.5 ($C_{aromatique}$), 129.7 ($C_{aromatique}$), 129.8 ($C_{aromatique}$), 129.9 ($C_{aromatique}$), 130.0 ($C_{aromatique}$), 133.4 (vt, ΣJ = 14.6 Hz, CP), 135.0 (vt, ΣJ = 12.2 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 135.4 (vt, ΣJ = 12.2 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 136.6 (vt, ΣJ = 4.6 Hz, $C_{aromatique}$), 148.2 (AXX', ΣJ = 57.9 Hz, $C_{α\text{-phosphole}}$), 149.5 (AXX', ΣJ = 57.9 Hz, $C_{α\text{-phosphole}}$), 157.1 (vt, ΣJ = 9.5 Hz, CO).

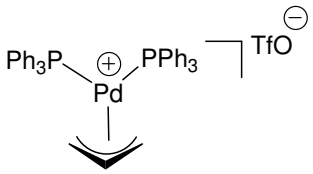
I.2.d. Synthèse du complexe [Pd(DPP-Xantphos)]$_2$ 12



A une solution de DPP-Xantphos **10** (100 mg, 0.15 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL) fût ajouté le complexe [$Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2(C_3H_5)_2$] (27 mg, 0.075 mmol) à température ambiante. La solution, devenue orange, fût agitée 5 min, et la formation quantitative du complexe fût vérifiée par RMN ^{31}P. De l'aniline (100 µL, 1.1 mmol) fût additionnée à la solution à température ambiante. Un solide rouge-brun insoluble apparût après quelques minutes, fût filtré, lavé au dichlorométhane, et séché sous vide (105 mg, 91 %).

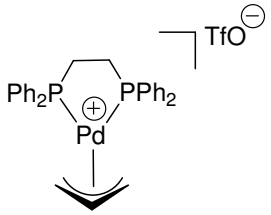
Anal. Calculée pour $C_{94}H_{72}O_2P_4Pd_2$: C, 71.90 ; H, 4.62. Trouvée : C, 71.77 ; H, 4.62.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (toluène) : δ 4.4 (vt), 5.2 (vt) L'insolubilité presque immédiate du produit empêcha toute caractérisation RMN ^1H et ^{13}C.

I.2.e. Synthèse du complexe [Pd(η^3-allyl)(PPh$_3$)$_2$][OTf] 15OTf



Complexe synthétisés selon la procédure décrite dans la littérature : Baize, P. W. Blosser, V. Plantevin, D. G. Schimpff, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics* **1996**, *15*, 164–173. Le complexe a été caractérisé par RMN ^{31}P, ^1H et ^{13}C et les données ont été comparées à celles reportées dans la littérature.

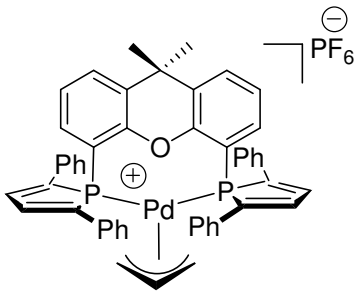
I.2.f. Synthèse du complexe [Pd(η³-allyl)(DPPE)][OTf] 16OTf



A une solution de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (100 mg, 0.25 mmol) dans le dichlorométhane (2 mL) fut ajouté le complexe $[Pd(allyl)Cl]_2$ (0.13 mmol, 45.9mg). Après 5 min. d'agitation, la formation d'un complexe bidente est contrôlée par RMN ^{31}P (51.2 ppm). AgOTf est alors ajouté (0.25 mmol, 64.5 mg). Les sels d'argent furent ensuite filtrés sur célite et le dichlorométhane évaporé. Les complexes furent obtenus sous la forme de solides blancs (170 mg, 98 %).

Anal. Calculée pour **16OTf** $C_{31}H_{29}F_6NO_4P_2PdS_2$: C, 45.07 ; H, 3.54. Trouvée : C, 44.85 ; H, 3.53. RMN ^1H ($CDCl_3$, 25°C) : δ 2.70 (m, $A_2A'_2XX'$, Σ *J* = 99.5 Hz, 4H, CH_2PPh_2), 3.39 (dddv, AA'BB'CXX', Σ*J* = 24.8 Hz, 2H, $CH_{allylee}$), 4.86 (m, AA'BB'CXX', Σ *J* = 12.4 Hz, 2H, $CH_{allylee}$), 5.81 (ttv, $AB_2C_2X_2$, Σ *J* = 42.5 Hz, 1H, $CH_{allylee}$), 7.43-7.60 (m, 20H, Ph) ; RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 25°C) : δ 27.5 (tv, AXX', Σ *J* = 46.0 Hz, CH_2PPh), 71.4 (tv, AXX', Σ *J* = 33.2 Hz, $CH_{2allylee}$), 123.6 (tv, AXX', Σ *J* = 12.2 Hz, $CH_{allylee}$), 129.9-132.8 (Ph) ; RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 25°C) : δ 51.4 (s).

I.2.g. Synthèse du complexe [Pd(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][PF₆] 11 PF₆



A une solution du complexe **12** $[Pd_2(DPP\text{-}Xantphos)_2]$ (100 mg, 0.064 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL)fût ajouté le phényléther allylique (45 μL, 5 équiv.) à température ambiante. La solution fût agitée et chauffée à 50°C pendant 2 h. Le mélange devint jaune pâle et totalement homogène. La formation d'un nouvel intermédiaire fût confirmée par RMN 31P avec apparition d'un nouveau signal à 0.5 ppm. L'hexafluorophosphate d'ammonium (42 mg, 2 équiv. / Pd) fût alors ajouté à la solution à température ambiante. Le mélange fût agité 15 min. et le signal RMN ^{31}P fût légèrement déplacé à -1 ppm. Le mélange fût évaporé,

le résidu dilué dans le dichlorométhane, et l'excès de sels d'argent fût filtré. Le filtrat fût évaporé, le solide lavé par un mélange dichlorométhane / éther 1:5 pour ôter l'excès d'allylphényléther. Après centrifugation, le solide fût encore lavé par de l'éther (5 mL). Le solide obtenu fût séché sous vide (88 mg, 71 %).

Anal. Calculé pour $C_{50}H_{41}F_6OP_3Pd$: C, 61.83 ; H, 4.26. Trouvée : C, 61.98 ; H, 4.28.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -1 ppm (s), -146.2 (sept, $^1J_{PF}$ = 705 Hz) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.58 (s, 3H, C(CH_3)$_2$), 1.63 (s, 3H, C(CH_3)$_2$), 3.30 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz, $^4J_{HP}$ = 7.8 Hz, $H_{allylee}$), 3.95 (d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H, $H_{allylee}$), 5.50 (vsept, ΣJ = 41.3 Hz, 1H, $H_{allylee}$), 7.13-7.32 (m, 16H, $H_{aromatique}$), 7.48-7.63 (m, 14H, $H_{aromatique}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C) : δ 27.0 (C(CH_3)$_2$), 27.5 (C(CH_3)$_2$), 37.5 (C(CH$_3$)$_2$), 82.5 (vt, ΣJ = 23.7 Hz, $CH_{allylee}$), 111.0 ($CH_{allylee}$), 122.5 ($C_{aromatique}$), 126.5 ($C_{aromatique}$), 127.1 ($C_{aromatique}$), 127.3 ($C_{aromatique}$), 129.3 ($C_{aromatique}$), 129.5 ($C_{aromatique}$), 129.7 ($C_{aromatique}$), 129.8 ($C_{aromatique}$), 129.9 ($C_{aromatique}$), 130.0 ($C_{aromatique}$), 133.4 (vt, ΣJ = 14.6 Hz, CP), 135.0 (vt, ΣJ = 12.2 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 135.4 (vt, Σ$J$ = 12.2 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 136.6 (vt, Σ$J$ = 4.6 Hz, $C_{aromatique}$), 148.2 (AXX', ΣJ = 57.9 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 149.5 (AXX', Σ$J$ = 57.9 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 157.1 (vt, Σ$J$ = 9.5 Hz, CO).

I.2.h. Catalyse d'amination de l'alcool allylique par l'aniline

Mode opératoire pour l'allylation de l'aniline.
Dans un schlenk contenant le catalyseur [Pd(η^3-C_3H_5)(DPP-Xantphos)][OTf] 11OTf (19 mg pour 1 mol % ; 1.9 mg pour 0.1 mol %) ou le catalyseur [Pd(DPP-Xantphos)]$_2$ 12 (1.6 mg pour 0.05 mol %) (Tableau 1, III.1.) fût introduit $MgSO_4$ (500 mg, 4.1 mmol) et / ou NH_4PF_6 (65 mg, 20 mol%) si précisé, et 4 mL de toluène. L'alcool allylique fût alors ajouté (136 µL, 2 mmol), puis l'aniline (364 µL, 4 mmol). Le mélange fût alors agité à la température indiquée et la conversion suivie par RMN ^1H du mélange brut. Le mélange fût alors filtré puis évaporé, de l'eau fût ajoutée, et le produit fût extrait avec de l'éther diéthylique. Cette phase organique fût alors purifiée par colonne chromatographique flash.
Mode opératoire pour l'allylation de l'aniline sans solvant.
Dans un schlenk contenant le catalyseur [Pd(η^3-C_3H_5)(DPP-Xantphos)][OTf] **11OTf** (1.5 mg pour 0.01 mol %) (Tableau 2, **III.1.**) fût introduit NH_4PF_6 (125 mg, 5 mol%) si précisé. L'alcool allylique fût alors ajouté (1020 µL, 15 mmol), puis l'aniline (2730 µL, 30 mmol). Le mélange fût alors agité à la température indiquée et la conversion suivie par RMN ^1H du mélange brut.

Produits formés et caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C :
N-(2-propenyl)aniline
F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.

I.2.i. Catalyse d'amination de l'alcool allylique par des éthers allylique

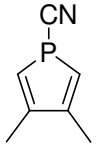
L'octyléther et le phényléther allylique ont été obtenus commercialement. L'héxyléther allylique a été synthétisé selon la procédure décrite dans la publication suivante : H. Tsukamoto, Y. Kondo *Synlett* **2003**, 1061-1063.

Le 2,5-diméthylcyclohexyléther allylique a été synthétisé selon le même protocole, afin de conduire à une huile incolore : ^{1}H ($CDCl_3$) : δ 0.78-0.99 (m, 6H, Me), 1.03-2.05 (m, 8H, C*H*$_2$ et C*H*CH_3), 2.80-3.40 (m, 1H, C*H*CO), 3.77-4.15 (m, 2H, OC*H*$_2$), 5.11 (d, $^{3}J_{HHcis}$ = 10.3 Hz, 1H, OCH_2CHCH_2), 5.24 (d, $^{3}J_{HHtrans}$ = 17.2 Hz, 1H, OCH_2CHCH_2), 5.82-5.98 (m, 1H, OCH_2CHCH_2); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : δ 17.5, 18.3, 18.7, 20.8, 22.28, 25.8, 27.4, 28.5, 28.8, 29.7, 30.3, 30.5, 31.8, 33.6, 34.2, 34.5, 34.9, 35.1, 36.23, 38.0, 40.2, 68.5, 69.3, 69.7, 77.9, 79.1, 83.24, 115.5, 115.9, 116.0, 116.1, 135.6, 135.7, 135.8, 135.9.

Mode opératoire pour la déallylation des éther allyliques :
Après avoir introduit le catalyseur [Pd(η^3-C_3H_5)(DPP-Xantphos)][OTf] **11OTf** (4.9 mg pour 1 mol % ; 0.5 mg pour 0.1 mol %), le catalyseur [Pd(DPP-Xantphos)]$_2$ **12** (3.9 mg pour 0.05 mol %) le catalyseur [Pd(η^3-allyl)(PPh_3)$_2$][OTf] **15OTf** (8.2 mg pour 2 mol %) ou enfin le catalyseur [Pd(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **16OTf** (6.9 mg pour 2 mol %) (Tableau 5, 6 et 7, **IV.1.** et **IV.3.**), l'éther allylique (0.5 mmol) fût ajouté à l'aide d'une micro-seringue. NH_4PF_6 et l'acétonitrile (1 mL) furent alors ajoutés si précisé (Tableau 7, **IV.3.**). L'aniline (455 μL, 5 mmol) fût alors ajoutée au mélange réactionnel, le mélange fût agité à la température indiquée et la conversion suivie par RMN ^{1}H du mélange brut. Le mélange fût alors évaporé, de l'eau fût ajoutée, et le produit fût extrait avec de l'éther diéthylique. Cette phase organique fût alors purifiée par colonne chromatographique flash.

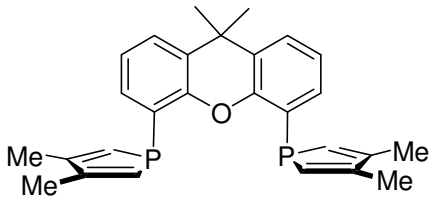
I.3. Chapitre IV

I.3.a. Synthèse du 1-cyano-3,4-diméthylphosphole 19



Produit synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature : S. Holand, F. Mathey *Organometallics* **1988**, *7*, 1796-1801. Le complexe a été caractérisé par RMN ^{31}P, ^{1}H et ^{13}C et les données ont été comparées à celles reportées dans la littérature.

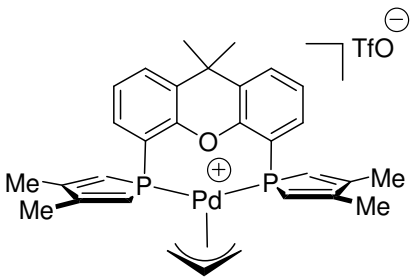
I.3.b. Synthèse du ligand DMP-Xantphos 20



A une solution de 9,9'-dimethylxanthene (1.0 g, 4.8 mmol), TMEDA (2.1 mL, 14 mmol), dans Et_2O (45 mL) à -78°C fût ajoutée une solution de *sec*-butyllithium dans le cyclohexane (1.4 mol / L, 10 mL, 14 mmol). Le mélange réactionnel fût agité 20 h à température ambiante, et le cynophosphole **19** (1.3 g, 9.6 mmol) fût ajouté lentement à -78°C. Une fois remonté à température ambiante, le mélange fût agité 3 h, le solide précipité filtré et dissous dans du dichlorométhane. La solution correspondante fût filtrée sur silicagel, le dichlorométhane évaporé, et le résidu obtenu fût recristallisé dans l'éther. Le solide blanc correspondant fût séché sous vide (1.0 g – 1.15 g, 55 %).

Anal. Calculée pour $C_{27}H_{28}OP_2$: C, 75.34 ; H, 6.56. Trouvée : C, 75.26 ; H, 6.60.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -9.5 (s) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.51 (s, 6H, C(CH_3)$_2$), 2.02 (d, $^4J_{HP}$ = 3.4 Hz, 12H, C=CCH_3), 6.78 (d, 4H, $^2J_{HP}$ = 36.4 Hz, $H_{\alpha\text{-phosphole}}$), 6.88 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H, $CH_{xanthene}$), 7.03 (m, ΣJ = 13.3 Hz, 2H, $CH_{xanthene}$), 7.20 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 2H, $CH_{xanthene}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 16.0 (vt, ΣJ = 3.4 Hz, C=CCH_3), 30.5 (C(CH_3)$_2$), 32.5 (C(CH_3)$_2$), 121.0 (m, ΣJ = 15.9 Hz, CP), 122.0 ($CH_{xanthene}$), 124.5 ($CH_{xanthene}$), 125.5 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 2.1 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 128.5 ($CC(CH_3)_2$), 128.5 ($CH_{xanthene}$), 147.0 (m, ⌾$J$ = 22.5 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 149.0 (m, ⌾$J$ = 15.3 Hz, CO).

I.3.c. Synthèse du complexe [Pd(η³-allyl)(DMP-Xantphos)][OTf] 21OTf

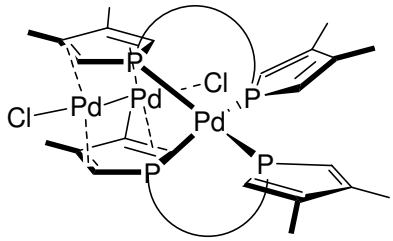


A une solution de DMP-Xantphos **20** (100 mg, 0.23 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL) fût ajouté le complexe [$Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2(C_3H_5)_2$] (43 mg, 0.12 mmol) à température ambiante. La solution fût agitée 5 min et la formation quantitative du complexe fût vérifiée par RMN ^{31}P. Le triflate d'argent (60 mg, 0.23 mmol) fût alors ajouté à la solution à température

ambiante, le mélange fût agité 15 min, filtré, concentré, et le solide gris-blanc correspondant fût séché sous vide (160 mg, 92 %).

Anal. Calculée pour $C_{31}H_{33}F_3O_4P_2PdS$: C, 51.21 ; H, 4.58. Trouvée : C, 51.13 ; H, 4.57.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ 4.45 (s); ^1H NMR(CD_2Cl_2) : δ 1.65 (s, 6H, C(C*H*$_3$)$_2$), 2.24 (s, 12H, C=CC*H*$_3$), 3.11 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz, $^3J_{HP}$ = 9 Hz, $H_{allylee}$), 4.78 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^4J_{HP}$ = 2.8 Hz, 2H, $H_{allylee}$), 5.27 (vsept, Σ*J* = 41.6 Hz, 1H, $H_{allylee}$), 6.77 (d, $^2J_{HP}$ = 7.8 Hz, 2H, $H_{\alpha\text{-phosphole}}$), 6.80 (d, $^2J_{HP}$ = 7.8 Hz, 2H, $H_{\alpha\text{-phosphole}}$), 7.19-7.29 (m, 4H, C*H*$_{xanthene}$), 7.57 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, C*H*$_{xanthene}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C) : δ 18.3 (vt, $^3J_{CP}$ = 6.1 Hz, C=C*C*H$_3$), 27.4 (C(*C*H$_3$)$_2$), 27.6 (C(*C*H$_3$)$_2$), 37.0 (*C*(CH$_3$)$_2$), 72.9 (vt, Σ*J* = 28.0 Hz, *C*H$_{allylee}$), 117.3 (dd, $^1J_{CP}$ = 23.0 Hz, $^3J_{CP}$ = 21.7 Hz, *C*P), 120.6 (t, $^3J_{CP}$ = 4.8 Hz, *C*H$_{allylee}$), 123.0 (dd, $^1J_{CP}$ = 25.0 Hz, $^3J_{CP}$ = 22.4 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 123.6 (dd, $^1J_{CP}$ = 20.9 Hz, $^3J_{CP}$ = 18.3 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 126.0 (vt, Σ*J* = 7.8 Hz, *C*H$_{xanthene}$), 128.5 (*C*H$_{xanthene}$), 129.2 (*C*H$_{xanthene}$), 135.4 (vt, Σ*J* = 4.2 Hz, *C*C(CH$_3$)$_2$), 155.1 (vt, Σ*J* = 10.0 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 155.4 (vt, Σ*J* = 10.0 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 155.6 (vt, Σ*J* = 4.2 Hz, *C*O).

I.3.d. Synthèse du complexe [Pd$_3$Cl$_2$(DMP-Xantphos)$_2$] 22

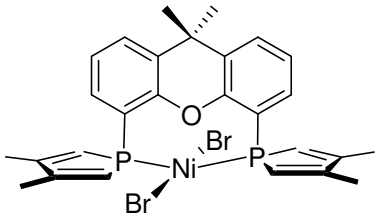


A une solution de [Pd(COD)Cl$_2$] (33 mg, 0.12 mmol) et [Pd(dba)$_2$] (130 mg, 0.24 mmol) dans le tétrahydrofurane (2 mL), fût ajouté DMP-Xantphos **20** (100 mg, 0.23 mmol). Après 10 h d'agitation, le solvant fût évaporé et 10 mL d'éther furent ajoutés. Le solide marron résultant fût filtré, encore lavé avec de l'éther, et séché sous vide (120 mg, 85 %).

Anal. Calculée pour $C_{54}H_{56}Cl_2O_2P_4Pd_3$: C, 51.84 ; H, 4.51. Trouvée : C, 51.74 ; H, 4.51.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -8.5 (t, $^2J_{PP}$ = 27.9 Hz), -4.5 (t, $^2J_{PP}$ = 27.9 Hz) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.29 (s, 6H, C=CC*H*$_3$), 1.38 (s, 6H, C(C*H*$_3$)$_2$), 1.89 (s, 6H, C(C*H*$_3$)$_2$), 1.92 (s, 6H, C=CC*H*$_3$), 1.95 (s, 6H, C=CC*H*$_3$), 2.00 (s, 6H, C=CC*H*$_3$), 4.59 (AA'MM'XX', Σ*J* = 36.6 Hz, 2H, $H_{\alpha\text{-phosphole}}$), 5.15 (AA'MM'XX', Σ*J* = 31.8 Hz, 2H, $H_{\alpha\text{-phosphole}}$), 5.59 (AA'MM'XX', Σ*J* = 31.8 Hz, 2H, $H_{\alpha\text{-phosphole}}$), 6.36 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^2J_{HP}$ = 6.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{aromatique}$), 6.65 (AA'MM'XX', Σ*J* = 36.6 Hz, 2H, $H_{\alpha\text{-phosphole}}$), 6.84 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $H_{aromatique}$), 7.14-7.23 (m, 4H, $H_{aromatique}$), 7.38 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2H, $H_{aromatique}$), 7.56 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H, $H_{aromatique}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C) : δ 17.0 (C=C*C*H$_3$), 17.8 (d, J_{CP} = 3.7 Hz, C=C*C*H$_3$), 18.0 (d, J_{CP} = 4.2 Hz, C=C*C*H$_3$), 23.7 (C(*C*H$_3$)$_2$), 32.2 (C(*C*H$_3$)$_2$), 37.1 (*C*(CH$_3$)$_2$), 65.2 (vt, Σ*J* = 29.6 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 70.0 (vt, Σ*J* = 27.8 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 103.7 (vt, Σ*J* = 12.0 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 106.0 (vt, Σ*J* = 13.2 Hz, $C_{\beta\text{-}}$

phosphole), 124.3 ($C_{aromatique}$), 124.9 ($C_{aromatique}$), 125.4 (vt, ΣJ = 6.9 Hz, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 127.2 ($C_{aromatique}$), 127.8 ($C_{aromatique}$), 128.9 ($C_{aromatique}$), 129.5 ($C_{aromatique}$), 130.8 (m, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 134.2 (m, $CC(CH_3)_2$), 135.9 (m, $CC(CH_3)_2$), 145.3 (vt, ΣJ = 11.1 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 149.8 (vt, ΣJ = 10.2 Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 155.8 (vt, ΣJ = 10.8 Hz, $C_{aromatique}$), 157.0 (vt, ΣJ = 9.9 Hz, $C_{aromatique}$).

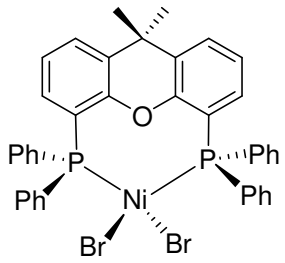
I.3.e. Synthèse du complexe [$NiBr_2$(DMP-Xantphos)] 23



A une solution de [$NiBr_2$(DME)] (DME = diméthoxyéthane) (50 mg, 0.162 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane fût ajouté le DMP-Xantphos (70 mg, 0.162 mmol). La solution devint instantanément bleue foncée. Le solvant fût évaporé sous vide et le résidu trituré dans de l'éther de pétrole (2 x 3 mL). La poudre bleue correspondante fût séchée sous vide (98 mg, 93 %).

Anal. Calculée pour $C_{27}H_{28}Br_2NiOP_2$: C, 49.97 ; H, 4.35. Trouvée : C, 49.51 ; H, 4.32.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2, -80°C) : δ 4.3 (s). Le paramagnétisme du produit empêcha toute caractérisation RMN ^1H et ^{13}C.

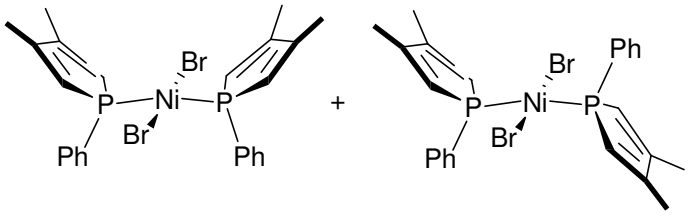
I.3.f. Synthèse du complexe [$NiBr_2$(Xantphos)] 26



A une solution de [$NiBr_2$(DME)] (DME = diméthoxyéthane) (50 mg, 0.162 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane fût ajouté le Xantphos (94.0 mg, 0.162 mmol). La solution devint instantanément verte. Le mélange fût agité 12 h., le solvant fût évaporé sous vide et le résidu trituré dans de l'éther de pétrole (2 x 3 mL). La poudre verte correspondante fût séchée sous vide (107 mg, 93 %).

Anal. Calculée pour $C_{39}H_{32}Br_2NiOP_2$: C, 58.76 ; H, 4.05. Trouvée : C, 58.65 ; H, 4.08. Le paramagnétisme du produit empêcha toute caractérisation RMN.

I.3.g. Synthèse du complexe [$NiBr_2(DMP)_2$] 28



A une solution de 3,4-dimethyl-1-phényl-1H-phosphole (DMP) (50 µl, 0.266 mmol) dans le dichlorométhane fût ajouté [$NiBr_2$(DME)] (41 mg, 0.133 mmol). La solution devint instantanément marron et le mélange fût agité 1 h. Le solvant fût ôté sous vide et le résidu correspondant trituré dans de l'éther de pétrole (2 x 3 mL). Le solide marron résultant fût séché sous vide (64 mg, 81 %).

Anal. Calculée pour $C_{24}H_{26}Br_2NiP_2$: C, 48.45 ; H, 4.41. Trouvée : C, 48.61 ; H, 4.46.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2, -80°C) : δ 18.1 (s), 29.5 (s) pour les 2 conformations. La perpétuelle rotation des 2 phospholes empêcha toute caractérisation RMN ^1H et ^{13}C.

I.3.h. Catalyse de dimérisation de l'éthylène en but-1-ène

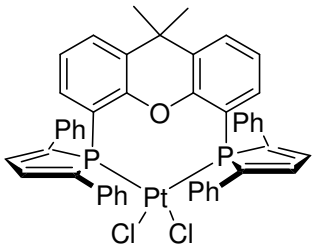
Toutes les réactions catalytiques ont été conduites dans un autoclave de 120 mL, équipé d'un manomètre et de valves à injections. L'intérieur de l'autoclave est protégé de la corrosion par un revêtement en téflon et un récipient en verre.
La chromatographie gazeuse dédiée à la dimérisation est une PERICHROM 2100 équipée d'une colonne HP PONA (50 m x 202 µm, 0.5 mm film).

Mode opératoire pour la dimérisation de l'éthylène.
Le catalyseur (8 µmol) puis le toluène (20 mL) furent introduit dans l'autoclave préalablement purgé sous azote. Après injection de la solution de MAO (300 équiv.), le réacteur fût immédiatement porté à la pression désirée, et continuellement alimenté en éthylène par utilisation d'une bouteille de réserve. La réaction fût stoppée par fermeture de l'alimentation et refroidissement du système à -70°C. Une fois la pression intérieure étant retombée à pression atmosphérique, 1 mL de méthanol fût ajouté à la solution pour stopper tout processus, ainsi que du *n*-heptane, utilisé comme standard interne. Les conversions furent alors évaluées par chromatographie gazeuse, calibrée par des échantillons standards (sauf dans le cas des butènes pour lequel la calibration fût basée sur le facteur de réponse du *n*-pentane).

II. PARTIE II

II.1. Chapitre II

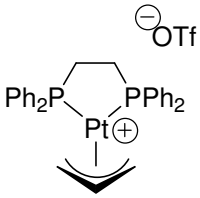
II.1.a. Synthèse du complexe [PtCl$_2$(DPP-Xantphos)] 2



A une solution de [PtCl$_2$(COD)] (100 mg, 0.267 mmol) dans le toluène (20 mL) fût additionné du DPP-Xantphos (181 mg, 1 équiv.). Le mélange fût chauffé et agité à reflux pendant 12 h., concentré, et le résidu correspondant fût lavé à l'hexane. Le solide jeune récupéré après filtration fût séché sous vide (245 mg, 97 %).

Anal. Calculée pour $C_{47}H_{36}Cl_2OP_2Pt$: C, 59.75 ; H, 3.84. Trouvée : C, 60.00 ; H, 3.89.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -11.8 (s+sat, $^1J_{PtP}$ = 3686 Hz) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.41 (s, 6H, CH_3), 7.03 (tv, 2H, ΣJ = 16.5 Hz, C$H_{xanthene}$), 7.08-7.17 (m, 8H, H$_{meta\text{-}Ph}$), 7.18-7.24 (m, 8H, H$_{Phényle}$), 7.28 (d, 2H, $^3J_{HP}$ = 21.1 Hz, H$_{β\text{-}phosphole}$), 7.41 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C$H_{xanthene}$), 7.74 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 8H, H$_{ortho\text{-}Phényle}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 25.5 (CH_3), 38.7 (C(CH$_3$)$_2$), 126.1 (vt, ΣJ = 7.7 Hz, C$H_{xanthene}$), 127.8 (C$_{Phényle}$), 128.3 (C$_{Phényle}$), 128.4 (C$_{Phényle}$), 129.0 (C$_{Phényle}$), 129.4 (C$_{Phényle}$), 134.0 (vt, ΣJ = 13.3 Hz, C$_{xanthene}$P), 136.4 (tv, ΣJ = 12.6 Hz, C$_{β\text{-}phosphole}$), 138.7 (C$_{Phényle}$), 148.1 (d, $^3J_{PP}$ = 64.3 Hz, C$_{α\text{-}phosphole}$), 159.4 (CO).

II.1.b. Synthèse [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] 3

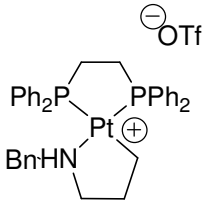


A une solution de [PtCl$_2$(DPPE)] **1** (100 mg, 0.151 mmol) dans le THF (10 mL) fût ajouté à température ambiante de l'allyl(tri-*n*-butyl)étain (47 µL, 1 équiv.) et AgOTf (39 mg, 1 équiv.). Le mélange fût agité 4 h. et la formation quantitative du nouveau produit fût suivie par RMN ^{31}P. Le solvant fût évaporé, du dichlorométhane ajouté, et après centrifugation des sels d'argent, la solution fût concentrée. Le résidu correspondant fût lavé 5 fois par un

mélange dichlorométhane / hexanes 1:10 pour ôter les sels d'étain. Le solide gris récupéré après filtration fût séché sous vide (97 mg, 82 %).

Anal. Calculée pour $C_{30}H_{29}F_3O_3P_2PtS$: C, 45.98 ; H, 3.73. Trouvée : C, 46.79 ; H, 4.00.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ 45.7 (s+sat, $^1J_{PtP}$ = 3709 Hz) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 2.52-2.82 (m, Σ*J* = 54.5 Hz, 4H, PC*H*$_2$), 3.00 (dd+sat, $^3J_{HH}$ = 13.5 Hz, $^3J_{PH}$ = 9.0 Hz, $^2J_{PtH}$ = 45.1 Hz, 2H, $H_{allylee}$), 4.78 (m, Σ*J* = 13.8 Hz, 2H, $H_{allylee}$), 5.29 (vsept, Σ*J* = 45.6 Hz, 1H, $H_{allylee}$), 7.49-7.64 (m, 20H, $H_{Phényle}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 28.6 (vdd+sat, Σ*J* = 49.4 Hz, $^2J_{CPt}$ = 51.6 Hz, P*C*H$_2$), 63.9 (d+sat, $^2J_{CP}$ = 29.0 Hz, $^1J_{CPt}$ = 83.4 Hz, $C_{allylee}$), 118.7 (bs+sat, $^1J_{CPt}$ = 23.2 Hz, $C_{allylee}$), 129.3 (d+sat, $^1J_{CP}$ = 57.0 Hz, $^2J_{CPt}$ = 50.0 Hz, $C_{ipso\text{-}Phényle}$), 129.4 (d+sat, $^1J_{CP}$ = 57.5 Hz, $^2J_{CPt}$ = 41.4 Hz, $C_{ipso\text{-}Phényle}$), 130.0 (d, $^3J_{CP}$ = 11.8 Hz, $C_{meta\text{-}Phényle}$), 130.1 (d, $^3J_{CP}$ = 11.6 Hz, $C_{meta\text{-}Phényle}$), 132.8 ($C_{para\text{-}Phényle}$), 132.9 (d, $^2J_{CP}$ = 13.3 Hz, $C_{ortho\text{-}Phényle}$), 133.1 (d, $^2J_{CP}$ = 14.1 Hz, $C_{ortho\text{-}Phényle}$).

II.1.c. Synthèse du complexe [Pt(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NHBn-κ-C,N)(DPPE)][OTf] 4

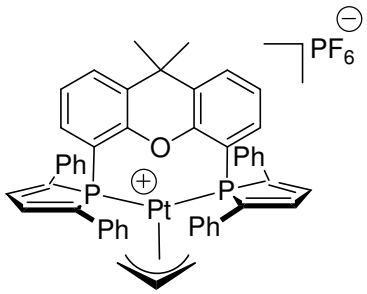


A une solution du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] **3** (50 mg, 0.064 mmol) dans le toluène (5 mL) fût ajouté de la benzylamine (70 µL, 10 équiv.). Le mélange fût agité et chauffé à 50°C pendant 2 h, et devint totalement homogène. Le solvant fut évaporé et le résidu correspondant fût lavé 5 fois par un mélange dichlorométhane / hexanes 1:10. Après centrifugation, le solide gris-marron récupéré fût séché sous vide (39 mg, 68 %).

Anal. Calculée pour $C_{37}H_{38}F_3NO_3P_2PtS$: C, 49.89 ; H, 4.30. Trouvée : C, 50.09 ; H, 4.34.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ 38.8 (s+sat, $^1J_{PtP}$ = 3771 Hz, *trans* to NHBn), 50.3 (s+sat, $^1J_{PtP}$ = 1726 Hz, *trans* to CH$_2$) ; ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.43-1.72 (m, 2H, PtCH$_2$C*H*$_2$), 1.85 (bs, 1H, NH), 2.05-2.60 (m, 5H, 1H de NHC*H*$_2$CH$_2$ et 4H de PC*H*$_2$C*H*$_2$P), 2.64-2.94 (m, 1H, NHC*H*$_2$CH$_2$), 3.64-6.79 (m, 1H, PhC*H*$_2$N), 3.88 (bs, 1H, PtC*H*$_2$), 4.08-4.21 (m, 1H, PhC*H*$_2$N), 4.91-5.22 (m, 1H, PtC*H*$_2$), 6.88 (d, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, 2H, $H_{Phényle(benzylamine)}$), 7.14-7.28 (m, 3H, $H_{Phényle(benzylamine)}$), 7.49-7.69 (m, 14H, $H_{Phényle(DPPE)}$), 7.72-7.89 (m, 6H, $H_{Phényle(DPPE)}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 28.7 (dd, $^1J_{CP}$ = 34.1 Hz, $^2J_{CP}$ = 6.9 Hz, P*C*H$_2$), 29.5 (dd, $^1J_{CP}$ = 40.5 Hz, $^2J_{CP}$ = 15.7 Hz, P*C*H$_2$), 30.9 (PtCH$_2$*C*H$_2$), 33.8 (dd, $^2J_{CPcis}$ = 3.8 Hz, $^2J_{CPtrans}$ = 78.8 Hz, Pt*C*H$_2$), 57.6 (m, NH*C*H$_2$CH$_2$), 60.3 (m, Ph*C*H$_2$N), 128.7 ($C_{ipso\text{-}Phényle(DPPE)}$), 129.0, 129.2, 129.5, 129.6 (d, J_{CP} = 11.5 Hz), 129.8 (d, J_{CP} = 11.5 Hz), 130.1 (d, J_{CP} = 10.0 Hz), 130.3 (d, J_{CP} = 10.1 Hz), 132.4 (m), 132.5 (d, J_{CP} = 1.5 Hz), 132.7 (d, J_{CP} = 2.5 Hz), 133.1

(d, J_{CP} = 11.0 Hz), 133.8 (d, J_{CP} = 12.2 Hz), 134.2 (d, J_{CP} = 10.3 Hz), 134.4 (d, J_{CP} = 9.5 Hz), 136.4 ($C_{ipso\text{-Phényle(benzylamine)}}$).

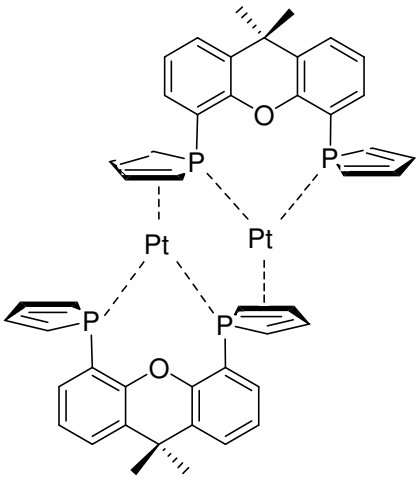
II.1.d. Synthèse du complexe [Pt(η³-allyl)(DPP-Xantphos)][PF₆] 5



A une solution de [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] **2** (100 mg, 0.106 mmol) dans le THF (10 mL) fût ajouté à température ambiante de l'allyl(tri-*n*-butyl)étain (33 µL, 1 équiv.) et AgOTf (27 mg, 1 équiv.). Le mélange fût agité 4 h. et la formation quantitative du nouveau produit fût suivie par RMN ^{31}P. Le solvant fût évaporé, du dichlorométhane ajouté, et après centrifugation des sels d'argent, la solution fût concentrée. Le résidu correspondant fût lavé 5 fois par un mélange dichlorométhane / hexanes 1:10 pour ôter les sels d'étain. Le solide gris récupéré après filtration fût séché sous vide (104 mg, 92 %).

Anal. Calculée pour $C_{50}H_{41}F_6OP_3Pt$: C, 56.66 ; H, 3.90. Trouvée : C, 56.17 ; H, 3.91.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -0.4 (s+sat, $^1J_{PtP}$ = 4080 Hz), -146.2 (sept, $^1J_{PF}$ = 752 Hz) ; ^{1}H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1.59 (s, 3H, C(CH_3)$_2$), 1.62 (s, 3H, C(CH_3)$_2$), 2.68-2.86 (m, 2H, $H_{allylee}$), 3.70-3.81 (m, 2H, $H_{allylee}$), 4.95 (vsept, ΣJ = 57 Hz, 1H, $H_{allylee}$), 7.05-7.34 (m, 16H, $H_{Phényle}$), 7.37-7.66 (m, 14H, $H_{Phényle}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 26.7 (C(CH_3)$_2$), 38.3 (C(CH_3)$_2$), 72.3 (m + sat, Σ$^2J_{CP}$ = 24 Hz, $^1J_{PtC}$ = 85 Hz, $CH_{2\ allylee}$), 110.2 (d, $^1J_{PC}$ = 51 Hz, $C_{xantheneP}$), 115.7 ($CH_{allylee}$), 126.5 (vt, ΣJ = 8 Hz, $C_{Phényle}$), 126.9 (d, J_{PC} = 4 Hz, $C_{Phényle}$), 127.0 (d, J_{PC} = 4,4 Hz, $C_{Phényle}$), 129.0 ($C_{Phényle}$), 129.7 ($C_{Phényle}$), 129.8 ($C_{Phényle}$), 129.9 ($C_{Phényle}$), 133.0 (d, $^2J_{CP}$ = 7.9 Hz, $C_{ipso\text{-Phényle}}$), 133.1 (d, $^2J_{CP}$ = 7.1 Hz, $C_{ipso\text{-Phényle}}$), 134.7 (vt, ΣJ = 14.6 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 135.1 (vt, ΣJ = 14.1 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 137.7 ($C_{Phényle}$), 148.0 (AXX', ΣJ = 40.6 Hz, $C_{α\text{-phosphole}}$), 148.7 (AXX', ΣJ = 40.6 Hz, $C_{α\text{-phosphole}}$), 158.1 (vt, ΣJ = 7.1 Hz, CO).

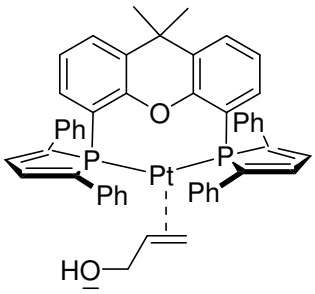
II.1.e. Synthèse du complexe [Pt(DPP-Xantphos)]$_2$ 7



A une solution du complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] **5** (20 mg, 0.019 mmol) dans le toluène (3 mL) fût ajouté de l'aniline (100 µL, 1.1 mmol) à température ambiante. Un solide rouge insoluble apparût après quelques minutes, fût filtré, lavé au dichlorométhane, et séché sous vide (15 mg, 91 %).

Anal. Calculée pour $C_{94}H_{72}O_2P_4Pt_2$: C, 64.60 ; H, 4.15. Trouvée : C, 64.51 ; H, 4.15.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (toluène) : δ 11.2 (vt), 29.2 (vt) L'insolubilité presque immédiate du produit empêcha toute caractérisation RMN ^1H et ^{13}C.

II.1.f. Synthèse du complexe [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] 8



A une solution du complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] **2** (100 mg, 0.106 mmol) dans le tétrahydrofurane (20 mL) fût ajouté à température ambiante de l'alcool allylique (72 µL, 10 équiv.) et $NaBH_4$ (20 mg, 5 équiv., avec 1 ml d'eau). La solution, qui devint immédiatement homogène et rouge, fût agitée quelques minutes jusqu'à ce que le spectre RMN ^{31}P indique la formation quantitative du nouveau produit. Le mélange fût concentré et le résidu correspondant dissous dans le dichlorométhane et centrifugé afin d'ôter l'excès de sels. La

solution correspondante fût évaporée et le solide obtenu lavé avec un mélange dichlorométhane / hexanes 1:10 et filtré. Le solide orange récupéré fût séché sous vide (93 mg, 94 %).

Anal. Calculée pour $C_{50}H_{42}O_2P_2Pt$: C, 64.44 ; H, 4.54. Trouvée : C, 64.36 ; H, 4.56.
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ 14.2 (d+sat, $^2J_{PP}$ = 16.6 Hz, $^1J_{PtP}$ = 3554 Hz), 15.6 (d+sat, $^2J_{PP}$ = 16.6 Hz, $^1J_{PtP}$ = 3220 Hz); ^1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 0.71-0.74 (m, 1H, OH), 1.55 (s, 6H, C(CH_3)$_2$), 1.68 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.9 Hz, H_2C=CHCH_2OH), 1.81 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, H_2C=CHCH_2OH), 2.88-3.11 (vqt, 1H, ΣJ = 59 Hz, CHCH$_2$OH), 3.51-3.72 (m, 2H, CH_2OH), 6.95-7.19 (m, 16H, $H_{Phényle}$), 7.21 (dd, 4H, $^3J_{HP}$ = 20.7 Hz, 4$H_{β\text{-phosphole}}$), 7.43 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $H_{Phényle}$), 7.72 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $H_{Phényle}$), 7.80 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $H_{Phényle}$) ; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 27.0 C(CH_3)$_2$), 37.9 (C(CH$_3$)$_2$), 42.2 (s+sat, $^1J_{CPt}$ = 174 Hz, H$_2$C=CHCH$_2$OH), 62.7 (s+sat, $^1J_{CPt}$ = 238 Hz, CHCH$_2$OH), 65.4 (s+sat, $^2J_{CPt}$ = 33.5 Hz, CH$_2$OH), 116.7 (d, J_{PC} = 31 Hz), 117.2 (d, J_{PC} = 34 Hz), 124.6 (d, J_{PC} = 4.7 Hz), 127.0 (d, J_{PC} = 7.6 Hz), 127.9 (d, J_{PC} = 3.4 Hz), 129.2 (d, J_{PC} = 4.3 Hz), 131.3 (d, $^2J_{PC}$ = 12.0 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 131.8 (d, $^2J_{PC}$ = 12.2 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 132.1 (d, $^2J_{PC}$ = 12.1 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 132.3 (d, $^2J_{PC}$ = 9.8 Hz, $C_{β\text{-phosphole}}$), 135.4-135.8 (m, $C_{xanthene}$P), 135.9 (d, $^2J_{PC}$ = 14.9 Hz, $C_{ipso\text{-Phényle}}$), 137.2 (d, $^2J_{PC}$ = 3.3 Hz, $C_{ipso\text{-Phényle}}$), 128.0-129.9 (m, $C_{α\text{-phosphole}}$), 159.2 (d, $^2J_{PC}$ = 11.6 Hz, CO).

II.2. Chapitre IV

Mode opératoire pour l'allylation des amines.
Dans un schlenk contenant le catalyseur **5** (21 mg pour 1 mol %, 10.5 mg pour 0.5 mol %, 2.1 mg pour 0.1 mol %) fût introduit 65 mg de NH_4PF_6 (20 mol %) et un mélange toluène / acétonitrile 1:1 (2 mL). L'alcool allylique fût alors introduit (136 µL, 2 mmol) ainsi que l'amine (4 mmol). Le mélange fût agité et chauffé à la température et pendant le temps indiqués (tableau 4, **II.**). Le mélange fût alors évaporé, de l'eau fût ajoutée, et le produit fût extrait par de l'éther diéthylique. La phase organique correspondante fût purifiée par colonne chromatographique flash. Les spectres RMN des produits obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Produits formés et caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C :
Allylbenzylamine
L. Blackburn, R. J. K. Taylor *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1637-1639.
Allylbutylamine
G. B. Gill, G. Pattenden, , S. J. Reynolds *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1994**, 369-378.
Allylhexylamine
S. Murahash, T. Shimamur, I. Moritani *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1974**, 931-932.
Allyl-1-phénylethylamine

S. G. Davies, J. F. Fox, S. Jones, A. J. Price, M. A. Sanz, T. G. R. Sellers, A. D. Smith, F. C. Teixeira *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **2002**, 1757-1765.

Allylbenzylmethylamine

A. R. Abreu, I. Costa, C. Rosa, L. M. Ferreira, A. Lourenco, P. P. Santos *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11986-11990.

Allylmorpholine

Z. Novak, Z. Vincze, Z. Czegeny, G. Magyarfalvi, D. M. Smith, A. Kotschy *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3358-3363.

Allylbenzylisopropylamine

X. L. Hou, B. F. Li, L. X. Dai *Tetrahedron : Asymmetry* **1999**, *10*, 2319-2326.

L'Allylaniline ainsi que tous les produites de couplage amine / alcool cinnamylique

M. Utsunomiya,Y. Miyamoto, J. Ipposhi, T. Ohshima, K. Mashima *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3371-3374.

ANNEXE CRISTALLOGRAPHIQUE ET THEORIQUE

ANNEXE CRISTALLOGRAPHIQUE

I. Partie I 274
- I.1. Ligand DPP-azaTROP (**3**) 274
- I.2. Complexe [$PdCl_2$(DPP-AzaTROP)] (**4**) 276
- I.3. Complexe [$Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(\mathbf{3})_2$] (**5**) 277
- I.4. Complexe [$Rh(\mathbf{3})_2][BF_4]$ (**7**) et [Rh(COD)(**3**)][BF_4] (**6**) 281
- I.5. Complexe [Rh(COD)(**3**)][BF_4] (**6**) 285
- I.6. Ligand DPP-Xantphos (**10**) 287
- I.7. Complexe [Pd(η^3-allyl)(**10**)][OTf] (**11OTf**) 290
- I.8. Complexe [$Pd(\mathbf{10})]_2$ (**12**) 295
- I.9. Complexe [Pd(η^3-allyl)(**10**)][PF_6] (**11 PF_6**) 299
- I.10. Complexe [Pd(η^3-allyl)(**20**)][OTf] (**21OTf**) 301
- I.11. Complexe [Pd_3Cl_2(DMP-Xantphos)$_2$] (**22**) 305
- I.12. Complexe [$NiBr_2$(**20**)] (**23**) 308
- I.13. Complexe [$NiBr_2$(**25**)] (**26**) 310
- I.14. Complexe [$NiBr_2(DMP)_2$] (**28**) 313

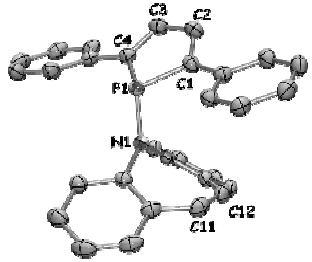
II. Partie II 316
- II.1. Complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] (**2**) 316
- II.2. Complexe [Pt(η^3-allyl)(DPPE)][OTf] (**3**) 319
- II.3. Complexe [Pt($CH_2CH_2CH_2NHBn$-κ-C,N)(DPPE)][OTf] (**4**) 321
- II.4. Complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF_6] (**5**) 324
- II.5. Complexe [Pt(DPP-Xantphos)]$_2$ (**7**) 327
- II.6. Complexe [Pt(η^2-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] (**8**) 330

III. Conclusion et Perspectives 335
- III.1. Complexe [AuCl(DPP-Xantphos)] (**P1**) 335
- III.2. Complexe [Au(DPP-Xantphos)][OTf] (**P2**) 340
- III.3. Complexe [AuCl(Xantphos)] (**P3**) 345
- III.4. Complexe [Au(DPP-Xantphos)$_2$][OTf] (**P6**) 348
- III.5. Complexe [Au_2H(DPP-Xantphos)$_2$][OTf] (**P5**) 351

Les données de diffraction aux rayons X sont enregistrées à 150.0(1) K sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD qui utilise une source aux rayons X Mo Kα (λ = 0.71069 Å) et un monochromateur au graphite. Toutes les mesures utilisent des scans phi et omega. Les structures aux rayons X ont été résolues à l'aide des programmes SIR 97[1] et Shelxl-97[2]. Les dessins ont été réalisés à l'aide des programmes ORTEP III[3] et POV-RAY pour Windows.

I. PARTIE I

I.1. Ligand DPP-azaTROP (3)



Compound	pntrop
Molecular formula	$C_{30}H_{22}NP$
Molecular weight	427.46
Crystal habit	yellow pyramid
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.20
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a(Å)	9.1980(10)
b(Å)	12.9790(10)
c(Å)	18.7910(10)
α(°)	90.00
β(°)	103.1260(10)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	2184.7(3)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.300
F(000)	896
λ(cm^{-1})	0.144
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9717 min, 0.9717 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα

[1] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *SIR97, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single crystal data.*

[2] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, Allemagne, **1997**.

[3] L. J. Farrugia, *ORTEP-3*, Department of Chemistry, University of Glasgow, Royaume Uni, **2000**.

μ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-12 12 ; -18 16 ; -26 26
Reflections measured	11759
Unique data	6367
Rint	0.0261
Reflections used	4830
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	289
Reflections / parameter	16
wR2	0.1241
R1	0.0422
Weights a, b	0.0667 ; 0.1495
GoF	1.076
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.294(0.047) / -0.404(0.047)

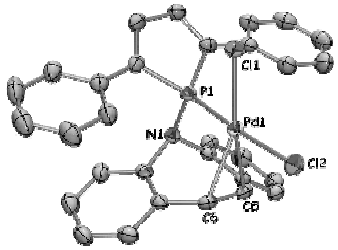
Table. Distances (A) et angles (deg)

P(1)-N(1)	1.697(1)	P(1)-C(4)	1.817(1)
P(1)-C(1)	1.825(1)	N(1)-C(5)	1.434(2)
N(1)-C(18)	1.437(2)	C(1)-C(2)	1.354(2)
C(1)-C(19)	1.464(2)	C(2)-C(3)	1.447(2)
C(3)-C(4)	1.350(2)	C(4)-C(25)	1.464(2)
C(5)-C(6)	1.386(2)	C(5)-C(10)	1.410(2)
C(6)-C(7)	1.390(2)	C(7)-C(8)	1.388(2)
C(8)-C(9)	1.378(2)	C(9)-C(10)	1.402(2)
C(10)-C(11)	1.457(2)	C(11)-C(12)	1.339(2)
C(12)-C(13)	1.457(2)	C(13)-C(18)	1.404(2)
C(13)-C(14)	1.405(2)	C(14)-C(15)	1.376(2)
C(15)-C(16)	1.386(2)	C(16)-C(17)	1.389(2)
C(17)-C(18)	1.391(2)	C(19)-C(20)	1.398(2)
C(19)-C(24)	1.399(2)	C(20)-C(21)	1.384(2)
C(21)-C(22)	1.382(2)	C(22)-C(23)	1.391(2)
C(23)-C(24)	1.383(2)	C(25)-C(30)	1.393(2)
C(25)-C(26)	1.403(2)	C(26)-C(27)	1.382(2)
C(27)-C(28)	1.382(2)	C(28)-C(29)	1.383(2)
C(29)-C(30)	1.389(2)		

N(1)-P(1)-C(4)	107.56(5)	N(1)-P(1)-C(1)	108.60(5)
C(4)-P(1)-C(1)	91.07(6)	C(5)-N(1)-C(18)	117.4(1)
C(5)-N(1)-P(1)	118.02(8)	C(18)-N(1)-P(1)	123.60(8)
C(2)-C(1)-C(19)	126.5(1)	C(2)-C(1)-P(1)	108.5(1)
C(19)-C(1)-P(1)	123.6(1)	C(1)-C(2)-C(3)	115.1(1)
C(4)-C(3)-C(2)	115.3(1)	C(3)-C(4)-C(25)	126.3(1)
C(3)-C(4)-P(1)	108.8(1)	C(25)-C(4)-P(1)	124.4(1)
C(6)-C(5)-C(10)	120.3(1)	C(6)-C(5)-N(1)	119.0(1)
C(10)-C(5)-N(1)	120.7(1)	C(5)-C(6)-C(7)	120.9(1)
C(8)-C(7)-C(6)	119.2(1)	C(9)-C(8)-C(7)	120.2(1)
C(8)-C(9)-C(10)	121.7(1)	C(9)-C(10)-C(5)	117.6(1)
C(9)-C(10)-C(11)	119.2(1)	C(5)-C(10)-C(11)	123.2(1)
C(12)-C(11)-C(10)	128.0(1)	C(11)-C(12)-C(13)	127.7(1)
C(18)-C(13)-C(14)	118.0(1)	C(18)-C(13)-C(12)	123.2(1)
C(14)-C(13)-C(12)	118.8(1)	C(15)-C(14)-C(13)	121.6(1)
C(14)-C(15)-C(16)	119.8(1)	C(15)-C(16)-C(17)	120.0(1)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(1)	C(17)-C(18)-C(13)	120.2(1)
C(17)-C(18)-N(1)	119.0(1)	C(13)-C(18)-N(1)	120.8(1)
C(20)-C(19)-C(24)	117.9(1)	C(20)-C(19)-C(1)	121.0(1)
C(24)-C(19)-C(1)	121.1(1)	C(21)-C(20)-C(19)	121.1(1)
C(22)-C(21)-C(20)	120.5(1)	C(21)-C(22)-C(23)	119.3(1)
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(1)	C(23)-C(24)-C(19)	121.0(1)
C(30)-C(25)-C(26)	117.8(1)	C(30)-C(25)-C(4)	121.3(1)
C(26)-C(25)-C(4)	120.8(1)	C(27)-C(26)-C(25)	121.0(1)

C(26)-C(27)-C(28)	120.5(1)	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(1)
C(28)-C(29)-C(30)	120.3(1)	C(29)-C(30)-C(25)	121.0(1)

I.2. Complexe [PdCl$_2$(DPP-AzaTROP)] (4)



Compound	pdcl2pntrop
Molecular formula	$C_{30}H_{22}Cl_2NPPd$
Molecular weight	604.76
Crystal habit	orange needle
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.06x0.03
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a(Å)	7.6510(10)
b(Å)	17.6690(10)
c(Å)	18.7600(10)
α(°)	90.00
β(°)	97.1250(10)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	2516.5(4)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.596
F(000)	1216
μ(cm^{-1})	1.034
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8045 min, 0.9696 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.46
HKL ranges	-9 9 ; -22 21 ; -24 24
Reflections measured	10324
Unique data	5720
Rint	0.0257
Reflections used	4303
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	323
Reflections / parameter	13

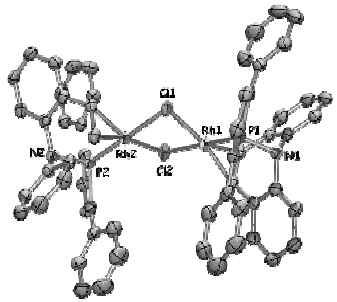
wR2	0.0810
R1	0.0335
Weights a, b	0.0376 ; 0.0306
GoF	1.012
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.912(0.089) / -0.771(0.089)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Pd(1)-P(1)	2.2013(7	Pd(1)-C(5)	2.234(3)
Pd(1)-C(6)	2.235(3)	Pd(1)-Cl(1)	2.3056(7)
Pd(1)-Cl(2)	2.3580(7	P(1)-N(1)	1.708(2)
P(1)-C(1)	1.811(3)	P(1)-C(4)	1.813(3)
N(1)-C(13)	1.452(3)	N(1)-C(12)	1.454(3)
C(1)-C(2)	1.342(4)	C(1)-C(19)	1.464(4)
C(2)-C(3)	1.468(4)	C(3)-C(4)	1.337(4)
C(4)-C(25)	1.465(4)	C(5)-C(6)	1.377(4)
C(5)-C(18)	1.470(4)	C(6)-C(7)	1.468(4)
C(7)-C(12)	1.395(4)	C(7)-C(8)	1.402(4)
C(8)-C(9)	1.378(4)	C(9)-C(10)	1.383(4)
C(10)-C(11)	1.374(4)	C(11)-C(12)	1.383(4)
C(13)-C(14)	1.381(4)	C(13)-C(18)	1.401(4)
C(14)-C(15)	1.386(4)	C(15)-C(16)	1.377(4)
C(16)-C(17)	1.375(4)	C(17)-C(18)	1.394(4)
C(19)-C(20)	1.394(4)	C(19)-C(24)	1.403(4)
C(20)-C(21)	1.388(4)	C(21)-C(22)	1.385(4)
C(22)-C(23)	1.368(5)	C(23)-C(24)	1.387(4)
C(25)-C(30)	1.396(4)	C(25)-C(26)	1.406(4)
C(26)-C(27)	1.385(4)	C(27)-C(28)	1.369(4)
C(28)-C(29)	1.396(4)	C(29)-C(30)	1.389(4)

P(1)-Pd(1)-C(5)	92.16(7)	P(1)-Pd(1)-C(6)	91.14(8)
C(5)-Pd(1)-C(6)	35.9(1)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	82.74(3)
C(5)-Pd(1)-Cl(1)	165.99(7)	C(6)-Pd(1)-Cl(1)	156.47(8)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	175.31(2)	C(5)-Pd(1)-Cl(2)	87.99(7)
C(6)-Pd(1)-Cl(2)	91.72(8)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	96.04(2)
N(1)-P(1)-C(1)	104.6(1)	N(1)-P(1)-C(4)	104.7(1)
C(1)-P(1)-C(4)	94.3(1)	N(1)-P(1)-Pd(1)	108.78(8)
C(1)-P(1)-Pd(1)	122.3(1)	C(4)-P(1)-Pd(1)	119.81(8)
C(13)-N(1)-C(12)	114.6(2)	C(13)-N(1)-P(1)	112.8(2)
C(12)-N(1)-P(1)	111.1(2)	C(2)-C(1)-C(19)	127.6(3)
C(2)-C(1)-P(1)	106.3(2)	C(19)-C(1)-P(1)	126.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	116.6(3)	C(4)-C(3)-C(2)	116.1(3)
C(3)-C(4)-C(25)	127.3(3)	C(3)-C(4)-P(1)	106.7(2)
C(25)-C(4)-P(1)	125.9(2)	C(6)-C(5)-C(18)	126.4(3)
C(6)-C(5)-Pd(1)	72.1(2)	C(18)-C(5)-Pd(1)	114.4(2)
C(5)-C(6)-C(7)	126.7(3)	C(5)-C(6)-Pd(1)	72.0(2)
C(7)-C(6)-Pd(1)	114.3(2)	C(12)-C(7)-C(8)	117.9(2)
C(12)-C(7)-C(6)	123.2(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.9(3)	C(8)-C(9)-C(10)	120.1(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.4(3)
C(11)-C(12)-C(7)	120.8(2)	C(11)-C(12)-N(1)	118.3(2)
C(7)-C(12)-N(1)	120.6(2)	C(14)-C(13)-C(18)	120.8(2)
C(14)-C(13)-N(1)	118.2(2)	C(18)-C(13)-N(1)	120.9(2)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.0(3)	C(16)-C(17)-C(18)	121.3(3)
C(17)-C(18)-C(13)	117.9(2)	C(17)-C(18)-C(5)	119.2(2)
C(13)-C(18)-C(5)	122.9(2)	C(20)-C(19)-C(24)	118.2(3)
C(20)-C(19)-C(1)	121.5(2)	C(24)-C(19)-C(1)	120.3(3)
C(21)-C(20)-C(19)	120.8(3)	C(22)-C(21)-C(20)	120.2(3)
C(23)-C(22)-C(21)	119.5(3)	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(3)
C(23)-C(24)-C(19)	120.1(3)	C(30)-C(25)-C(26)	118.4(3)
C(30)-C(25)-C(4)	122.3(3)	C(26)-C(25)-C(4)	119.3(3)
C(27)-C(26)-C(25)	120.4(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.5(3)
C(27)-C(28)-C(29)	120.4(3)	C(30)-C(29)-C(28)	119.4(3)
C(29)-C(30)-C(25)	120.9(3)		

I.3. Complexe [Rh$_2$(μ-Cl)$_2$(3)$_2$] (5)



Compound	rh2cl2ntrop
Molecular formula	$C_{60}H_{44}Cl_2N_2P_2Rh_2$ CH_2Cl_2
Molecular weight	1216.56
Crystal habit	Orange Needle
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.10x0.06
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	7.8220(10)
b(Å)	27.1350(10)
c(Å)	25.5931(10)
α(°)	90.00
β(°)	103.481(2)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	5282.5(7)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.530
F(000)	2456
μ(cm^{-1})	0.930
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8358 min, 0.9463 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-10 10 ; -35 31 ; -33 33
Reflections measured	19670
Unique data	12012
Rint	0.0258
Reflections used	8572
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	614
Reflections / parameter	13
wR2	0.1219
R1	0.0413

Weights a, b	0.0639 ; 0.0000
GoF	1.069
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.695(0.098) / -0.759(0.098)

Table. Distances (A) et angles (deg)

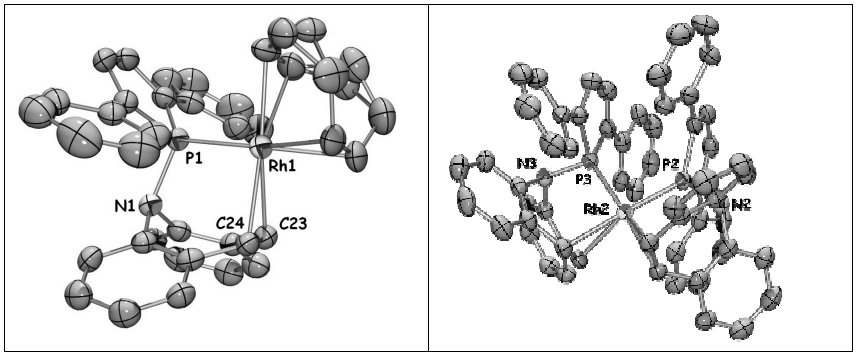
Rh(1)-C(24)	2.128(3)	Rh(1)-C(23)	2.134(3)
Rh(1)-P(1)	2.145(1)	Rh(1)-Cl(1)	2.380(1)
Rh(1)-Cl(2)	2.478(1)	Rh(1)-H(23)	2.1749
Rh(1)-H(24)	2.1978	Rh(2)-C(54)	2.124(3)
Rh(2)-C(53)	2.137(3)	Rh(2)-P(2)	2.155(1)
Rh(2)-Cl(2)	2.385(1)	Rh(2)-Cl(1)	2.464(1)
Rh(2)-H(53)	2.1797	Rh(2)-H(54)	2.1851
P(1)-N(1)	1.726(3)	P(1)-C(10)	1.819(3)
P(1)-C(7)	1.831(4)	P(2)-N(2)	1.724(3)
P(2)-C(40)	1.822(3)	P(2)-C(37)	1.823(4)
N(1)-C(17)	1.439(4)	N(1)-C(30)	1.451(4)
N(2)-C(47)	1.447(4)	N(2)-C(60)	1.462(4)
C(1)-C(2)	1.404(6)	C(1)-C(6)	1.406(6)
C(1)-H(1)	0.9500	C(2)-C(3)	1.378(7)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.389(7)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.384(6)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.392(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.457(5)
C(7)-C(8)	1.347(5)	C(8)-C(9)	1.445(5)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.349(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.476(5)
C(11)-C(12)	1.384(5)	C(11)-C(16)	1.404(6)
C(12)-C(13)	1.387(6)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.365(7)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.374(7)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.368(6)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(22)	1.391(5)
C(17)-C(18)	1.393(5)	C(18)-C(19)	1.389(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.375(6)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.387(6)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.406(5)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.471(5)
C(23)-C(24)	1.408(5)	C(23)-H(23)	0.9499
C(24)-C(25)	1.476(5)	C(24)-H(24)	0.9501
C(25)-C(30)	1.397(5)	C(25)-C(26)	1.399(5)
C(26)-C(27)	1.366(6)	C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(28)	1.383(6)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.384(6)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.387(5)	C(29)-H(29)	0.9500
C(31)-C(36)	1.384(5)	C(31)-C(32)	1.395(5)
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.341(6)
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-C(34)	1.382(6)
C(33)-H(33)	0.9500	C(34)-C(35)	1.375(5)
C(34)-H(34)	0.9500	C(35)-C(36)	1.405(5)
C(35)-H(35)	0.9500	C(36)-C(37)	1.461(5)
C(37)-C(38)	1.345(5)	C(38)-C(39)	1.451(5)
C(38)-H(38)	0.9500	C(39)-C(40)	1.343(5)
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-C(41)	1.459(5)
C(41)-C(42)	1.383(5)	C(41)-C(46)	1.398(5)
C(42)-C(43)	1.387(5)	C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.388(7)	C(43)-H(43)	0.9500
C(44)-C(45)	1.389(7)	C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(46)	1.397(5)	C(45)-H(45)	0.9500
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-C(48)	1.391(5)
C(47)-C(52)	1.398(5)	C(48)-C(49)	1.381(5)
C(48)-H(48)	0.9500	C(49)-C(50)	1.387(6)
C(49)-H(49)	0.9500	C(50)-C(51)	1.366(6)
C(50)-H(50)	0.9500	C(51)-C(52)	1.412(5)
C(51)-H(51)	0.9500	C(52)-C(53)	1.473(5)
C(53)-C(54)	1.419(5)	C(53)-H(53)	0.9500
C(54)-C(55)	1.464(5)	C(54)-H(54)	0.9500
C(55)-C(60)	1.398(5)	C(55)-C(56)	1.407(5)
C(56)-C(57)	1.388(5)	C(56)-H(56)	0.9500
C(57)-C(58)	1.370(5)	C(57)-H(57)	0.9500
C(58)-C(59)	1.372(5)	C(58)-H(58)	0.9500
C(59)-C(60)	1.386(5)	C(59)-H(59)	0.9500

C(24)-Rh(1)-C(23)	38.6(1)	C(24)-Rh(1)-P(1)	91.6(1)

C(23)-Rh(1)-P(1)	90.2(1)	C(24)-Rh(1)-Cl(1)	153.4(1)
C(23)-Rh(1)-Cl(1)	167.8(1)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	91.54(3)
C(24)-Rh(1)-Cl(2)	91.3(1)	C(23)-Rh(1)-Cl(2)	91.2(1)
P(1)-Rh(1)-Cl(2)	176.82(3)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	86.51(3)
C(24)-Rh(1)-H(23)	56.4	C(23)-Rh(1)-H(23)	25.4
P(1)-Rh(1)-H(23)	110.2	Cl(1)-Rh(1)-H(23)	144.9
Cl(2)-Rh(1)-H(23)	70.4	C(24)-Rh(1)-H(24)	25.3
C(23)-Rh(1)-H(24)	55.8	P(1)-Rh(1)-H(24)	113.0
Cl(1)-Rh(1)-H(24)	133.7	Cl(2)-Rh(1)-H(24)	70.1
H(23)-Rh(1)-H(24)	63.1	C(54)-Rh(2)-C(53)	38.9(1)
C(54)-Rh(2)-P(2)	91.6(1)	C(53)-Rh(2)-P(2)	90.1(1)
C(54)-Rh(2)-Cl(2)	156.7(1)	C(53)-Rh(2)-Cl(2)	163.4(1)
P(2)-Rh(2)-Cl(2)	93.72(3)	C(54)-Rh(2)-Cl(1)	88.3(1)
C(53)-Rh(2)-Cl(1)	89.3(1)	P(2)-Rh(2)-Cl(1)	179.22(4)
Cl(2)-Rh(2)-Cl(1)	86.72(3)	C(54)-Rh(2)-H(53)	56.6
C(53)-Rh(2)-H(53)	25.4	P(2)-Rh(2)-H(53)	110.2
Cl(2)-Rh(2)-H(53)	140.5	Cl(1)-Rh(2)-H(53)	69.1
C(54)-Rh(2)-H(54)	25.4	C(53)-Rh(2)-H(54)	56.3
P(2)-Rh(2)-H(54)	113.0	Cl(2)-Rh(2)-H(54)	135.2
Cl(1)-Rh(2)-H(54)	67.1	H(53)-Rh(2)-H(54)	63.6
Rh(1)-Cl(1)-Rh(2)	89.38(3)	Rh(2)-Cl(2)-Rh(1)	88.92(3)
N(1)-P(1)-C(10)	103.3(2)	N(1)-P(1)-C(7)	103.8(2)
C(10)-P(1)-C(7)	92.6(2)	N(1)-P(1)-Rh(1)	111.9(1)
C(10)-P(1)-Rh(1)	121.3(1)	C(7)-P(1)-Rh(1)	120.7(1)
N(2)-P(2)-C(40)	103.0(2)	N(2)-P(2)-C(37)	102.6(2)
C(40)-P(2)-C(37)	92.9(2)	N(2)-P(2)-Rh(2)	111.6(1)
C(40)-P(2)-Rh(2)	120.9(1)	C(37)-P(2)-Rh(2)	122.5(1)
C(17)-N(1)-C(30)	113.3(3)	C(17)-N(1)-P(1)	110.9(2)
C(30)-N(1)-P(1)	110.7(2)	C(47)-N(2)-C(60)	112.7(3)
C(47)-N(2)-P(2)	111.4(2)	C(60)-N(2)-P(2)	111.0(2)
C(2)-C(1)-C(6)	120.3(4)	C(2)-C(1)-H(1)	119.9
C(6)-C(1)-H(1)	119.9	C(3)-C(2)-C(1)	120.3(5)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8	C(1)-C(2)-H(2)	119.8
C(2)-C(3)-C(4)	119.5(4)	C(2)-C(3)-H(3)	120.2
C(4)-C(3)-H(3)	120.2	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.7	C(3)-C(4)-H(4)	119.7
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(4)	C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(6)-C(5)-H(5)	119.5	C(5)-C(6)-C(1)	118.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)	119.2(4)	C(1)-C(6)-C(7)	122.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	126.1(3)	C(8)-C(7)-P(1)	107.1(3)
C(6)-C(7)-P(1)	126.9(3)	C(7)-C(8)-C(9)	116.4(3)
C(7)-C(8)-H(8)	121.8	C(9)-C(8)-H(8)	121.8
C(10)-C(9)-C(8)	116.1(3)	C(10)-C(9)-H(9)	121.9
C(8)-C(9)-H(9)	121.9	C(9)-C(10)-C(11)	126.9(3)
C(9)-C(10)-P(1)	107.6(3)	C(11)-C(10)-P(1)	125.5(3)
C(12)-C(11)-C(16)	119.0(4)	C(12)-C(11)-C(10)	118.8(4)
C(16)-C(11)-C(10)	122.1(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.8(5)
C(11)-C(12)-H(12)	120.1	C(13)-C(12)-H(12)	120.1
C(14)-C(13)-C(12)	120.2(5)	C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(12)-C(13)-H(13)	119.9	C(13)-C(14)-C(15)	120.7(5)
C(13)-C(14)-H(14)	119.6	C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(16)-C(15)-C(14)	120.0(5)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(15)-C(16)-C(11)	120.2(4)
C(15)-C(16)-H(16)	119.9	C(11)-C(16)-H(16)	119.9
C(22)-C(17)-C(18)	121.4(3)	C(22)-C(17)-N(1)	121.0(3)
C(18)-C(17)-N(1)	117.4(3)	C(19)-C(18)-C(17)	119.6(4)
C(19)-C(18)-H(18)	120.2	C(17)-C(18)-H(18)	120.2
C(20)-C(19)-C(18)	120.3(4)	C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(19)-C(20)-C(21)	119.7(4)
C(19)-C(20)-H(20)	120.1	C(21)-C(20)-H(20)	120.1
C(20)-C(21)-C(22)	121.6(4)	C(20)-C(21)-H(21)	119.2
C(22)-C(21)-H(21)	119.2	C(17)-C(22)-C(21)	117.3(3)
C(17)-C(22)-C(23)	123.0(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.7(3)
C(24)-C(23)-C(22)	124.0(3)	C(24)-C(23)-Rh(1)	70.4(2)
C(22)-C(23)-Rh(1)	120.3(2)	C(24)-C(23)-H(23)	118.0
C(22)-C(23)-H(23)	118.0	Rh(1)-C(23)-H(23)	79.7
C(23)-C(24)-C(25)	125.6(3)	C(23)-C(24)-Rh(1)	71.0(2)
C(25)-C(24)-Rh(1)	117.5(2)	C(23)-C(24)-H(24)	117.2
C(25)-C(24)-H(24)	117.3	Rh(1)-C(24)-H(24)	81.5
C(30)-C(25)-C(26)	117.6(4)	C(30)-C(25)-C(24)	122.8(3)
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(4)	C(27)-C(26)-C(25)	121.3(4)
C(27)-C(26)-H(26)	119.3	C(25)-C(26)-H(26)	119.3
C(26)-C(27)-C(28)	120.4(4)	C(26)-C(27)-H(27)	119.8
C(28)-C(27)-H(27)	119.8	C(27)-C(28)-C(29)	119.9(4)
C(27)-C(28)-H(28)	120.1	C(29)-C(28)-H(28)	120.1
C(28)-C(29)-C(30)	119.5(4)	C(28)-C(29)-H(29)	120.2
C(30)-C(29)-H(29)	120.2	C(29)-C(30)-C(25)	121.2(3)

C(29)-C(30)-N(1)	117.8(3)	C(25)-C(30)-N(1)	120.9(3)
C(36)-C(31)-C(32)	120.8(4)	C(36)-C(31)-H(31)	119.6
C(32)-C(31)-H(31)	119.6	C(33)-C(32)-C(31)	120.6(4)
C(33)-C(32)-H(32)	119.7	C(31)-C(32)-H(32)	119.7
C(32)-C(33)-C(34)	120.4(4)	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
C(34)-C(33)-H(33)	119.8	C(35)-C(34)-C(33)	119.7(4)
C(35)-C(34)-H(34)	120.1	C(33)-C(34)-H(34)	120.1
C(34)-C(35)-C(36)	121.1(4)	C(34)-C(35)-H(35)	119.4
C(36)-C(35)-H(35)	119.4	C(31)-C(36)-C(35)	117.3(3)
C(31)-C(36)-C(37)	122.1(3)	C(35)-C(36)-C(37)	120.6(3)
C(38)-C(37)-C(36)	126.6(3)	C(38)-C(37)-P(2)	107.3(3)
C(36)-C(37)-P(2)	126.0(2)	C(37)-C(38)-C(39)	116.1(3)
C(37)-C(38)-H(38)	122.0	C(39)-C(38)-H(38)	122.0
C(40)-C(39)-C(38)	116.5(3)	C(40)-C(39)-H(39)	121.7
C(38)-C(39)-H(39)	121.7	C(39)-C(40)-C(41)	125.8(3)
C(39)-C(40)-P(2)	107.2(3)	C(41)-C(40)-P(2)	127.0(3)
C(42)-C(41)-C(46)	118.4(3)	C(42)-C(41)-C(40)	120.5(3)
C(46)-C(41)-C(40)	121.1(3)	C(41)-C(42)-C(43)	121.6(4)
C(41)-C(42)-H(42)	119.2	C(43)-C(42)-H(42)	119.2
C(42)-C(43)-C(44)	119.6(4)	C(42)-C(43)-H(43)	120.2
C(44)-C(43)-H(43)	120.2	C(43)-C(44)-C(45)	120.0(4)
C(43)-C(44)-H(44)	120.0	C(45)-C(44)-H(44)	120.0
C(44)-C(45)-C(46)	119.7(4)	C(44)-C(45)-H(45)	120.1
C(46)-C(45)-H(45)	120.1	C(45)-C(46)-C(41)	120.6(4)
C(45)-C(46)-H(46)	119.7	C(41)-C(46)-H(46)	119.7
C(48)-C(47)-C(52)	120.4(3)	C(48)-C(47)-N(2)	118.5(3)
C(52)-C(47)-N(2)	121.0(3)	C(49)-C(48)-C(47)	119.8(4)
C(49)-C(48)-H(48)	120.1	C(47)-C(48)-H(48)	120.1
C(48)-C(49)-C(50)	121.0(4)	C(48)-C(49)-H(49)	119.5
C(50)-C(49)-H(49)	119.5	C(51)-C(50)-C(49)	119.1(4)
C(51)-C(50)-H(50)	120.4	C(49)-C(50)-H(50)	120.4
C(50)-C(51)-C(52)	121.7(4)	C(50)-C(51)-H(51)	119.1
C(52)-C(51)-H(51)	119.1	C(47)-C(52)-C(51)	117.9(3)
C(47)-C(52)-C(53)	122.5(3)	C(51)-C(52)-C(53)	119.6(3)
C(54)-C(53)-C(52)	124.6(3)	C(54)-C(53)-Rh(2)	70.1(2)
C(52)-C(53)-Rh(2)	120.4(2)	C(54)-C(53)-H(53)	117.7
C(52)-C(53)-H(53)	117.7	Rh(2)-C(53)-H(53)	79.8
C(53)-C(54)-C(55)	125.0(3)	C(53)-C(54)-Rh(2)	71.1(2)
C(55)-C(54)-Rh(2)	118.1(2)	C(53)-C(54)-H(54)	117.5
C(55)-C(54)-H(54)	117.5	Rh(2)-C(54)-H(54)	80.9
C(60)-C(55)-C(56)	117.7(3)	C(60)-C(55)-C(54)	123.6(3)
C(56)-C(55)-C(54)	118.8(3)	C(57)-C(56)-C(55)	120.3(3)
C(57)-C(56)-H(56)	119.9	C(55)-C(56)-H(56)	119.9
C(58)-C(57)-C(56)	120.7(3)	C(58)-C(57)-H(57)	119.6
C(56)-C(57)-H(57)	119.6	C(57)-C(58)-C(59)	120.0(3)
C(57)-C(58)-H(58)	120.0	C(59)-C(58)-H(58)	120.0
C(58)-C(59)-C(60)	120.2(3)	C(58)-C(59)-H(59)	119.9
C(60)-C(59)-H(59)	119.9	C(59)-C(60)-C(55)	121.0(3)
C(59)-C(60)-N(2)	118.7(3)	C(55)-C(60)-N(2)	120.2(3)

I.4. Complexe [Rh(3)$_2$][BF$_4$] (7) et [Rh(COD)(3)][BF$_4$] (6)



Cristallisation conjointe de [Rh(COD)(**3**)][BF$_4$] (**6**) et [Rh(**3**)$_2$][BF$_4$] (**7**).

Compound	rhazaptrop
Molecular formula	$C_{60}H_{44}N_2P_2Rh$,$C_{38}H_{34}NPRh$,3*CH_2Cl_2,2(BF_4)
Molecular weight	2024.76
Crystal habit	deep red block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.18
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	12.6780(10)
b(Å)	13.3910(10)
c(Å)	26.9340(10)
α(°)	94.9880(10)
β(°)	91.5020(10)
γ(°)	93.5800(10)
V(Å^3)	4544.1(5)
Z	2
d(g-cm^{-3})	1.480
F(000)	2060
μ(cm^{-1})	0.659
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8795 min, 0.8906 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-15 16 ; -17 17 ; -34 34
Reflections measured	28651
Unique data	20496
Rint	0.0263
Reflections used	15210
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	1091
Reflections / parameter	13
wR2	0.1682
R1	0.0543
Weights a, b	0.0980 ; 1.8565
GoF	1.073
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.580(0.090) / -0.819(0.090)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Rh(1)-C(36)	2.205(4)	Rh(1)-P(1)	2.217(1)
Rh(1)-C(35)	2.224(4)	Rh(1)-C(24)	2.249(4)
Rh(1)-C(31)	2.291(4)	Rh(1)-C(23)	2.306(4)
Rh(1)-C(32)	2.320(4)	P(1)-N(1)	1.718(3)
P(1)-C(4)	1.819(4)	P(1)-C(1)	1.829(4)
N(1)-C(17)	1.428(5)	N(1)-C(30)	1.462(4)
C(1)-C(2)	1.360(5)	C(1)-C(5)	1.454(5)
C(2)-C(3)	1.452(6)	C(3)-C(4)	1.357(6)

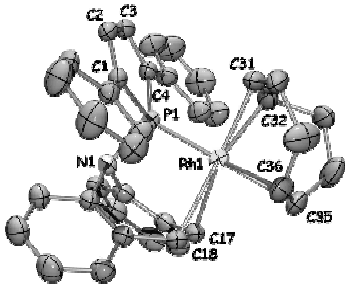
C(4)-C(11)	1.471(5)	C(5)-C(6)	1.402(6)
C(5)-C(10)	1.406(6)	C(6)-C(7)	1.384(6)
C(7)-C(8)	1.385(8)	C(8)-C(9)	1.405(8)
C(9)-C(10)	1.351(6)	C(11)-C(16)	1.391(6)
C(11)-C(12)	1.412(6)	C(12)-C(13)	1.395(7)
C(13)-C(14)	1.414(9)	C(14)-C(15)	1.353(8)
C(15)-C(16)	1.379(6)	C(17)-C(18)	1.395(5)
C(17)-C(22)	1.402(5)	C(18)-C(19)	1.384(6)
C(19)-C(20)	1.386(7)	C(20)-C(21)	1.381(6)
C(21)-C(22)	1.396(5)	C(22)-C(23)	1.484(5)
C(23)-C(24)	1.392(5)	C(24)-C(25)	1.471(5)
C(25)-C(26)	1.402(5)	C(25)-C(30)	1.407(5)
C(26)-C(27)	1.378(6)	C(27)-C(28)	1.385(6)
C(28)-C(29)	1.395(5)	C(29)-C(30)	1.379(5)
C(31)-C(32)	1.345(6)	C(31)-C(38)	1.515(6)
C(32)-C(33)	1.489(7)	C(33)-C(34)	1.40(1)
C(33)-C(34A)	1.54(2)	C(34)-C(35)	1.56(1)
C(37)-C(38)	1.52(1)	C(37)-C(36)	1.53(1)
C(34A)-C(35)	1.52(1)	C(37A)-C(38)	1.39(1)
C(37A)-C(36)	1.55(1)	C(35)-C(36)	1.352(6)
Rh(2)-P(2)	2.236(1)	Rh(2)-P(3)	2.237(1)
Rh(2)-C(91)	2.307(3)	Rh(2)-C(61)	2.312(3)
Rh(2)-C(62)	2.344(3)	Rh(2)-C(92)	2.359(3)
P(2)-N(2)	1.726(3)	P(2)-C(42)	1.827(4)
P(2)-C(39)	1.829(4)	P(3)-N(3)	1.726(3)
P(3)-C(69)	1.822(3)	P(3)-C(72)	1.839(4)
N(2)-C(55)	1.446(4)	N(2)-C(68)	1.453(4)
N(3)-C(98)	1.439(5)	N(3)-C(85)	1.444(4)
C(39)-C(40)	1.351(5)	C(39)-C(43)	1.464(5)
C(40)-C(41)	1.435(6)	C(41)-C(42)	1.347(5)
C(42)-C(49)	1.468(5)	C(43)-C(48)	1.388(6)
C(43)-C(44)	1.401(5)	C(44)-C(45)	1.356(7)
C(45)-C(46)	1.398(8)	C(46)-C(47)	1.370(7)
C(47)-C(48)	1.382(6)	C(49)-C(50)	1.392(6)
C(49)-C(54)	1.411(5)	C(50)-C(51)	1.389(6)
C(51)-C(52)	1.385(6)	C(52)-C(53)	1.391(7)
C(53)-C(54)	1.376(6)	C(55)-C(56)	1.383(5)
C(55)-C(60)	1.397(5)	C(56)-C(57)	1.376(6)
C(57)-C(58)	1.381(7)	C(58)-C(59)	1.390(6)
C(59)-C(60)	1.397(5)	C(60)-C(61)	1.470(5)
C(61)-C(62)	1.373(5)	C(62)-C(63)	1.464(5)
C(63)-C(64)	1.397(5)	C(63)-C(68)	1.409(5)
C(64)-C(65)	1.384(6)	C(65)-C(66)	1.391(7)
C(66)-C(67)	1.394(6)	C(67)-C(68)	1.388(6)
C(69)-C(70)	1.349(5)	C(69)-C(73)	1.478(5)
C(70)-C(71)	1.432(6)	C(71)-C(72)	1.350(5)
C(72)-C(79)	1.473(5)	C(73)-C(74)	1.385(5)
C(73)-C(78)	1.395(5)	C(74)-C(75)	1.383(5)
C(75)-C(76)	1.373(6)	C(76)-C(77)	1.353(7)
C(77)-C(78)	1.378(6)	C(79)-C(84)	1.389(5)
C(79)-C(80)	1.415(5)	C(80)-C(81)	1.360(6)
C(81)-C(82)	1.380(7)	C(82)-C(83)	1.375(6)
C(83)-C(84)	1.394(6)	C(85)-C(86)	1.392(5)
C(85)-C(90)	1.403(5)	C(86)-C(87)	1.374(5)
C(87)-C(88)	1.400(6)	C(88)-C(89)	1.368(6)
C(89)-C(90)	1.397(5)	C(90)-C(91)	1.466(5)
C(91)-C(92)	1.375(5)	C(92)-C(93)	1.473(5)
C(93)-C(98)	1.408(5)	C(93)-C(94)	1.410(5)
C(94)-C(95)	1.393(6)	C(95)-C(96)	1.373(7)
C(96)-C(97)	1.382(6)	C(97)-C(98)	1.386(5)
B(1)-F(1)	1.325(6)	B(1)-F(4)	1.336(6)
B(1)-F(3)	1.359(6)	B(1)-F(2)	1.364(6)
B(2)-F(5)	1.320(7)	B(2)-F(8)	1.349(7)
B(2)-F(6)	1.358(6)	B(2)-F(7)	1.379(6)
C(99)-Cl(1)	1.730(7)	C(99)-Cl(2)	1.736(7)

C(36)-Rh(1)-P(1)	90.5(1)	C(36)-Rh(1)-C(35)	35.5(2)
P(1)-Rh(1)-C(35)	95.2(1)	C(36)-Rh(1)-C(24)	163.7(2)
P(1)-Rh(1)-C(24)	90.6(1)	C(35)-Rh(1)-C(24)	160.1(2)
C(36)-Rh(1)-C(31)	80.2(2)	P(1)-Rh(1)-C(31)	156.8(1)
C(35)-Rh(1)-C(31)	89.6(2)	C(24)-Rh(1)-C(31)	92.6(2)
C(36)-Rh(1)-C(23)	160.7(2)	P(1)-Rh(1)-C(23)	88.0(1)
C(35)-Rh(1)-C(23)	125.5(2)	C(24)-Rh(1)-C(23)	35.6(1)
C(31)-Rh(1)-C(23)	107.6(2)	C(36)-Rh(1)-C(32)	91.3(2)
P(1)-Rh(1)-C(32)	169.1(1)	C(35)-Rh(1)-C(32)	80.1(2)
C(24)-Rh(1)-C(32)	90.7(2)	C(31)-Rh(1)-C(32)	33.9(2)

C(23)-Rh(1)-C(32)	86.7(2)	N(1)-P(1)-C(4)	105.3(2)
N(1)-P(1)-C(1)	104.7(2)	C(4)-P(1)-C(1)	93.7(2)
N(1)-P(1)-Rh(1)	111.7(1)	C(4)-P(1)-Rh(1)	123.4(1)
C(1)-P(1)-Rh(1)	115.3(1)	C(17)-N(1)-C(30)	113.5(3)
C(17)-N(1)-P(1)	111.2(2)	C(30)-N(1)-P(1)	111.9(2)
C(2)-C(1)-C(5)	127.7(4)	C(2)-C(1)-P(1)	106.6(3)
C(5)-C(1)-P(1)	125.5(3)	C(1)-C(2)-C(3)	116.1(4)
C(4)-C(3)-C(2)	116.8(4)	C(3)-C(4)-C(11)	126.6(4)
C(3)-C(4)-P(1)	106.6(3)	C(11)-C(4)-P(1)	126.6(3)
C(6)-C(5)-C(10)	117.3(4)	C(6)-C(5)-C(1)	122.4(4)
C(10)-C(5)-C(1)	120.3(4)	C(7)-C(6)-C(5)	121.5(5)
C(6)-C(7)-C(8)	119.2(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120.2(5)
C(10)-C(9)-C(8)	119.7(5)	C(9)-C(10)-C(5)	122.1(5)
C(16)-C(11)-C(12)	118.2(4)	C(16)-C(11)-C(4)	122.7(4)
C(12)-C(11)-C(4)	119.1(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.0(5)
C(12)-C(13)-C(14)	119.4(5)	C(15)-C(14)-C(13)	120.3(5)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(5)	C(15)-C(16)-C(11)	121.6(4)
C(18)-C(17)-C(22)	120.2(3)	C(18)-C(17)-N(1)	118.0(3)
C(22)-C(17)-N(1)	121.7(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(4)
C(18)-C(19)-C(20)	120.3(4)	C(21)-C(20)-C(19)	119.8(4)
C(20)-C(21)-C(22)	121.1(4)	C(21)-C(22)-C(17)	118.6(4)
C(21)-C(22)-C(23)	118.6(4)	C(17)-C(22)-C(23)	122.8(3)
C(24)-C(23)-C(22)	126.4(3)	C(24)-C(23)-Rh(1)	70.0(2)
C(22)-C(23)-Rh(1)	116.7(2)	C(23)-C(24)-C(25)	125.2(3)
C(23)-C(24)-Rh(1)	74.4(2)	C(25)-C(24)-Rh(1)	113.4(2)
C(26)-C(25)-C(30)	117.6(3)	C(26)-C(25)-C(24)	118.6(3)
C(30)-C(25)-C(24)	123.8(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120.7(4)
C(26)-C(27)-C(28)	121.2(4)	C(27)-C(28)-C(29)	119.0(4)
C(30)-C(29)-C(28)	120.2(4)	C(29)-C(30)-C(25)	121.3(3)
C(29)-C(30)-N(1)	117.6(3)	C(25)-C(30)-N(1)	121.0(3)
C(32)-C(31)-C(38)	127.1(5)	C(32)-C(31)-Rh(1)	74.2(2)
C(38)-C(31)-Rh(1)	106.7(3)	C(31)-C(32)-C(33)	125.4(5)
C(31)-C(32)-Rh(1)	71.9(2)	C(33)-C(32)-Rh(1)	106.0(3)
C(34)-C(33)-C(32)	117.7(5)	C(34)-C(33)-C(34A)	31.3(5)
C(32)-C(33)-C(34A)	119.1(6)	C(33)-C(34)-C(35)	117.5(7)
C(38)-C(37)-C(36)	111.3(7)	C(35)-C(34A)-C(33)	111(1)
C(38)-C(37A)-C(36)	117.4(8)	C(36)-C(35)-C(34A)	142.9(8)
C(36)-C(35)-C(34)	114.0(6)	C(34A)-C(35)-C(34)	30.3(5)
C(36)-C(35)-Rh(1)	71.4(2)	C(34A)-C(35)-Rh(1)	105.3(5)
C(34)-C(35)-Rh(1)	109.0(4)	C(35)-C(36)-C(37)	138.2(6)
C(35)-C(36)-C(37A)	111.9(8)	C(37)-C(36)-C(37A)	27.3(5)
C(35)-C(36)-Rh(1)	73.0(2)	C(37)-C(36)-Rh(1)	106.9(4)
C(37A)-C(36)-Rh(1)	110.2(5)	C(37A)-C(38)-C(31)	117.8(6)
C(37A)-C(38)-C(37)	28.6(6)	C(31)-C(38)-C(37)	118.7(5)
P(2)-Rh(2)-P(3)	95.01(3)	P(2)-Rh(2)-C(91)	147.2(1)
P(3)-Rh(2)-C(91)	88.9(1)	P(2)-Rh(2)-C(61)	88.7(1)
P(3)-Rh(2)-C(61)	146.9(1)	C(91)-Rh(2)-C(61)	105.4(1)
P(2)-Rh(2)-C(62)	89.0(1)	P(3)-Rh(2)-C(62)	175.8(1)
C(91)-Rh(2)-C(62)	87.0(1)	C(61)-Rh(2)-C(62)	34.3(1)
P(2)-Rh(2)-C(92)	176.4(1)	P(3)-Rh(2)-C(92)	88.2(1)
C(91)-Rh(2)-C(92)	34.2(1)	C(61)-Rh(2)-C(92)	87.7(1)
C(62)-Rh(2)-C(92)	87.8(1)	N(2)-P(2)-C(42)	104.3(2)
N(2)-P(2)-C(39)	103.1(2)	C(42)-P(2)-C(39)	93.4(2)
N(2)-P(2)-Rh(2)	110.8(1)	C(42)-P(2)-Rh(2)	115.0(1)
C(39)-P(2)-Rh(2)	127.2(1)	N(3)-P(3)-C(69)	102.5(2)
N(3)-P(3)-C(72)	107.1(2)	C(69)-P(3)-C(72)	93.2(2)
N(3)-P(3)-Rh(2)	111.1(1)	C(69)-P(3)-Rh(2)	113.8(1)
C(72)-P(3)-Rh(2)	125.8(1)	C(55)-N(2)-C(68)	112.9(3)
C(55)-N(2)-P(2)	112.2(2)	C(68)-N(2)-P(2)	113.4(2)
C(98)-N(3)-C(85)	111.3(3)	C(98)-N(3)-P(3)	112.7(2)
C(85)-N(3)-P(3)	114.8(2)	C(40)-C(39)-C(43)	126.5(3)
C(40)-C(39)-P(2)	106.1(3)	C(43)-C(39)-P(2)	127.4(3)
C(39)-C(40)-C(41)	117.1(3)	C(42)-C(41)-C(40)	116.9(4)
C(41)-C(42)-C(49)	126.7(4)	C(41)-C(42)-P(2)	106.4(3)
C(49)-C(42)-P(2)	126.6(3)	C(48)-C(43)-C(44)	117.4(4)
C(48)-C(43)-C(39)	122.6(3)	C(44)-C(43)-C(39)	120.1(4)
C(45)-C(44)-C(43)	120.8(5)	C(44)-C(45)-C(46)	121.3(4)
C(47)-C(46)-C(45)	118.4(4)	C(46)-C(47)-C(48)	120.3(5)
C(47)-C(48)-C(43)	121.6(4)	C(50)-C(49)-C(54)	118.1(4)
C(50)-C(49)-C(42)	122.9(3)	C(54)-C(49)-C(42)	119.0(4)
C(51)-C(50)-C(49)	121.0(4)	C(52)-C(51)-C(50)	120.0(4)
C(51)-C(52)-C(53)	119.8(4)	C(54)-C(53)-C(52)	120.4(4)
C(53)-C(54)-C(49)	120.7(4)	C(56)-C(55)-C(60)	121.0(3)
C(56)-C(55)-N(2)	118.4(3)	C(60)-C(55)-N(2)	120.6(3)
C(57)-C(56)-C(55)	119.7(4)	C(56)-C(57)-C(58)	120.7(4)
C(57)-C(58)-C(59)	119.7(4)	C(58)-C(59)-C(60)	120.5(4)
C(59)-C(60)-C(55)	118.3(3)	C(59)-C(60)-C(61)	118.3(3)

C(55)-C(60)-C(61)	123.3(3)	C(62)-C(61)-C(60)	125.8(3)
C(62)-C(61)-Rh(2)	74.2(2)	C(60)-C(61)-Rh(2)	115.4(2)
C(61)-C(62)-C(63)	126.0(3)	C(61)-C(62)-Rh(2)	71.5(2)
C(63)-C(62)-Rh(2)	115.7(2)	C(64)-C(63)-C(68)	117.9(4)
C(64)-C(63)-C(62)	119.2(3)	C(68)-C(63)-C(62)	122.9(3)
C(65)-C(64)-C(63)	121.2(4)	C(64)-C(65)-C(66)	119.8(4)
C(65)-C(66)-C(67)	120.7(4)	C(68)-C(67)-C(66)	118.8(4)
C(67)-C(68)-C(63)	121.6(3)	C(67)-C(68)-N(2)	117.3(3)
C(63)-C(68)-N(2)	121.0(3)	C(70)-C(69)-C(73)	124.8(3)
C(70)-C(69)-P(3)	107.0(3)	C(73)-C(69)-P(3)	128.1(3)
C(69)-C(70)-C(71)	116.3(3)	C(72)-C(71)-C(70)	117.7(3)
C(71)-C(72)-C(79)	126.3(3)	C(71)-C(72)-P(3)	105.6(3)
C(79)-C(72)-P(3)	127.7(3)	C(74)-C(73)-C(78)	118.2(4)
C(74)-C(73)-C(69)	123.1(3)	C(78)-C(73)-C(69)	118.6(4)
C(75)-C(74)-C(73)	120.8(4)	C(76)-C(75)-C(74)	119.7(4)
C(77)-C(76)-C(75)	120.3(4)	C(76)-C(77)-C(78)	120.9(4)
C(77)-C(78)-C(73)	120.0(4)	C(84)-C(79)-C(80)	118.4(4)
C(84)-C(79)-C(72)	123.1(3)	C(80)-C(79)-C(72)	118.5(4)
C(81)-C(80)-C(79)	120.1(4)	C(80)-C(81)-C(82)	121.3(4)
C(83)-C(82)-C(81)	119.7(4)	C(82)-C(83)-C(84)	120.1(4)
C(79)-C(84)-C(83)	120.4(4)	C(86)-C(85)-C(90)	120.8(3)
C(86)-C(85)-N(3)	118.9(3)	C(90)-C(85)-N(3)	120.2(3)
C(87)-C(86)-C(85)	120.3(4)	C(86)-C(87)-C(88)	119.2(4)
C(89)-C(88)-C(87)	120.7(4)	C(88)-C(89)-C(90)	121.0(4)
C(89)-C(90)-C(85)	117.8(3)	C(89)-C(90)-C(91)	118.5(3)
C(85)-C(90)-C(91)	123.5(3)	C(92)-C(91)-C(90)	125.3(3)
C(92)-C(91)-Rh(2)	74.9(2)	C(90)-C(91)-Rh(2)	114.6(2)
C(91)-C(92)-C(93)	126.4(3)	C(91)-C(92)-Rh(2)	70.8(2)
C(93)-C(92)-Rh(2)	114.9(2)	C(98)-C(93)-C(94)	118.0(4)
C(98)-C(93)-C(92)	123.5(3)	C(94)-C(93)-C(92)	118.4(4)
C(95)-C(94)-C(93)	119.7(4)	C(96)-C(95)-C(94)	121.0(4)
C(95)-C(96)-C(97)	120.3(4)	C(96)-C(97)-C(98)	119.8(4)
C(97)-C(98)-C(93)	121.1(3)	C(97)-C(98)-N(3)	118.2(3)
C(93)-C(98)-N(3)	120.4(3)	F(1)-B(1)-F(4)	105.2(5)
F(1)-B(1)-F(3)	112.1(5)	F(4)-B(1)-F(3)	108.0(4)
F(1)-B(1)-F(2)	109.3(4)	F(4)-B(1)-F(2)	111.5(4)
F(3)-B(1)-F(2)	110.5(4)	F(5)-B(2)-F(8)	108.0(6)
F(5)-B(2)-F(6)	110.4(5)	F(8)-B(2)-F(6)	108.4(5)
F(5)-B(2)-F(7)	110.5(5)	F(8)-B(2)-F(7)	108.6(5)
F(6)-B(2)-F(7)	110.8(4)	Cl(1)-C(99)-Cl(2)	114.9(4)

I.5. Complexe [Rh(COD)(3)][BF_4] (6)



Compound	rhcodazatrop
Molecular formula	$C_{38}H_{34}NPRh,BF_4,CH_2Cl_2$
Molecular weight	774.83
Crystal habit	orange needle
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.11x0.09
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	13.0450(10)

b(Å)	18.6660(10)
c(Å)	15.6270(10)
α(°)	90.00
β(°)	109.7510(10)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	3581.3(4)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.437
F(000)	1580
μ(cm^{-1})	0.646
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8710 min, 0.9442 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-18 18 ; -23 26 ; -22 21
Reflections measured	18499
Unique data	10414
Rint	0.0213
Reflections used	7941
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	435
Reflections / parameter	18
wR2	0.1503
R1	0.0463
Weights a, b	0.0875 ; 1.3488
GoF	1.054
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.609(0.090) / -0.740(0.090)

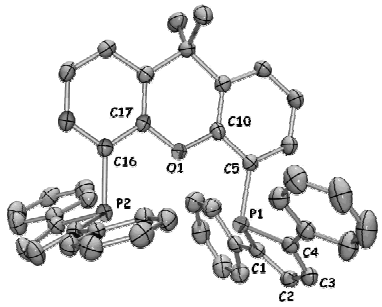
Table. Distances (A) et angles (deg)

Rh(1)-C(32)	2.185(3)	Rh(1)-C(31)	2.191(3)
Rh(1)-P(1)	2.2116(7	Rh(1)-C(18)	2.286(3)
Rh(1)-C(36)	2.308(3)	Rh(1)-C(35)	2.322(3)
Rh(1)-C(17)	2.341(3)	P(1)-N(1)	1.717(2)
P(1)-C(1)	1.821(3)	P(1)-C(4)	1.833(3)
N(1)-C(25)	1.436(3)	N(1)-C(24)	1.453(4)
C(1)-C(2)	1.351(4)	C(1)-C(5)	1.467(4)
C(2)-C(3)	1.455(4)	C(3)-C(4)	1.356(4)
C(4)-C(11)	1.466(4)	C(5)-C(6)	1.402(4)
C(5)-C(10)	1.403(4)	C(6)-C(7)	1.386(4)
C(7)-C(8)	1.367(5)	C(8)-C(9)	1.378(5)
C(9)-C(10)	1.387(5)	C(11)-C(16)	1.388(4)
C(11)-C(12)	1.392(4)	C(12)-C(13)	1.381(5)
C(13)-C(14)	1.363(6)	C(14)-C(15)	1.390(5)
C(15)-C(16)	1.386(4)	C(17)-C(18)	1.389(4)
C(17)-C(30)	1.466(5)	C(18)-C(19)	1.472(4)
C(19)-C(20)	1.403(4)	C(19)-C(24)	1.410(4)
C(20)-C(21)	1.382(4)	C(21)-C(22)	1.372(5)
C(22)-C(23)	1.404(4)	C(23)-C(24)	1.383(4)
C(25)-C(26)	1.392(4)	C(25)-C(30)	1.410(4)
C(26)-C(27)	1.395(4)	C(27)-C(28)	1.401(6)
C(28)-C(29)	1.377(5)	C(29)-C(30)	1.398(4)
C(31)-C(32)	1.375(5)	C(31)-C(38)	1.52(2)
C(31)-C(38A)	1.526(9)	C(32)-C(33A)	1.536(9)

C(32)-C(33)	1.58(1)	C(34)-C(33)	1.42(1)
C(34)-C(33A)	1.50(1)	C(34)-C(35)	1.507(5)
C(35)-C(36)	1.353(5)	C(36)-C(37)	1.496(5)
C(37)-C(38A)	1.44(1)	C(37)-C(38)	1.50(2)
B(1)-F(3)	1.368(4)	B(1)-F(1)	1.374(4)
B(1)-F(4)	1.377(4)	B(1)-F(2)	1.383(4)

C(32)-Rh(1)-C(31)	36.6(1)	C(32)-Rh(1)-P(1)	94.1(1)
C(31)-Rh(1)-P(1)	92.3(1)	C(32)-Rh(1)-C(18)	157.8(1)
C(31)-Rh(1)-C(18)	165.2(1)	P(1)-Rh(1)-C(18)	89.45(8)
C(32)-Rh(1)-C(36)	92.2(1)	C(31)-Rh(1)-C(36)	80.0(1)
P(1)-Rh(1)-C(36)	157.4(1)	C(18)-Rh(1)-C(36)	92.9(1)
C(32)-Rh(1)-C(35)	80.8(1)	C(31)-Rh(1)-C(35)	89.7(1)
P(1)-Rh(1)-C(35)	168.5(1)	C(18)-Rh(1)-C(35)	91.4(1)
C(36)-Rh(1)-C(35)	34.0(1)	C(32)-Rh(1)-C(17)	123.3(1)
C(31)-Rh(1)-C(17)	159.8(1)	P(1)-Rh(1)-C(17)	87.08(8)
C(18)-Rh(1)-C(17)	34.9(1)	C(36)-Rh(1)-C(17)	107.4(1)
C(35)-Rh(1)-C(17)	87.1(1)	N(1)-P(1)-C(1)	104.7(1)
N(1)-P(1)-C(4)	103.2(1)	C(1)-P(1)-C(4)	94.0(1)
N(1)-P(1)-Rh(1)	112.67(8)	C(1)-P(1)-Rh(1)	112.4(1)
C(4)-P(1)-Rh(1)	126.8(1)	C(25)-N(1)-C(24)	111.6(2)
C(25)-N(1)-P(1)	113.4(2)	C(24)-N(1)-P(1)	111.8(2)
C(2)-C(1)-C(5)	127.7(2)	C(2)-C(1)-P(1)	107.0(2)
C(5)-C(1)-P(1)	124.9(2)	C(1)-C(2)-C(3)	115.9(2)
C(4)-C(3)-C(2)	117.5(2)	C(3)-C(4)-C(11)	127.9(3)
C(3)-C(4)-P(1)	105.6(2)	C(11)-C(4)-P(1)	126.5(2)
C(6)-C(5)-C(10)	117.4(3)	C(6)-C(5)-C(1)	121.4(2)
C(10)-C(5)-C(1)	121.1(3)	C(7)-C(6)-C(5)	121.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.2(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(3)	C(9)-C(10)-C(5)	120.5(3)
C(16)-C(11)-C(12)	117.8(3)	C(16)-C(11)-C(4)	122.5(3)
C(12)-C(11)-C(4)	119.7(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.9(3)
C(14)-C(13)-C(12)	121.0(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(3)	C(15)-C(16)-C(11)	121.2(3)
C(18)-C(17)-C(30)	125.4(3)	C(18)-C(17)-Rh(1)	70.4(2)
C(30)-C(17)-Rh(1)	118.4(2)	C(17)-C(18)-C(19)	125.5(3)
C(17)-C(18)-Rh(1)	74.7(2)	C(19)-C(18)-Rh(1)	113.7(2)
C(20)-C(19)-C(24)	117.8(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.0(3)
C(24)-C(19)-C(18)	123.2(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.4(3)
C(22)-C(21)-C(20)	121.7(3)	C(21)-C(22)-C(23)	118.9(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)	C(23)-C(24)-C(19)	120.9(3)
C(23)-C(24)-N(1)	117.9(3)	C(19)-C(24)-N(1)	121.1(2)
C(26)-C(25)-C(30)	120.5(3)	C(26)-C(25)-N(1)	118.2(3)
C(30)-C(25)-N(1)	121.2(3)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(3)
C(26)-C(27)-C(28)	119.8(3)	C(29)-C(28)-C(27)	119.9(3)
C(28)-C(29)-C(30)	121.5(3)	C(29)-C(30)-C(25)	118.3(3)
C(29)-C(30)-C(17)	119.0(3)	C(25)-C(30)-C(17)	122.7(3)
C(32)-C(31)-C(38)	139.6(7)	C(32)-C(31)-C(38A)	116.1(6)
C(38)-C(31)-C(38A)	24.6(5)	C(32)-C(31)-Rh(1)	71.5(2)
C(38)-C(31)-Rh(1)	107.9(6)	C(38A)-C(31)-Rh(1)	111.6(4)
C(31)-C(32)-C(33A)	134.0(6)	C(31)-C(32)-C(33)	109.6(8)
C(33A)-C(32)-C(33)	26.0(5)	C(31)-C(32)-Rh(1)	71.9(2)
C(33A)-C(32)-Rh(1)	106.4(4)	C(33)-C(32)-Rh(1)	111.0(5)
C(33)-C(34)-C(33A)	27.7(5)	C(33)-C(34)-C(35)	118.6(6)
C(33A)-C(34)-C(35)	117.8(4)	C(36)-C(35)-C(34)	126.0(3)
C(36)-C(35)-Rh(1)	72.5(2)	C(34)-C(35)-Rh(1)	106.6(2)
C(35)-C(36)-C(37)	124.2(4)	C(35)-C(36)-Rh(1)	73.6(2)
C(37)-C(36)-Rh(1)	107.2(2)	C(38A)-C(37)-C(36)	117.1(4)
C(38A)-C(37)-C(38)	25.4(6)	C(36)-C(37)-C(38)	118.4(6)
C(34)-C(33)-C(32)	116(1)	C(37)-C(38)-C(31)	114(1)
C(34)-C(33A)-C(32)	114.5(7)	C(37)-C(38A)-C(31)	117.1(6)
F(3)-B(1)-F(1)	110.0(3)	F(3)-B(1)-F(4)	111.4(3)
F(1)-B(1)-F(4)	110.0(3)	F(3)-B(1)-F(2)	108.4(3)
F(1)-B(1)-F(2)	107.3(3)	F(4)-B(1)-F(2)	109.6(3)

I.6. Ligand DPP-Xantphos (10)



Compound	p2pphxant
Molecular formula	$C_{47}H_{36}OP_2$
Molecular weight	678.70
Crystal habit	lemon yellow plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.16x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	11.8190(10)
b(Å)	17.3510(10)
c(Å)	17.5840(10)
α(°)	90.00
β(°)	101.0650(10)
γ(°)	90.00
V(Å³)	3538.9(4)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.274
F(000)	1424
μ(cm^{-1})	0.160
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9657 min, 0.9842 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-15 15 ; -22 20 ; -22 22
Reflections measured	14286
Unique data	8085
Rint	0.0267
Reflections used	5733
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constrained
Parameters refined	454
Reflections / parameter	12
wR2	0.1163

R1	0.0412
Weights a, b	0.0620 ; 0.0735
GoF	1.030
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.286(0.045) / -0.287(0.045)

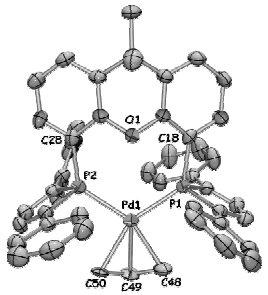
Table. Distances (A) et angles (deg)

P(1)-C(4)	1.807(2)	P(1)-C(1)	1.808(2)
P(1)-C(5)	1.830(2)	P(2)-C(18)	1.812(2)
P(2)-C(21)	1.814(2)	P(2)-C(16)	1.836(2)
O(1)-C(10)	1.377(2)	O(1)-C(17)	1.386(2)
C(1)-C(2)	1.364(2)	C(1)-C(22)	1.470(2)
C(2)-C(3)	1.433(2)	C(3)-C(4)	1.367(2)
C(4)-C(28)	1.470(2)	C(5)-C(6)	1.393(2)
C(5)-C(10)	1.401(2)	C(6)-C(7)	1.382(2)
C(7)-C(8)	1.385(2)	C(8)-C(9)	1.390(2)
C(9)-C(10)	1.387(2)	C(9)-C(11)	1.528(2)
C(11)-C(12)	1.522(2)	C(11)-C(34)	1.539(2)
C(11)-C(35)	1.544(2)	C(12)-C(17)	1.391(2)
C(12)-C(13)	1.400(2)	C(13)-C(14)	1.384(2)
C(14)-C(15)	1.379(2)	C(15)-C(16)	1.394(2)
C(16)-C(17)	1.394(2)	C(18)-C(19)	1.359(2)
C(18)-C(36)	1.466(2)	C(19)-C(20)	1.437(2)
C(20)-C(21)	1.355(2)	C(21)-C(42)	1.468(2)
C(22)-C(23)	1.396(2)	C(22)-C(27)	1.397(2)
C(23)-C(24)	1.389(3)	C(24)-C(25)	1.384(3)
C(25)-C(26)	1.371(3)	C(26)-C(27)	1.382(3)
C(28)-C(29)	1.393(2)	C(28)-C(33)	1.400(2)
C(29)-C(30)	1.378(3)	C(30)-C(31)	1.372(3)
C(31)-C(32)	1.381(3)	C(32)-C(33)	1.381(3)
C(36)-C(37)	1.393(2)	C(36)-C(41)	1.393(2)
C(37)-C(38)	1.383(3)	C(38)-C(39)	1.374(3)
C(39)-C(40)	1.378(3)	C(40)-C(41)	1.385(2)
C(42)-C(43)	1.397(2)	C(42)-C(47)	1.403(2)
C(43)-C(44)	1.386(2)	C(44)-C(45)	1.376(2)
C(45)-C(46)	1.385(2)	C(46)-C(47)	1.380(2)

C(4)-P(1)-C(1)	91.88(7)	C(4)-P(1)-C(5)	103.28(7)
C(1)-P(1)-C(5)	107.02(7)	C(18)-P(2)-C(21)	91.41(7)
C(18)-P(2)-C(16)	103.33(7)	C(21)-P(2)-C(16)	104.49(7)
C(10)-O(1)-C(17)	119.8(1)	C(2)-C(1)-C(22)	127.2(2)
C(2)-C(1)-P(1)	107.6(1)	C(22)-C(1)-P(1)	125.0(1)
C(1)-C(2)-C(3)	115.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)	114.9(2)
C(3)-C(4)-C(28)	127.7(2)	C(3)-C(4)-P(1)	107.9(1)
C(28)-C(4)-P(1)	124.2(1)	C(6)-C(5)-C(10)	118.2(1)
C(6)-C(5)-P(1)	122.4(1)	C(10)-C(5)-P(1)	119.4(1)
C(7)-C(6)-C(5)	120.3(1)	C(6)-C(7)-C(8)	119.9(2)
C(7)-C(8)-C(9)	121.9(2)	C(10)-C(9)-C(8)	117.1(1)
C(10)-C(9)-C(11)	122.2(1)	C(8)-C(9)-C(11)	120.6(1)
O(1)-C(10)-C(9)	122.8(1)	O(1)-C(10)-C(5)	114.6(1)
C(9)-C(10)-C(5)	122.6(1)	C(12)-C(11)-C(9)	110.4(1)
C(12)-C(11)-C(34)	109.3(1)	C(9)-C(11)-C(34)	108.2(1)
C(12)-C(11)-C(35)	109.2(1)	C(9)-C(11)-C(35)	109.2(1)
C(34)-C(11)-C(35)	110.4(1)	C(17)-C(12)-C(13)	116.8(1)
C(17)-C(12)-C(11)	122.7(1)	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(1)
C(14)-C(13)-C(12)	121.5(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(1)
C(14)-C(15)-C(16)	121.1(2)	C(15)-C(16)-C(17)	117.5(1)
C(15)-C(16)-P(2)	121.8(1)	C(17)-C(16)-P(2)	120.7(1)
O(1)-C(17)-C(12)	122.1(1)	O(1)-C(17)-C(16)	114.7(1)
C(12)-C(17)-C(16)	123.3(1)	C(19)-C(18)-C(36)	127.2(2)
C(19)-C(18)-P(2)	108.5(1)	C(36)-C(18)-P(2)	124.0(1)
C(18)-C(19)-C(20)	115.0(2)	C(21)-C(20)-C(19)	115.5(2)
C(20)-C(21)-C(42)	126.6(2)	C(20)-C(21)-P(2)	108.3(1)
C(42)-C(21)-P(2)	124.2(1)	C(23)-C(22)-C(27)	117.8(2)
C(23)-C(22)-C(1)	121.1(2)	C(27)-C(22)-C(1)	121.1(2)
C(24)-C(23)-C(22)	121.0(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.8(2)
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)	120.5(2)
C(26)-C(27)-C(22)	120.9(2)	C(29)-C(28)-C(33)	117.4(2)
C(29)-C(28)-C(4)	121.5(2)	C(33)-C(28)-C(4)	121.1(2)
C(30)-C(29)-C(28)	121.1(2)	C(31)-C(30)-C(29)	120.7(2)
C(30)-C(31)-C(32)	119.5(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.1(2)
C(32)-C(33)-C(28)	121.1(2)	C(37)-C(36)-C(41)	117.5(2)
C(37)-C(36)-C(18)	121.1(2)	C(41)-C(36)-C(18)	121.3(2)
C(38)-C(37)-C(36)	121.2(2)	C(39)-C(38)-C(37)	120.4(2)
C(38)-C(39)-C(40)	119.4(2)	C(39)-C(40)-C(41)	120.4(2)

C(40)-C(41)-C(36)	121.0(2)	C(43)-C(42)-C(47)	117.6(2)
C(43)-C(42)-C(21)	121.5(1)	C(47)-C(42)-C(21)	121.0(1)
C(44)-C(43)-C(42)	120.9(2)	C(45)-C(44)-C(43)	120.6(2)
C(44)-C(45)-C(46)	119.5(2)	C(47)-C(46)-C(45)	120.3(2)
C(46)-C(47)-C(42)	121.2(2)		

I.7. Complexe [Pd(η^3-allyl)(10)][OTf] (11OTf)



Compound	gm231
Molecular formula	2($C_{50}H_{41}OP_2Pd$),2(CF_3O_3S),CH_2Cl_2
Molecular weight	2120.33
Crystal habit	Yellow Needle
Crystal dimensions(mm)	0.16x0.04x0.04
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	11.1860(10)
b(Å)	55.1920(10)
c(Å)	15.3040(10)
α(°)	90.00
β(°)	97.4120(10)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	9369.4(11)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.503
F(000)	4320
μ(cm^{-1})	0.681
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8988 min, 0.9733 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	26.37
HKL ranges	-13 11 ; -63 68 ; -14 19
Reflections measured	51275
Unique data	17259
Rint	0.0345

Reflections used	13013
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	1138
Reflections / parameter	11
wR2	0.2128
R1	0.0614
Weights a, b	0.1418 ; 0.0000
GoF	1.132
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.966(0.132) / -1.083(0.132)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Pd(1)-C(50B)	2.12(3)	Pd(1)-C(48B)	2.12(1)
Pd(1)-C(49B)	2.14(2)	Pd(1)-C(49A)	2.167(6)
Pd(1)-C(48A)	2.175(7)	Pd(1)-C(50A)	2.21(1)
Pd(1)-P(1)	2.332(1)	Pd(1)-P(2)	2.338(1)
Pd(2)-C(100)	2.156(5)	Pd(2)-C(98)	2.167(5)
Pd(2)-C(99A)	2.183(6)	Pd(2)-C(99B)	2.33(1)
Pd(2)-P(3)	2.350(1)	Pd(2)-P(4)	2.359(1)
O(1)-C(17)	1.387(5)	O(1)-C(29)	1.387(6)
O(2)-C(79)	1.382(5)	O(2)-C(67)	1.385(5)
P(1)-C(10)	1.812(5)	P(1)-C(18)	1.825(5)
P(1)-C(7)	1.826(5)	P(2)-C(41)	1.809(5)
P(2)-C(38)	1.809(5)	P(2)-C(28)	1.820(5)
P(3)-C(78)	1.820(5)	P(3)-C(91)	1.823(5)
P(3)-C(88)	1.835(5)	P(4)-C(57)	1.824(5)
P(4)-C(60)	1.825(5)	P(4)-C(68)	1.828(5)
C(1)-C(6)	1.390(7)	C(1)-C(2)	1.391(8)
C(1)-H(1)	0.9500	C(2)-C(3)	1.38(1)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.38(1)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.385(8)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.405(7)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.454(7)
C(7)-C(8)	1.370(7)	C(8)-C(9)	1.433(7)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.339(7)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.464(7)
C(11)-C(16)	1.388(7)	C(11)-C(12)	1.399(7)
C(12)-C(13)	1.401(8)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.354(8)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.387(8)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.378(7)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.384(6)
C(17)-C(22)	1.390(6)	C(18)-C(19)	1.403(6)
C(19)-C(20)	1.381(7)	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.363(7)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.406(6)	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.516(7)	C(23)-C(31)	1.528(7)
C(23)-C(30)	1.549(7)	C(23)-C(24)	1.559(7)
C(24)-C(29)	1.373(6)	C(24)-C(25)	1.380(7)
C(25)-C(26)	1.382(7)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.387(7)	C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(28)	1.394(7)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.397(7)	C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-C(37)	1.374(7)
C(32)-C(33)	1.385(7)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.398(8)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.363(8)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.367(8)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.417(7)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.464(7)	C(38)-C(39)	1.365(7)
C(39)-C(40)	1.424(7)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.365(7)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.462(7)	C(42)-C(47)	1.397(7)
C(42)-C(43)	1.400(7)	C(43)-C(44)	1.377(8)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.38(1)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.375(8)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.391(7)

C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
C(48A)-C(49A)	1.3600(1	C(48A)-H(48A)	0.9900
C(48A)-H(48B)	0.9900	C(49A)-C(50A)	1.3600(2)
C(49A)-H(49A)	1.0000	C(50A)-H(50A)	0.9900
C(50A)-H(50B)	0.9900	C(48B)-C(49B)	1.3600(2)
C(48B)-H(48C)	0.9900	C(48B)-H(48D)	0.9900
C(49B)-C(50B)	1.3600(1	C(49B)-H(49B)	1.0000
C(50B)-H(50C)	0.9900	C(50B)-H(50D)	0.9900
C(51)-C(52)	1.386(7)	C(51)-C(56)	1.388(7)
C(51)-H(51)	0.9500	C(52)-C(53)	1.365(8)
C(52)-H(52)	0.9500	C(53)-C(54)	1.374(7)
C(53)-H(53)	0.9500	C(54)-C(55)	1.371(7)
C(54)-H(54)	0.9500	C(55)-C(56)	1.409(7)
C(55)-H(55)	0.9500	C(56)-C(57)	1.469(7)
C(57)-C(58)	1.364(6)	C(58)-C(59)	1.430(7)
C(58)-H(58)	0.9500	C(59)-C(60)	1.364(7)
C(59)-H(59)	0.9500	C(60)-C(61)	1.455(7)
C(61)-C(66)	1.364(8)	C(61)-C(62)	1.385(7)
C(62)-C(63)	1.378(8)	C(62)-H(62)	0.9500
C(63)-C(64)	1.37(1)	C(63)-H(63)	0.9500
C(64)-C(65)	1.36(1)	C(64)-H(64)	0.9500
C(65)-C(66)	1.42(1)	C(65)-H(65)	0.9500
C(66)-H(66)	0.9500	C(67)-C(72)	1.382(6)
C(67)-C(68)	1.395(6)	C(68)-C(69)	1.394(7)
C(69)-C(70)	1.393(7)	C(69)-H(69)	0.9500
C(70)-C(71)	1.375(7)	C(70)-H(70)	0.9500
C(71)-C(72)	1.401(7)	C(71)-H(71)	0.9500
C(72)-C(73)	1.533(7)	C(73)-C(74)	1.524(7)
C(73)-C(80)	1.528(7)	C(73)-C(81)	1.554(7)
C(74)-C(79)	1.382(6)	C(74)-C(75)	1.391(7)
C(75)-C(76)	1.372(7)	C(75)-H(75)	0.9500
C(76)-C(77)	1.399(7)	C(76)-H(76)	0.9500
C(77)-C(78)	1.399(7)	C(77)-H(77)	0.9500
C(78)-C(79)	1.386(6)	C(80)-H(80A)	0.9800
C(80)-H(80B)	0.9800	C(80)-H(80C)	0.9800
C(81)-H(81A)	0.9800	C(81)-H(81B)	0.9800
C(81)-H(81C)	0.9800	C(82)-C(87)	1.380(7)
C(82)-C(83)	1.427(8)	C(82)-H(82)	0.9500
C(83)-C(84)	1.36(1)	C(83)-H(83)	0.9500
C(84)-C(85)	1.36(1)	C(84)-H(84)	0.9500
C(85)-C(86)	1.38(1)	C(85)-H(85)	0.9500
C(86)-C(87)	1.417(7)	C(86)-H(86)	0.9500
C(87)-C(88)	1.466(7)	C(88)-C(89)	1.347(7)
C(89)-C(90)	1.432(8)	C(89)-H(89)	0.9500
C(90)-C(91)	1.357(8)	C(90)-H(90)	0.9500
C(91)-C(92)	1.458(7)	C(92)-C(97)	1.382(8)
C(92)-C(93)	1.409(8)	C(93)-C(94)	1.36(1)
C(93)-H(93)	0.9500	C(94)-C(95)	1.39(1)
C(94)-H(94)	0.9500	C(95)-C(96)	1.35(1)
C(95)-H(95)	0.9500	C(96)-C(97)	1.39(1)
C(96)-H(96)	0.9500	C(97)-H(97)	0.9500
C(98)-C(99A)	1.359(1)	C(98)-C(99B)	1.360(1)
C(98)-H(98A)	0.9900	C(98)-H(98B)	0.9900
C(99A)-C(100)	1.359(1)	C(99A)-H(99A)	1.0000
C(99B)-C(100)	1.360(1)	C(99B)-H(99B)	1.0000
C(100)-H(10A)	0.9900	C(100)-H(10B)	0.9900
Cl(1)-C(101)	1.69(1)	Cl(2)-C(101)	1.72(1)
C(101)-H(10A)	0.9900	C(101)-H(10B)	0.9900
S(1)-O(5)	1.399(5)	S(1)-O(3)	1.413(5)
S(1)-O(4)	1.461(5)	S(1)-C(102)	1.79(1)
F(1)-C(102)	1.32(1)	F(2)-C(102)	1.31(1)
F(3)-C(102)	1.32(1)	S(2)-O(7)	1.438(4)
S(2)-O(8)	1.442(4)	S(2)-O(6)	1.444(4)
S(2)-C(103)	1.794(6)	F(4)-C(103)	1.334(7)
F(5)-C(103)	1.347(7)	F(6)-C(103)	1.334(6)

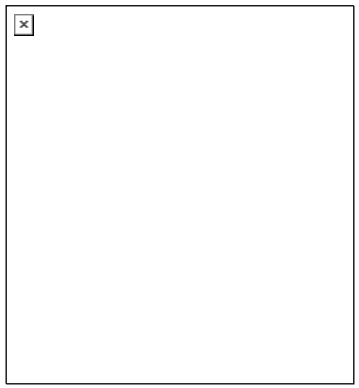
C(50B)-Pd(1)-C(48B)	68.8(7)	C(50B)-Pd(1)-C(49B)	37.2(4)
C(48B)-Pd(1)-C(49B)	37.2(2)	C(50B)-Pd(1)-C(49A)	34.3(7)
C(48B)-Pd(1)-C(49A)	36.2(6)	C(49B)-Pd(1)-C(49A)	23.3(4)
C(50B)-Pd(1)-C(48A)	68.8(7)	C(48B)-Pd(1)-C(48A)	1.2(3)
C(49B)-Pd(1)-C(48A)	36.7(6)	C(49A)-Pd(1)-C(48A)	36.50(8)
C(50B)-Pd(1)-C(50A)	11(1)	C(48B)-Pd(1)-C(50A)	66.7(6)
C(49B)-Pd(1)-C(50A)	31.2(6)	C(49A)-Pd(1)-C(50A)	36.2(1)
C(48A)-Pd(1)-C(50A)	66.4(3)	C(50B)-Pd(1)-P(1)	155.6(7)
C(48B)-Pd(1)-P(1)	87.8(5)	C(49B)-Pd(1)-P(1)	122.9(5)
C(49A)-Pd(1)-P(1)	121.4(2)	C(48A)-Pd(1)-P(1)	88.0(2)

C(50A)-Pd(1)-P(1)	154.0(2)	C(50B)-Pd(1)-P(2)	87.3(6)
C(48B)-Pd(1)-P(2)	156.1(5)	C(49B)-Pd(1)-P(2)	120.0(4)
C(49A)-Pd(1)-P(2)	120.7(2)	C(48A)-Pd(1)-P(2)	155.9(2)
C(50A)-Pd(1)-P(2)	89.6(2)	P(1)-Pd(1)-P(2)	116.08(4)
C(100)-Pd(2)-C(98)	67.5(1)	C(100)-Pd(2)-C(99A)	36.49(8)
C(98)-Pd(2)-C(99A)	36.39(7)	C(100)-Pd(2)-C(99B)	35.0(2)
C(98)-Pd(2)-C(99B)	34.9(2)	C(99A)-Pd(2)-C(99B)	24.5(7)
C(100)-Pd(2)-P(3)	154.2(1)	C(98)-Pd(2)-P(3)	87.0(1)
C(99A)-Pd(2)-P(3)	120.5(1)	C(99B)-Pd(2)-P(3)	119.4(2)
C(100)-Pd(2)-P(4)	87.4(1)	C(98)-Pd(2)-P(4)	154.8(1)
C(99A)-Pd(2)-P(4)	120.6(1)	C(99B)-Pd(2)-P(4)	120.3(2)
P(3)-Pd(2)-P(4)	117.96(4)	C(17)-O(1)-C(29)	113.9(3)
C(79)-O(2)-C(67)	114.7(3)	C(10)-P(1)-C(18)	101.3(2)
C(10)-P(1)-C(7)	92.3(2)	C(18)-P(1)-C(7)	103.8(2)
C(10)-P(1)-Pd(1)	111.1(2)	C(18)-P(1)-Pd(1)	128.3(2)
C(7)-P(1)-Pd(1)	113.8(2)	C(41)-P(2)-C(38)	93.0(2)
C(41)-P(2)-C(28)	103.9(2)	C(38)-P(2)-C(28)	104.0(2)
C(41)-P(2)-Pd(1)	109.6(2)	C(38)-P(2)-Pd(1)	111.3(2)
C(28)-P(2)-Pd(1)	128.9(2)	C(78)-P(3)-C(91)	103.2(2)
C(78)-P(3)-C(88)	106.2(2)	C(91)-P(3)-C(88)	92.0(2)
C(78)-P(3)-Pd(2)	125.5(2)	C(91)-P(3)-Pd(2)	112.0(2)
C(88)-P(3)-Pd(2)	112.5(2)	C(57)-P(4)-C(60)	92.2(2)
C(57)-P(4)-C(68)	104.1(2)	C(60)-P(4)-C(68)	104.9(2)
C(57)-P(4)-Pd(2)	114.9(2)	C(60)-P(4)-Pd(2)	106.8(2)
C(68)-P(4)-Pd(2)	127.7(2)	C(6)-C(1)-C(2)	121.1(5)
C(6)-C(1)-H(1)	119.5	C(2)-C(1)-H(1)	119.5
C(3)-C(2)-C(1)	119.8(6)	C(3)-C(2)-H(2)	120.1
C(1)-C(2)-H(2)	120.1	C(2)-C(3)-C(4)	119.7(6)
C(2)-C(3)-H(3)	120.2	C(4)-C(3)-H(3)	120.2
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(6)	C(3)-C(4)-H(4)	119.4
C(5)-C(4)-H(4)	119.4	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(5)
C(4)-C(5)-H(5)	120.2	C(6)-C(5)-H(5)	120.2
C(1)-C(6)-C(5)	118.5(5)	C(1)-C(6)-C(7)	121.8(5)
C(5)-C(6)-C(7)	119.7(5)	C(8)-C(7)-C(6)	126.8(5)
C(8)-C(7)-P(1)	107.1(4)	C(6)-C(7)-P(1)	126.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)	115.9(5)	C(7)-C(8)-H(8)	122.1
C(9)-C(8)-H(8)	122.1	C(10)-C(9)-C(8)	116.2(4)
C(10)-C(9)-H(9)	121.9	C(8)-C(9)-H(9)	121.9
C(9)-C(10)-C(11)	127.6(4)	C(9)-C(10)-P(1)	108.6(4)
C(11)-C(10)-P(1)	123.8(3)	C(16)-C(11)-C(12)	117.4(5)
C(16)-C(11)-C(10)	122.4(5)	C(12)-C(11)-C(10)	120.1(5)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(5)	C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(13)-C(12)-H(12)	120.1	C(14)-C(13)-C(12)	121.0(6)
C(14)-C(13)-H(13)	119.5	C(12)-C(13)-H(13)	119.5
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(6)	C(13)-C(14)-H(14)	119.9
C(15)-C(14)-H(14)	119.9	C(16)-C(15)-C(14)	118.9(6)
C(16)-C(15)-H(15)	120.5	C(14)-C(15)-H(15)	120.5
C(15)-C(16)-C(11)	122.5(5)	C(15)-C(16)-H(16)	118.7
C(11)-C(16)-H(16)	118.7	C(18)-C(17)-O(1)	116.3(4)
C(18)-C(17)-C(22)	124.8(4)	O(1)-C(17)-C(22)	118.9(4)
C(17)-C(18)-C(19)	116.8(4)	C(17)-C(18)-P(1)	122.0(4)
C(19)-C(18)-P(1)	121.2(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.7(5)
C(20)-C(19)-H(19)	120.2	C(18)-C(19)-H(19)	120.2
C(21)-C(20)-C(19)	122.0(5)	C(21)-C(20)-H(20)	119.0
C(19)-C(20)-H(20)	119.0	C(20)-C(21)-C(22)	120.6(5)
C(20)-C(21)-H(21)	119.7	C(22)-C(21)-H(21)	119.7
C(17)-C(22)-C(21)	116.0(4)	C(17)-C(22)-C(23)	118.4(4)
C(21)-C(22)-C(23)	125.6(4)	C(22)-C(23)-C(31)	112.4(4)
C(22)-C(23)-C(30)	109.4(4)	C(31)-C(23)-C(30)	109.5(4)
C(22)-C(23)-C(24)	106.9(4)	C(31)-C(23)-C(24)	111.0(4)
C(30)-C(23)-C(24)	107.4(4)	C(29)-C(24)-C(25)	118.5(4)
C(29)-C(24)-C(23)	116.7(4)	C(25)-C(24)-C(23)	124.7(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120.3(4)	C(24)-C(25)-H(25)	119.9
C(26)-C(25)-H(25)	119.9	C(25)-C(26)-C(27)	120.7(5)
C(25)-C(26)-H(26)	119.7	C(27)-C(26)-H(26)	119.7
C(26)-C(27)-C(28)	120.1(5)	C(26)-C(27)-H(27)	119.9
C(28)-C(27)-H(27)	119.9	C(27)-C(28)-C(29)	117.3(4)
C(27)-C(28)-P(2)	121.1(4)	C(29)-C(28)-P(2)	121.5(4)
C(24)-C(29)-O(1)	120.5(4)	C(24)-C(29)-C(28)	122.9(4)
O(1)-C(29)-C(28)	116.6(4)	C(23)-C(30)-H(30A)	109.5
C(23)-C(30)-H(30B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(23)-C(30)-H(30C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(23)-C(31)-H(31A)	109.5
C(23)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(23)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(37)-C(32)-C(33)	121.7(5)
C(37)-C(32)-H(32)	119.2	C(33)-C(32)-H(32)	119.2

C(32)-C(33)-C(34)	119.3(5)	C(32)-C(33)-H(33)	120.3
C(34)-C(33)-H(33)	120.3	C(35)-C(34)-C(33)	119.8(5)
C(35)-C(34)-H(34)	120.1	C(33)-C(34)-H(34)	120.1
C(34)-C(35)-C(36)	120.9(5)	C(34)-C(35)-H(35)	119.6
C(36)-C(35)-H(35)	119.6	C(35)-C(36)-C(37)	120.7(5)
C(35)-C(36)-H(36)	119.6	C(37)-C(36)-H(36)	119.6
C(32)-C(37)-C(36)	117.6(5)	C(32)-C(37)-C(38)	121.7(5)
C(36)-C(37)-C(38)	120.6(5)	C(39)-C(38)-C(37)	126.5(4)
C(39)-C(38)-P(2)	107.3(4)	C(37)-C(38)-P(2)	125.9(4)
C(38)-C(39)-C(40)	116.0(4)	C(38)-C(39)-H(39)	122.0
C(40)-C(39)-H(39)	122.0	C(41)-C(40)-C(39)	116.2(4)
C(41)-C(40)-H(40)	121.9	C(39)-C(40)-H(40)	121.9
C(40)-C(41)-C(42)	124.8(4)	C(40)-C(41)-P(2)	107.2(4)
C(42)-C(41)-P(2)	127.9(4)	C(47)-C(42)-C(43)	118.0(5)
C(47)-C(42)-C(41)	122.4(4)	C(43)-C(42)-C(41)	119.5(5)
C(44)-C(43)-C(42)	120.5(5)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
C(42)-C(43)-H(43)	119.8	C(45)-C(44)-C(43)	121.0(5)
C(45)-C(44)-H(44)	119.5	C(43)-C(44)-H(44)	119.5
C(46)-C(45)-C(44)	119.5(5)	C(46)-C(45)-H(45)	120.2
C(44)-C(45)-H(45)	120.2	C(45)-C(46)-C(47)	120.3(6)
C(45)-C(46)-H(46)	119.9	C(47)-C(46)-H(46)	119.9
C(46)-C(47)-C(42)	120.6(5)	C(46)-C(47)-H(47)	119.7
C(42)-C(47)-H(47)	119.7	C(49A)-C(48A)-Pd(1)	71.4(4)
C(49A)-C(48A)-H(48A)	116.5	Pd(1)-C(48A)-H(48A)	116.4
C(49A)-C(48A)-H(48B)	116.5	Pd(1)-C(48A)-H(48B)	116.5
H(48A)-C(48A)-H(48B)	113.4	C(48A)-C(49A)-C(50A)	123.86(1)
C(48A)-C(49A)-Pd(1)	72.1(4)	C(50A)-C(49A)-Pd(1)	73.5(6)
C(48A)-C(49A)-H(49A)	117.4	C(50A)-C(49A)-H(49A)	117.5
Pd(1)-C(49A)-H(49A)	117.5	C(49A)-C(50A)-Pd(1)	70.3(5)
C(49A)-C(50A)-H(50A)	116.6	Pd(1)-C(50A)-H(50A)	116.6
C(49A)-C(50A)-H(50B)	116.6	Pd(1)-C(50A)-H(50B)	116.6
H(50A)-C(50A)-H(50B)	113.6	C(49B)-C(48B)-Pd(1)	72.2(7)
C(49B)-C(48B)-H(48C)	116.3	Pd(1)-C(48B)-H(48C)	116.4
C(49B)-C(48B)-H(48D)	116.4	Pd(1)-C(48B)-H(48D)	116.4
H(48C)-C(48B)-H(48D)	113.4	C(48B)-C(49B)-C(50B)	123.86(1)
C(48B)-C(49B)-Pd(1)	70.6(6)	C(50B)-C(49B)-Pd(1)	71(1)
C(48B)-C(49B)-H(49B)	116.6	C(50B)-C(49B)-H(49B)	116.6
Pd(1)-C(49B)-H(49B)	116.5	C(49B)-C(50B)-Pd(1)	72(1)
C(49B)-C(50B)-H(50C)	116.3	Pd(1)-C(50B)-H(50C)	116.3
C(49B)-C(50B)-H(50D)	116.4	Pd(1)-C(50B)-H(50D)	116.4
H(50C)-C(50B)-H(50D)	113.3	C(52)-C(51)-C(56)	120.8(5)
C(52)-C(51)-H(51)	119.6	C(56)-C(51)-H(51)	119.6
C(53)-C(52)-C(51)	120.4(5)	C(53)-C(52)-H(52)	119.8
C(51)-C(52)-H(52)	119.8	C(52)-C(53)-C(54)	119.9(5)
C(52)-C(53)-H(53)	120.1	C(54)-C(53)-H(53)	120.1
C(55)-C(54)-C(53)	120.8(5)	C(55)-C(54)-H(54)	119.6
C(53)-C(54)-H(54)	119.6	C(54)-C(55)-C(56)	120.4(5)
C(54)-C(55)-H(55)	119.8	C(56)-C(55)-H(55)	119.8
C(51)-C(56)-C(55)	117.8(5)	C(51)-C(56)-C(57)	121.5(4)
C(55)-C(56)-C(57)	120.7(4)	C(58)-C(57)-C(56)	126.6(5)
C(58)-C(57)-P(4)	107.8(4)	C(56)-C(57)-P(4)	125.6(3)
C(57)-C(58)-C(59)	116.0(5)	C(57)-C(58)-H(58)	122.0
C(59)-C(58)-H(58)	122.0	C(60)-C(59)-C(58)	116.2(4)
C(60)-C(59)-H(59)	121.9	C(58)-C(59)-H(59)	121.9
C(59)-C(60)-C(61)	126.7(4)	C(59)-C(60)-P(4)	107.6(4)
C(61)-C(60)-P(4)	125.0(4)	C(66)-C(61)-C(62)	118.7(5)
C(66)-C(61)-C(60)	121.4(5)	C(62)-C(61)-C(60)	119.9(5)
C(63)-C(62)-C(61)	120.4(5)	C(63)-C(62)-H(62)	119.8
C(61)-C(62)-H(62)	119.8	C(64)-C(63)-C(62)	120.7(6)
C(64)-C(63)-H(63)	119.6	C(62)-C(63)-H(63)	119.6
C(65)-C(64)-C(63)	120.2(7)	C(65)-C(64)-H(64)	119.9
C(63)-C(64)-H(64)	119.9	C(64)-C(65)-C(66)	118.9(7)
C(64)-C(65)-H(65)	120.6	C(66)-C(65)-H(65)	120.6
C(61)-C(66)-C(65)	121.1(6)	C(61)-C(66)-H(66)	119.4
C(65)-C(66)-H(66)	119.4	C(72)-C(67)-O(2)	119.5(4)
C(72)-C(67)-C(68)	123.7(4)	O(2)-C(67)-C(68)	116.8(4)
C(69)-C(68)-C(67)	117.9(4)	C(69)-C(68)-P(4)	120.3(4)
C(67)-C(68)-P(4)	121.6(3)	C(70)-C(69)-C(68)	119.3(5)
C(70)-C(69)-H(69)	120.4	C(68)-C(69)-H(69)	120.4
C(71)-C(70)-C(69)	121.2(5)	C(71)-C(70)-H(70)	119.4
C(69)-C(70)-H(70)	119.4	C(70)-C(71)-C(72)	121.0(5)
C(70)-C(71)-H(71)	119.5	C(72)-C(71)-H(71)	119.5
C(67)-C(72)-C(71)	116.7(4)	C(67)-C(72)-C(73)	118.0(4)
C(71)-C(72)-C(73)	125.3(4)	C(74)-C(73)-C(80)	113.4(4)
C(74)-C(73)-C(72)	106.0(4)	C(80)-C(73)-C(72)	112.5(4)
C(74)-C(73)-C(81)	107.1(4)	C(80)-C(73)-C(81)	108.9(4)
C(72)-C(73)-C(81)	108.6(4)	C(79)-C(74)-C(75)	116.0(4)

C(79)-C(74)-C(73)	118.4(4)	C(75)-C(74)-C(73)	125.5(4)
C(76)-C(75)-C(74)	122.6(5)	C(76)-C(75)-H(75)	118.7
C(74)-C(75)-H(75)	118.7	C(75)-C(76)-C(77)	119.6(5)
C(75)-C(76)-H(76)	120.2	C(77)-C(76)-H(76)	120.2
C(76)-C(77)-C(78)	120.1(4)	C(76)-C(77)-H(77)	119.9
C(78)-C(77)-H(77)	119.9	C(79)-C(78)-C(77)	117.3(4)
C(79)-C(78)-P(3)	120.3(4)	C(77)-C(78)-P(3)	122.4(4)
O(2)-C(79)-C(74)	119.2(4)	O(2)-C(79)-C(78)	116.3(4)
C(74)-C(79)-C(78)	124.5(4)	C(73)-C(80)-H(80A)	109.5
C(73)-C(80)-H(80B)	109.5	H(80A)-C(80)-H(80B)	109.5
C(73)-C(80)-H(80C)	109.5	H(80A)-C(80)-H(80C)	109.5
H(80B)-C(80)-H(80C)	109.5	C(73)-C(81)-H(81A)	109.5
C(73)-C(81)-H(81B)	109.5	H(81A)-C(81)-H(81B)	109.5
C(73)-C(81)-H(81C)	109.5	H(81A)-C(81)-H(81C)	109.5
H(81B)-C(81)-H(81C)	109.5	C(87)-C(82)-C(83)	121.4(5)
C(87)-C(82)-H(82)	119.3	C(83)-C(82)-H(82)	119.3
C(84)-C(83)-C(82)	118.6(6)	C(84)-C(83)-H(83)	120.7
C(82)-C(83)-H(83)	120.7	C(85)-C(84)-C(83)	121.1(6)
C(85)-C(84)-H(84)	119.5	C(83)-C(84)-H(84)	119.5
C(84)-C(85)-C(86)	121.2(6)	C(84)-C(85)-H(85)	119.4
C(86)-C(85)-H(85)	119.4	C(85)-C(86)-C(87)	120.4(6)
C(85)-C(86)-H(86)	119.8	C(87)-C(86)-H(86)	119.8
C(82)-C(87)-C(86)	117.3(5)	C(82)-C(87)-C(88)	122.2(4)
C(86)-C(87)-C(88)	120.5(5)	C(89)-C(88)-C(87)	126.4(5)
C(89)-C(88)-P(3)	108.2(4)	C(87)-C(88)-P(3)	125.4(4)
C(88)-C(89)-C(90)	115.2(5)	C(88)-C(89)-H(89)	122.4
C(90)-C(89)-H(89)	122.4	C(91)-C(90)-C(89)	117.4(5)
C(91)-C(90)-H(90)	121.3	C(89)-C(90)-H(90)	121.3
C(90)-C(91)-C(92)	128.2(5)	C(90)-C(91)-P(3)	107.0(4)
C(92)-C(91)-P(3)	124.8(4)	C(97)-C(92)-C(93)	117.7(6)
C(97)-C(92)-C(91)	122.7(5)	C(93)-C(92)-C(91)	119.5(6)
C(94)-C(93)-C(92)	121.3(8)	C(94)-C(93)-H(93)	119.3
C(92)-C(93)-H(93)	119.3	C(93)-C(94)-C(95)	119.4(7)
C(93)-C(94)-H(94)	120.3	C(95)-C(94)-H(94)	120.3
C(96)-C(95)-C(94)	121.0(7)	C(96)-C(95)-H(95)	119.5
C(94)-C(95)-H(95)	119.5	C(95)-C(96)-C(97)	119.7(8)
C(95)-C(96)-H(96)	120.1	C(97)-C(96)-H(96)	120.1
C(92)-C(97)-C(96)	120.7(7)	C(92)-C(97)-H(97)	119.6
C(96)-C(97)-H(97)	119.6	C(99A)-C(98)-C(99B)	42(1)
C(99A)-C(98)-Pd(2)	72.4(3)	C(99B)-C(98)-Pd(2)	79.1(7)
C(99A)-C(98)-H(98A)	116.3	C(99B)-C(98)-H(98A)	150.8
Pd(2)-C(98)-H(98A)	116.3	C(99A)-C(98)-H(98B)	116.3
C(99B)-C(98)-H(98B)	76.3	Pd(2)-C(98)-H(98B)	116.3
H(98A)-C(98)-H(98B)	113.3	C(98)-C(99A)-C(100)	124.2(2)
C(98)-C(99A)-Pd(2)	71.2(3)	C(100)-C(99A)-Pd(2)	70.7(3)
C(98)-C(99A)-H(99A)	116.5	C(100)-C(99A)-H(99A)	116.5
Pd(2)-C(99A)-H(99A)	116.5	C(98)-C(99B)-C(100)	124.0(2)
C(98)-C(99B)-Pd(2)	65.9(6)	C(100)-C(99B)-Pd(2)	65.4(6)
C(98)-C(99B)-H(99B)	110.9	C(100)-C(99B)-H(99B)	110.9
Pd(2)-C(99B)-H(99B)	110.9	C(99A)-C(100)-C(99B)	42(1)
C(99A)-C(100)-Pd(2)	72.8(3)	C(99B)-C(100)-Pd(2)	79.6(7)
C(99A)-C(100)-H(10A)	116.3	C(99B)-C(100)-H(10A)	76.3
Pd(2)-C(100)-H(10A)	116.3	C(99A)-C(100)-H(10B)	116.3
C(99B)-C(100)-H(10B)	150.6	Pd(2)-C(100)-H(10B)	116.3
H(10A)-C(100)-H(10B)	113.3	Cl(1)-C(101)-Cl(2)	116.3(5)
Cl(1)-C(101)-H(10A)	108.2	Cl(2)-C(101)-H(10A)	108.2
Cl(1)-C(101)-H(10B)	108.2	Cl(2)-C(101)-H(10B)	108.2
H(10A)-C(101)-H(10B)	107.4	O(5)-S(1)-O(3)	114.5(4)
O(5)-S(1)-O(4)	118.2(4)	O(3)-S(1)-O(4)	113.0(3)
O(5)-S(1)-C(102)	102.1(4)	O(3)-S(1)-C(102)	104.1(5)
O(4)-S(1)-C(102)	102.2(4)	F(2)-C(102)-F(3)	108(1)
F(2)-C(102)-F(1)	107.5(8)	F(3)-C(102)-F(1)	107(1)
F(2)-C(102)-S(1)	111.2(7)	F(3)-C(102)-S(1)	112.9(6)
F(1)-C(102)-S(1)	110.7(8)	O(7)-S(2)-O(8)	115.3(2)
O(7)-S(2)-O(6)	114.6(2)	O(8)-S(2)-O(6)	115.3(2)
O(7)-S(2)-C(103)	102.5(3)	O(8)-S(2)-C(103)	103.7(3)
O(6)-S(2)-C(103)	102.9(3)	F(4)-C(103)-F(6)	105.8(5)
F(4)-C(103)-F(5)	106.0(5)	F(6)-C(103)-F(5)	106.8(5)
F(4)-C(103)-S(2)	112.6(4)	F(6)-C(103)-S(2)	112.9(4)
F(5)-C(103)-S(2)	112.3(4)		

I.8. Complexe [Pd(10)]$_2$ (12)



Les groupes phényles des phospholes ont été omis par souci de clarté.

Compound	pd2xtpdp2
Molecular formula	$C_{94}H_{72}O_2P_4Pd_2,4(CH_2Cl_2)$
Molecular weight	954.95
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.14x0.12x0.06
Crystal system	triclinic
Space group	P1
a(Å)	13.057(5)
b(Å)	13.211(5)
c(Å)	15.355(5)
α(°)	94.885(5)
β(°)	111.473(5)
γ(°)	117.498(5)
V(Å^3)	2080.1(13)
Z	2
d(g-cm^{-3})	1.525
F(000)	972
μ(cm^{-1})	0.818
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8940 min, 0.9525 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	26.37
HKL ranges	-15 16 ; -16 16 ; -19 19
Reflections measured	25609
Unique data	8483
Rint	0.0439
Reflections used	6347
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed

Parameters refined	516
Reflections / parameter	12
wR2	0.1056
R1	0.0402
Weights a, b	0.0541 ; 0.3811
GoF	1.026
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.007(0.081) / -0.797(0.081)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Pd(1)-C(40)#2	2.151(3)	Pd(1)-C(41)#2	2.234(3)
Pd(1)-P(1)	2.309(1)	Pd(1)-P(2)	2.335(1)
P(1)-C(10)	1.818(3)	P(1)-C(7)	1.822(3)
P(1)-C(17)	1.829(3)	P(2)-C(41)	1.826(3)
P(2)-C(38)	1.844(3)	P(2)-C(28)	1.865(3)
O(1)-C(29)	1.389(4)	O(1)-C(22)	1.390(4)
Cl(1)-C(48)	1.750(5)	Cl(2)-C(48)	1.760(4)
Cl(3)-C(49)	1.724(5)	Cl(4)-C(49)	1.743(5)
C(1)-C(2)	1.390(5)	C(1)-C(6)	1.407(5)
C(1)-H(1)	0.9500	C(2)-C(3)	1.390(6)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.359(6)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.393(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.392(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.466(5)
C(7)-C(8)	1.360(5)	C(8)-C(9)	1.442(5)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.353(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.470(5)
C(11)-C(12)	1.394(5)	C(11)-C(16)	1.394(5)
C(12)-C(13)	1.390(5)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.357(6)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.393(6)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.394(5)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(22)	1.382(5)
C(17)-C(18)	1.392(4)	C(18)-C(19)	1.381(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.399(5)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.384(4)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.408(4)
C(21)-C(23)	1.519(5)	C(23)-C(30)	1.531(5)
C(23)-C(24)	1.536(5)	C(23)-C(31)	1.539(5)
C(24)-C(25)	1.385(5)	C(24)-C(29)	1.390(4)
C(25)-C(26)	1.393(5)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.373(5)	C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(28)	1.393(5)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.381(5)	C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-C(37)	1.381(5)
C(32)-C(33)	1.399(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.379(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.373(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.377(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.411(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.473(5)	C(38)-C(39)	1.343(5)
C(39)-C(40)	1.462(5)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.435(4)	C(40)-Pd(1)#2	2.151(3)
C(40)-H(40)	0.9500	C(41)-C(42)	1.470(4)
C(41)-Pd(1)#2	2.234(3)	C(42)-C(47)	1.395(5)
C(42)-C(43)	1.399(5)	C(43)-C(44)	1.379(5)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.405(5)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.354(6)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.393(5)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
C(48)-H(48A)	0.9900	C(48)-H(48B)	0.9900
C(49)-H(49A)	0.9900	C(49)-H(49B)	0.9900

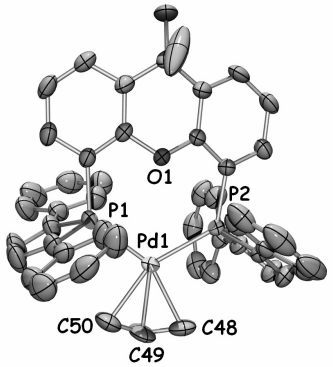
C(40)#2-Pd(1)-C(41)#2	38.2(1)	C(40)#2-Pd(1)-P(1)	95.3(1)
C(41)#2-Pd(1)-P(1)	129.6(1)	C(40)#2-Pd(1)-P(2)	143.9(1)
C(41)#2-Pd(1)-P(2)	108.6(1)	P(1)-Pd(1)-P(2)	120.60(4)
C(10)-P(1)-C(7)	91.3(2)	C(10)-P(1)-C(17)	103.2(1)
C(7)-P(1)-C(17)	104.0(1)	C(10)-P(1)-Pd(1)	112.9(1)
C(7)-P(1)-Pd(1)	110.3(1)	C(17)-P(1)-Pd(1)	128.5(1)
C(41)-P(2)-C(38)	90.9(2)	C(41)-P(2)-C(28)	101.2(2)

C(38)-P(2)-C(28)	98.8(1)	C(41)-P(2)-Pd(1)	114.9(1)
C(38)-P(2)-Pd(1)	121.7(1)	C(28)-P(2)-Pd(1)	123.1(1)
C(29)-O(1)-C(22)	114.5(2)	C(2)-C(1)-C(6)	120.7(3)
C(2)-C(1)-H(1)	119.7	C(6)-C(1)-H(1)	119.7
C(1)-C(2)-C(3)	120.1(4)	C(1)-C(2)-H(2)	119.9
C(3)-C(2)-H(2)	119.9	C(4)-C(3)-C(2)	119.5(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120.2	C(2)-C(3)-H(3)	120.2
C(3)-C(4)-C(5)	121.1(4)	C(3)-C(4)-H(4)	119.5
C(5)-C(4)-H(4)	119.5	C(6)-C(5)-C(4)	120.8(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.6	C(4)-C(5)-H(5)	119.6
C(5)-C(6)-C(1)	117.7(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.0(3)
C(1)-C(6)-C(7)	121.3(3)	C(8)-C(7)-C(6)	126.4(3)
C(8)-C(7)-P(1)	108.2(2)	C(6)-C(7)-P(1)	125.4(2)
C(7)-C(8)-C(9)	115.7(3)	C(7)-C(8)-H(8)	122.1
C(9)-C(8)-H(8)	122.1	C(10)-C(9)-C(8)	114.9(3)
C(10)-C(9)-H(9)	122.5	C(8)-C(9)-H(9)	122.5
C(9)-C(10)-C(11)	125.8(3)	C(9)-C(10)-P(1)	109.0(3)
C(11)-C(10)-P(1)	125.1(3)	C(12)-C(11)-C(16)	118.3(3)
C(12)-C(11)-C(10)	118.9(3)	C(16)-C(11)-C(10)	122.8(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.9(4)	C(13)-C(12)-H(12)	119.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.5	C(14)-C(13)-C(12)	120.2(4)
C(14)-C(13)-H(13)	119.9	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(4)	C(13)-C(14)-H(14)	119.8
C(15)-C(14)-H(14)	119.8	C(14)-C(15)-C(16)	119.7(4)
C(14)-C(15)-H(15)	120.2	C(16)-C(15)-H(15)	120.2
C(15)-C(16)-C(11)	120.5(3)	C(15)-C(16)-H(16)	119.8
C(11)-C(16)-H(16)	119.8	C(22)-C(17)-C(18)	117.8(3)
C(22)-C(17)-P(1)	120.2(2)	C(18)-C(17)-P(1)	122.0(3)
C(19)-C(18)-C(17)	120.4(3)	C(19)-C(18)-H(18)	119.8
C(17)-C(18)-H(18)	119.8	C(18)-C(19)-C(20)	120.4(3)
C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(21)-C(20)-C(19)	121.0(3)	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(19)-C(20)-H(20)	119.5	C(20)-C(21)-C(22)	116.6(3)
C(20)-C(21)-C(23)	125.6(3)	C(22)-C(21)-C(23)	117.8(3)
C(17)-C(22)-O(1)	117.1(3)	C(17)-C(22)-C(21)	123.6(3)
O(1)-C(22)-C(21)	119.3(3)	C(21)-C(23)-C(30)	112.0(3)
C(21)-C(23)-C(24)	107.2(3)	C(30)-C(23)-C(24)	112.1(3)
C(21)-C(23)-C(31)	108.4(3)	C(30)-C(23)-C(31)	109.5(3)
C(24)-C(23)-C(31)	107.6(3)	C(25)-C(24)-C(29)	117.2(3)
C(25)-C(24)-C(23)	124.3(3)	C(29)-C(24)-C(23)	118.5(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.6(3)	C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(26)-C(25)-H(25)	119.7	C(27)-C(26)-C(25)	120.2(3)
C(27)-C(26)-H(26)	119.9	C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(26)-C(27)-C(28)	121.1(3)	C(26)-C(27)-H(27)	119.5
C(28)-C(27)-H(27)	119.5	C(29)-C(28)-C(27)	117.0(3)
C(29)-C(28)-P(2)	122.2(3)	C(27)-C(28)-P(2)	120.7(2)
C(28)-C(29)-O(1)	117.2(3)	C(28)-C(29)-C(24)	123.8(3)
O(1)-C(29)-C(24)	118.9(3)	C(23)-C(30)-H(30A)	109.5
C(23)-C(30)-H(30B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(23)-C(30)-H(30C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(23)-C(31)-H(31A)	109.5
C(23)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(23)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(37)-C(32)-C(33)	120.7(3)
C(37)-C(32)-H(32)	119.7	C(33)-C(32)-H(32)	119.7
C(34)-C(33)-C(32)	120.1(4)	C(34)-C(33)-H(33)	120.0
C(32)-C(33)-H(33)	120.0	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(4)
C(35)-C(34)-H(34)	120.0	C(33)-C(34)-H(34)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	120.4(4)	C(34)-C(35)-H(35)	119.8
C(36)-C(35)-H(35)	119.8	C(35)-C(36)-C(37)	120.8(4)
C(35)-C(36)-H(36)	119.6	C(37)-C(36)-H(36)	119.6
C(32)-C(37)-C(36)	118.1(3)	C(32)-C(37)-C(38)	122.2(3)
C(36)-C(37)-C(38)	119.7(3)	C(39)-C(38)-C(37)	125.2(3)
C(39)-C(38)-P(2)	109.4(2)	C(37)-C(38)-P(2)	125.3(2)
C(38)-C(39)-C(40)	118.2(3)	C(38)-C(39)-H(39)	120.9
C(40)-C(39)-H(39)	120.9	C(41)-C(40)-C(39)	110.9(3)
C(41)-C(40)-Pd(1)#2	74.0(2)	C(39)-C(40)-Pd(1)#2	98.7(2)
C(41)-C(40)-H(40)	124.5	C(39)-C(40)-H(40)	124.5
Pd(1)#2-C(40)-H(40)	96.2	C(40)-C(41)-C(42)	121.5(3)
C(40)-C(41)-P(2)	110.2(2)	C(42)-C(41)-P(2)	124.6(2)
C(40)-C(41)-Pd(1)#2	67.8(2)	C(42)-C(41)-Pd(1)#2	110.5(2)
P(2)-C(41)-Pd(1)#2	105.9(2)	C(47)-C(42)-C(43)	117.8(3)
C(47)-C(42)-C(41)	122.0(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(3)
C(44)-C(43)-C(42)	121.2(3)	C(44)-C(43)-H(43)	119.4
C(42)-C(43)-H(43)	119.4	C(43)-C(44)-C(45)	120.1(4)
C(43)-C(44)-H(44)	119.9	C(45)-C(44)-H(44)	119.9
C(46)-C(45)-C(44)	118.8(3)	C(46)-C(45)-H(45)	120.6

C(44)-C(45)-H(45)	120.6	C(45)-C(46)-C(47)	121.8(3)
C(45)-C(46)-H(46)	119.1	C(47)-C(46)-H(46)	119.1
C(46)-C(47)-C(42)	120.2(3)	C(46)-C(47)-H(47)	119.9
C(42)-C(47)-H(47)	119.9	Cl(1)-C(48)-Cl(2)	111.3(3)
Cl(1)-C(48)-H(48A)	109.4	Cl(2)-C(48)-H(48A)	109.4
Cl(1)-C(48)-H(48B)	109.4	Cl(2)-C(48)-H(48B)	109.4
H(48A)-C(48)-H(48B)	108.0	Cl(3)-C(49)-Cl(4)	112.5(3)
Cl(3)-C(49)-H(49A)	109.1	Cl(4)-C(49)-H(49A)	109.1
Cl(3)-C(49)-H(49B)	109.1	Cl(4)-C(49)-H(49B)	109.1
H(49A)-C(49)-H(49B)	107.8		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.
Symmetry operators ::
1: x, y, z 2: -x, -y, -z

I.9. Complexe [Pd(η³-allyl)(10)][PF₆] (11 PF₆)



Compound	gm433
Molecular formula	$C_{50}H_{41}OP_2Pd$, $1/2C_6H_6O$,CH_2Cl_2, F_6P
Molecular weight	1103.12
Crystal habit	yellow needle
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.20x0.15
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	34.860(1)
b(Å)	15.184(1)
c(Å)	23.014(1)
α(°)	90.00
β(°)	126.804(1)
γ(°)	90.00
V(Å³)	9753.7(8)
Z	8
d(g-cm⁻³)	1.502
F(000)	4488
μ(cm⁻¹)	0.652
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8698 min, 0.9085 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069

Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.06
HKL ranges	-49 29 ; -21 19 ; -30 32
Reflections measured	31782
Unique data	14239
Rint	0.0226
Reflections used	10853
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	645
Reflections / parameter	16
wR2	0.1688
R1	0.0534
Weights a, b	0.0922 ; 21.124
GoF	1.009
difference peak / hole (e Å⁻³)	1.708(.085) / -1.230(.085)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Pd(1)-C(49)	2.141(4)	Pd(1)-C(50)	2.157(4)
Pd(1)-C(48)	2.166(4)	Pd(1)-P(1)	2.3470(8)
Pd(1)-P(2)	2.3538(7	P(1)-C(1)	1.815(4)
P(1)-C(4)	1.827(4)	P(1)-C(17)	1.828(3)
P(2)-C(32)	1.817(3)	P(2)-C(28)	1.819(3)
P(2)-C(35)	1.822(3)	O(1)-C(29)	1.371(3)
O(1)-C(22)	1.383(3)	C(1)-C(2)	1.360(5)
C(1)-C(5)	1.457(6)	C(2)-C(3)	1.447(7)
C(3)-C(4)	1.348(5)	C(4)-C(11)	1.459(6)
C(5)-C(10)	1.398(5)	C(5)-C(6)	1.403(5)
C(6)-C(7)	1.383(6)	C(7)-C(8)	1.379(6)
C(8)-C(9)	1.380(7)	C(9)-C(10)	1.388(7)
C(11)-C(16)	1.382(6)	C(11)-C(12)	1.395(5)
C(12)-C(13)	1.377(7)	C(13)-C(14)	1.360(7)
C(14)-C(15)	1.390(6)	C(15)-C(16)	1.378(6)
C(17)-C(22)	1.374(4)	C(17)-C(18)	1.404(4)
C(18)-C(19)	1.375(5)	C(19)-C(20)	1.383(5)
C(20)-C(21)	1.394(4)	C(21)-C(22)	1.387(4)
C(21)-C(23)	1.499(5)	C(23)-C(30)	1.524(8)
C(23)-C(31)	1.534(8)	C(23)-C(24)	1.535(5)
C(24)-C(29)	1.388(4)	C(24)-C(25)	1.394(5)
C(25)-C(26)	1.385(6)	C(26)-C(27)	1.387(5)
C(27)-C(28)	1.401(4)	C(28)-C(29)	1.395(4)
C(32)-C(33)	1.353(4)	C(32)-C(36)	1.475(5)
C(33)-C(34)	1.437(5)	C(34)-C(35)	1.356(4)
C(35)-C(42)	1.466(5)	C(36)-C(37)	1.390(5)
C(36)-C(41)	1.398(5)	C(37)-C(38)	1.395(6)
C(38)-C(39)	1.364(7)	C(39)-C(40)	1.380(7)
C(40)-C(41)	1.379(6)	C(42)-C(43)	1.389(5)
C(42)-C(47)	1.414(4)	C(43)-C(44)	1.388(5)
C(44)-C(45)	1.369(7)	C(45)-C(46)	1.394(8)
C(46)-C(47)	1.391(6)	C(48)-C(49)	1.310(7)
C(49)-C(50)	1.277(7)	P(3)-F(3)	1.510(5)
P(3)-F(6)	1.527(4)	P(3)-F(1)	1.556(4)
P(3)-F(2)	1.563(5)	P(3)-F(4)	1.607(5)
P(3)-F(5)	1.619(4)	C(51)-C(52)#2	1.28(1)
C(51)-C(52)	1.28(1)	C(52)-C(54)	1.35(1)
C(53)-C(54)	1.42(1)	C(53)-C(54)#2	1.42(1)
C(54)-O(2)	1.25(1)	Cl(1)-C(60)	1.75(1)
Cl(2)-C(60)	1.70(1)	Cl(1A)-C(60A)	1.72(3)
Cl(2A)-C(60A)	1.86(2)		

C(49)-Pd(1)-C(50)	34.5(2)	C(49)-Pd(1)-C(48)	35.4(2)
C(50)-Pd(1)-C(48)	66.8(2)	C(49)-Pd(1)-P(1)	118.9(2)

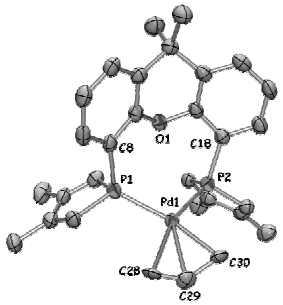
C(50)-Pd(1)-P(1)	86.4(1)	C(48)-Pd(1)-P(1)	153.2(1)
C(49)-Pd(1)-P(2)	122.5(2)	C(50)-Pd(1)-P(2)	155.6(1)
C(48)-Pd(1)-P(2)	88.9(1)	P(1)-Pd(1)-P(2)	117.87(2)
C(1)-P(1)-C(4)	92.7(2)	C(1)-P(1)-C(17)	101.4(2)
C(4)-P(1)-C(17)	104.9(2)	C(1)-P(1)-Pd(1)	112.1(1)
C(4)-P(1)-Pd(1)	112.2(1)	C(17)-P(1)-Pd(1)	127.6(1)
C(32)-P(2)-C(28)	105.8(1)	C(32)-P(2)-C(35)	92.2(1)
C(28)-P(2)-C(35)	103.8(1)	C(32)-P(2)-Pd(1)	108.1(1)
C(28)-P(2)-Pd(1)	127.3(1)	C(35)-P(2)-Pd(1)	113.8(1)
C(29)-O(1)-C(22)	114.8(2)	C(2)-C(1)-C(5)	128.4(4)
C(2)-C(1)-P(1)	107.5(3)	C(5)-C(1)-P(1)	124.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	116.1(4)	C(4)-C(3)-C(2)	116.0(3)
C(3)-C(4)-C(11)	127.7(3)	C(3)-C(4)-P(1)	107.6(3)
C(11)-C(4)-P(1)	124.6(3)	C(10)-C(5)-C(6)	117.3(4)
C(10)-C(5)-C(1)	120.9(4)	C(6)-C(5)-C(1)	121.8(3)
C(7)-C(6)-C(5)	121.2(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.6(4)
C(7)-C(8)-C(9)	119.2(5)	C(8)-C(9)-C(10)	120.7(4)
C(9)-C(10)-C(5)	121.0(5)	C(16)-C(11)-C(12)	117.9(4)
C(16)-C(11)-C(4)	121.3(3)	C(12)-C(11)-C(4)	120.7(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(4)	C(14)-C(13)-C(12)	120.6(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.6(5)
C(15)-C(16)-C(11)	121.3(4)	C(22)-C(17)-C(18)	117.8(3)
C(22)-C(17)-P(1)	121.6(2)	C(18)-C(17)-P(1)	120.6(2)
C(19)-C(18)-C(17)	119.7(3)	C(18)-C(19)-C(20)	121.0(3)
C(19)-C(20)-C(21)	120.8(3)	C(22)-C(21)-C(20)	116.8(3)
C(22)-C(21)-C(23)	119.7(3)	C(20)-C(21)-C(23)	123.4(3)
C(17)-C(22)-O(1)	116.2(2)	C(17)-C(22)-C(21)	123.8(2)
O(1)-C(22)-C(21)	120.0(3)	C(21)-C(23)-C(30)	111.1(4)
C(21)-C(23)-C(31)	108.9(5)	C(30)-C(23)-C(31)	110.5(6)
C(21)-C(23)-C(24)	107.8(3)	C(30)-C(23)-C(24)	110.4(5)
C(31)-C(23)-C(24)	108.2(3)	C(29)-C(24)-C(25)	116.9(3)
C(29)-C(24)-C(23)	118.6(3)	C(25)-C(24)-C(23)	124.5(3)
C(26)-C(25)-C(24)	121.5(3)	C(25)-C(26)-C(27)	120.5(3)
C(26)-C(27)-C(28)	119.7(3)	C(29)-C(28)-C(27)	118.1(3)
C(29)-C(28)-P(2)	120.7(2)	C(27)-C(28)-P(2)	121.1(2)
O(1)-C(29)-C(24)	120.5(3)	O(1)-C(29)-C(28)	116.3(2)
C(24)-C(29)-C(28)	123.2(3)	C(33)-C(32)-C(36)	126.1(3)
C(33)-C(32)-P(2)	107.4(3)	C(36)-C(32)-P(2)	125.8(2)
C(32)-C(33)-C(34)	116.7(3)	C(35)-C(34)-C(33)	115.2(3)
C(34)-C(35)-C(42)	127.9(3)	C(34)-C(35)-P(2)	108.0(2)
C(42)-C(35)-P(2)	124.1(2)	C(37)-C(36)-C(41)	119.2(3)
C(37)-C(36)-C(32)	121.5(3)	C(41)-C(36)-C(32)	119.3(3)
C(36)-C(37)-C(38)	119.6(4)	C(39)-C(38)-C(37)	120.9(4)
C(38)-C(39)-C(40)	119.6(4)	C(41)-C(40)-C(39)	121.0(4)
C(40)-C(41)-C(36)	119.7(4)	C(43)-C(42)-C(47)	117.9(3)
C(43)-C(42)-C(35)	121.4(3)	C(47)-C(42)-C(35)	120.7(3)
C(44)-C(43)-C(42)	122.0(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.9(5)
C(44)-C(45)-C(46)	119.5(4)	C(47)-C(46)-C(45)	121.1(4)
C(46)-C(47)-C(42)	119.5(4)	C(49)-C(48)-Pd(1)	71.3(2)
C(50)-C(49)-C(48)	133.9(6)	C(50)-C(49)-Pd(1)	73.4(3)
C(48)-C(49)-Pd(1)	73.3(2)	C(49)-C(50)-Pd(1)	72.0(3)
F(3)-P(3)-F(6)	89.6(3)	F(3)-P(3)-F(1)	91.7(3)
F(6)-P(3)-F(1)	178.4(3)	F(3)-P(3)-F(2)	87.3(4)
F(6)-P(3)-F(2)	91.6(4)	F(1)-P(3)-F(2)	89.4(4)
F(3)-P(3)-F(4)	98.2(4)	F(6)-P(3)-F(4)	91.0(3)
F(1)-P(3)-F(4)	87.9(3)	F(2)-P(3)-F(4)	173.9(3)
F(3)-P(3)-F(5)	175.3(3)	F(6)-P(3)-F(5)	91.3(3)
F(1)-P(3)-F(5)	87.5(3)	F(2)-P(3)-F(5)	88.0(3)
F(4)-P(3)-F(5)	86.5(2)	C(52)#2-C(51)-C(52)	136(2)
C(51)-C(52)-C(54)	113(1)	C(54)-C(53)-C(54)#2	115(1)
O(2)-C(54)-C(52)	109(1)	O(2)-C(54)-C(53)	130(1)
C(52)-C(54)-C(53)	121(1)	Cl(2)-C(60)-Cl(1)	109.0(6)
Cl(1A)-C(60A)-Cl(2A)	106(2)		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z	2: -x, y, -z+1/2	3: x+1/2, y+1/2, z
4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/	5: -x, -y, -z	6: x, -y, z-1/2
7: -x+1/2, -y+1/2, -z	8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2	

I.10. Complexe [Pd(η³-allyl)(20)][OTf] (21OTf)



Compound	gm236
Molecular formula	$C_{30}H_{33}OP_2Pd,CF_3O_3S,2(CH_2Cl_2)$
Molecular weight	896.83
Crystal habit	Yellow Needle
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.12x0.02
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
a(Å)	15.0220(10)
b(Å)	20.2500(10)
c(Å)	24.5500(10)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å³)	7468.0(7)
Z	8
d(g.cm^{-3})	1.595
F(000)	3632
μ(cm^{-1})	0.976
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6962 min, 0.9807 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-19 15 ; -24 24 ; -25 31
Reflections measured	28071
Unique data	8226
Rint	0.0370
Reflections used	5573
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	449
Reflections / parameter	12
wR2	0.1218
R1	0.0424
Weights a, b	0.0708 ; 0.0000

GoF	0.997
difference peak / hole (e. Å^{-3})	1.231(0.083) / -0.618(0.083)

Table. Distances (A) et angles (deg)

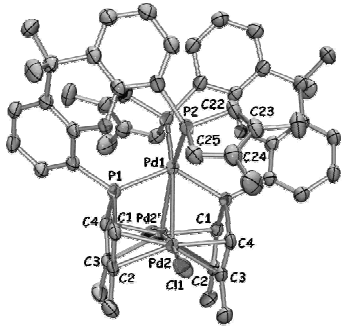
Pd(1)-C(30B)	2.13(4)	Pd(1)-C(29A)	2.154(7)
Pd(1)-C(28A)	2.12(2)	Pd(1)-C(29B)	2.179(8)
Pd(1)-C(28B)	2.24(2)	Pd(1)-C(30A)	2.23(4)
Pd(1)-P(1)	2.313(1)	Pd(1)-P(2)	2.3247(8)
P(1)-C(4)	1.789(3)	P(1)-C(1)	1.795(4)
P(1)-C(8)	1.830(3)	P(2)-C(25)	1.784(3)
P(2)-C(22)	1.788(3)	P(2)-C(18)	1.815(3)
O(1)-C(7)	1.388(4)	O(1)-C(19)	1.396(4)
C(1)-C(2)	1.340(5)	C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.488(5)	C(2)-C(6)	1.496(5)
C(3)-C(4)	1.336(5)	C(3)-C(5)	1.509(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(7)-C(12)	1.390(5)
C(7)-C(8)	1.399(4)	C(8)-C(9)	1.383(5)
C(9)-C(10)	1.396(5)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.385(5)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.388(4)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.533(4)	C(13)-C(20)	1.516(5)
C(13)-C(14)	1.524(5)	C(13)-C(21)	1.550(5)
C(14)-C(19)	1.381(5)	C(14)-C(15)	1.403(5)
C(15)-C(16)	1.381(5)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.379(5)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.403(5)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.380(4)	C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800	C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800	C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800	C(22)-C(23)	1.339(5)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.492(5)
C(23)-C(27)	1.500(5)	C(24)-C(25)	1.333(5)
C(24)-C(26)	1.508(5)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26A)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
C(28A)-C(29A)	1.17(2)	C(28A)-H(28A)	0.9900
C(28A)-H(28B)	0.9900	C(29A)-C(30A)	1.39(4)
C(29A)-H(29A)	0.9500	C(30A)-H(30A)	0.9900
C(30A)-H(30B)	0.9900	C(28B)-C(29B)	1.26(2)
C(28B)-H(28C)	0.9900	C(28B)-H(28D)	0.9900
C(29B)-C(30B)	1.41(4)	C(29B)-H(29B)	0.9500
C(30B)-H(30C)	0.9900	C(30B)-H(30D)	0.9900
S(1)-O(4)	1.421(3)	S(1)-O(3)	1.423(3)
S(1)-O(2)	1.424(3)	S(1)-C(31)	1.793(4)
F(1)-C(31)	1.330(5)	F(2)-C(31)	1.319(4)
F(3)-C(31)	1.321(5)	Cl(1)-C(32)	1.732(5)
Cl(2)-C(32)	1.726(5)	C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900	Cl(3)-C(33)	1.742(6)
Cl(4)-C(33)	1.682(6)	C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900		

C(30B)-Pd(1)-C(29A)	37(1)	C(30B)-Pd(1)-C(28A)	68(1)
C(29A)-Pd(1)-C(28A)	31.7(5)	C(30B)-Pd(1)-C(29B)	38(1)
C(29A)-Pd(1)-C(29B)	24.0(2)	C(28A)-Pd(1)-C(29B)	36.5(5)
C(30B)-Pd(1)-C(28B)	69(1)	C(29A)-Pd(1)-C(28B)	37.7(5)
C(28A)-Pd(1)-C(28B)	12.9(6)	C(29B)-Pd(1)-C(28B)	33.2(5)
C(30B)-Pd(1)-C(30A)	6(2)	C(29A)-Pd(1)-C(30A)	37(1)
C(28A)-Pd(1)-C(30A)	66(1)	C(29B)-Pd(1)-C(30A)	34(1)
C(28B)-Pd(1)-C(30A)	67(1)	C(30B)-Pd(1)-P(1)	163(1)
C(29A)-Pd(1)-P(1)	125.7(2)	C(28A)-Pd(1)-P(1)	95.7(5)
C(29B)-Pd(1)-P(1)	127.9(2)	C(28B)-Pd(1)-P(1)	95.1(5)
C(30A)-Pd(1)-P(1)	162(1)	C(30B)-Pd(1)-P(2)	93(1)
C(29A)-Pd(1)-P(2)	128.3(2)	C(28A)-Pd(1)-P(2)	160.0(5)
C(29B)-Pd(1)-P(2)	127.3(2)	C(28B)-Pd(1)-P(2)	160.2(5)
C(30A)-Pd(1)-P(2)	95(1)	P(1)-Pd(1)-P(2)	103.39(3)
C(4)-P(1)-C(1)	91.3(2)	C(4)-P(1)-C(8)	105.0(2)
C(1)-P(1)-C(8)	104.7(2)	C(4)-P(1)-Pd(1)	117.7(1)
C(1)-P(1)-Pd(1)	122.0(1)	C(8)-P(1)-Pd(1)	113.1(1)
C(25)-P(2)-C(22)	92.0(2)	C(25)-P(2)-C(18)	110.7(2)
C(22)-P(2)-C(18)	106.4(2)	C(25)-P(2)-Pd(1)	114.6(1)

C(22)-P(2)-Pd(1)	115.9(1)	C(18)-P(2)-Pd(1)	114.8(1)
C(7)-O(1)-C(19)	113.2(2)	C(2)-C(1)-P(1)	110.5(3)
C(2)-C(1)-H(1)	124.8	P(1)-C(1)-H(1)	124.8
C(1)-C(2)-C(3)	113.7(3)	C(1)-C(2)-C(6)	124.7(3)
C(3)-C(2)-C(6)	121.6(3)	C(4)-C(3)-C(2)	113.7(3)
C(4)-C(3)-C(5)	125.8(3)	C(2)-C(3)-C(5)	120.5(3)
C(3)-C(4)-P(1)	110.8(3)	C(3)-C(4)-H(4)	124.6
P(1)-C(4)-H(4)	124.6	C(3)-C(5)-H(5A)	109.5
C(3)-C(5)-H(5B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(3)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(2)-C(6)-H(6A)	109.5
C(2)-C(6)-H(6B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(2)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	O(1)-C(7)-C(12)	120.5(3)
O(1)-C(7)-C(8)	115.6(3)	C(12)-C(7)-C(8)	123.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	117.8(3)	C(9)-C(8)-P(1)	125.4(3)
C(7)-C(8)-P(1)	116.8(2)	C(8)-C(9)-C(10)	119.7(3)
C(8)-C(9)-H(9)	120.2	C(10)-C(9)-H(9)	120.2
C(11)-C(10)-C(9)	120.8(3)	C(11)-C(10)-H(10)	119.6
C(9)-C(10)-H(10)	119.6	C(10)-C(11)-C(12)	121.2(3)
C(10)-C(11)-H(11)	119.4	C(12)-C(11)-H(11)	119.4
C(11)-C(12)-C(7)	116.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)	125.7(3)
C(7)-C(12)-C(13)	117.8(3)	C(20)-C(13)-C(14)	111.8(3)
C(20)-C(13)-C(12)	111.7(3)	C(14)-C(13)-C(12)	107.0(3)
C(20)-C(13)-C(21)	109.3(3)	C(14)-C(13)-C(21)	109.5(3)
C(12)-C(13)-C(21)	107.4(3)	C(19)-C(14)-C(15)	115.9(3)
C(19)-C(14)-C(13)	119.1(3)	C(15)-C(14)-C(13)	125.0(3)
C(16)-C(15)-C(14)	121.0(3)	C(16)-C(15)-H(15)	119.5
C(14)-C(15)-H(15)	119.5	C(17)-C(16)-C(15)	120.9(3)
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(15)-C(16)-H(16)	119.5
C(16)-C(17)-C(18)	120.1(3)	C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(18)-C(17)-H(17)	119.9	C(19)-C(18)-C(17)	116.8(3)
C(19)-C(18)-P(2)	118.7(2)	C(17)-C(18)-P(2)	124.0(2)
C(18)-C(19)-C(14)	125.2(3)	C(18)-C(19)-O(1)	115.2(3)
C(14)-C(19)-O(1)	119.6(3)	C(13)-C(20)-H(20A)	109.5
C(13)-C(20)-H(20B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(13)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(13)-C(21)-H(21A)	109.5
C(13)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(13)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(23)-C(22)-P(2)	109.8(3)
C(23)-C(22)-H(22)	125.1	P(2)-C(22)-H(22)	125.1
C(22)-C(23)-C(24)	113.9(3)	C(22)-C(23)-C(27)	124.8(3)
C(24)-C(23)-C(27)	121.3(3)	C(25)-C(24)-C(23)	113.7(3)
C(25)-C(24)-C(26)	125.5(3)	C(23)-C(24)-C(26)	120.9(3)
C(24)-C(25)-P(2)	110.2(3)	C(24)-C(25)-H(25)	124.9
P(2)-C(25)-H(25)	124.9	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(23)-C(27)-H(27A)	109.5
C(23)-C(27)-H(27B)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(23)-C(27)-H(27C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(29A)-C(28A)-Pd(1)	76(1)
C(29A)-C(28A)-H(28A)	115.6	Pd(1)-C(28A)-H(28A)	115.8
C(29A)-C(28A)-H(28B)	115.9	Pd(1)-C(28A)-H(28B)	115.9
H(28A)-C(28A)-H(28B)	112.9	C(28A)-C(29A)-C(30A)	135(2)
C(28A)-C(29A)-Pd(1)	72(1)	C(30A)-C(29A)-Pd(1)	74(2)
C(28A)-C(29A)-H(29A)	112.7	C(30A)-C(29A)-H(29A)	112.4
Pd(1)-C(29A)-H(29A)	138.4	C(29A)-C(30A)-Pd(1)	69(2)
C(29A)-C(30A)-H(30A)	116.8	Pd(1)-C(30A)-H(30A)	116.8
C(29A)-C(30A)-H(30B)	116.8	Pd(1)-C(30A)-H(30B)	116.8
H(30A)-C(30A)-H(30B)	113.8	C(29B)-C(28B)-Pd(1)	71(1)
C(29B)-C(28B)-H(28C)	116.8	Pd(1)-C(28B)-H(28C)	116.6
C(29B)-C(28B)-H(28D)	116.4	Pd(1)-C(28B)-H(28D)	116.4
H(28C)-C(28B)-H(28D)	113.5	C(28B)-C(29B)-C(30B)	138(2)
C(28B)-C(29B)-Pd(1)	76(1)	C(30B)-C(29B)-Pd(1)	69(2)
C(28B)-C(29B)-H(29B)	111.2	C(30B)-C(29B)-H(29B)	111.4
Pd(1)-C(29B)-H(29B)	145.8	C(29B)-C(30B)-Pd(1)	73(2)
C(29B)-C(30B)-H(30C)	116.3	Pd(1)-C(30B)-H(30C)	116.3
C(29B)-C(30B)-H(30D)	116.2	Pd(1)-C(30B)-H(30D)	116.3
H(30C)-C(30B)-H(30D)	113.3	O(4)-S(1)-O(3)	117.1(2)
O(4)-S(1)-O(2)	113.7(2)	O(3)-S(1)-O(2)	114.1(2)
O(4)-S(1)-C(31)	103.7(2)	O(3)-S(1)-C(31)	102.7(2)
O(2)-S(1)-C(31)	103.0(2)	F(2)-C(31)-F(3)	107.6(4)
F(2)-C(31)-F(1)	106.6(3)	F(3)-C(31)-F(1)	106.1(4)
F(2)-C(31)-S(1)	112.5(3)	F(3)-C(31)-S(1)	110.9(3)
F(1)-C(31)-S(1)	112.8(3)	Cl(2)-C(32)-Cl(1)	111.4(3)

Cl(2)-C(32)-H(32A)	109.3	Cl(1)-C(32)-H(32A)	109.3
Cl(2)-C(32)-H(32B)	109.3	Cl(1)-C(32)-H(32B)	109.3
H(32A)-C(32)-H(32B)	108.0	Cl(4)-C(33)-Cl(3)	115.3(3)
Cl(4)-C(33)-H(33A)	108.5	Cl(3)-C(33)-H(33A)	108.5
Cl(4)-C(33)-H(33B)	108.5	Cl(3)-C(33)-H(33B)	108.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	107.5		

I.11. Complexe [Pd_3Cl_2(DMP-Xantphos)$_2$] (22)



Compound	gm213b
Molecular formula	$C_{54}H_{56}Cl_2O_2P_4Pd_3,C_4H_8O$
Molecular weight	697.59
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.16x0.10x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	17.642(5)
b(Å)	19.869(5)
c(Å)	16.475(5)
α(°)	90.00
β(°)	92.641(5)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	5769(3)
Z	8
d(g.cm^{-3})	1.606
F(000)	2832
μ(cm^{-1})	1.176
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8341 min, 0.8914 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	Mo Kα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-23 23 ; -23 26 ; -22 22
Reflections measured	12426
Unique data	7423

Rint	0.0216
Reflections used	5369
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	300
Reflections / parameter	17
wR2	0.1249
R1	0.0421
Weights a, b	0.0704 ; 0.0000
GoF	1.034
difference peak / hole (eÅ^{-3})	1.231(0.115) / -0.983(0.115)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Pd(1)-P(1)	2.317(1)	Pd(1)-P(1)#2	2.317(1)
Pd(1)-P(2)#2	2.397(1)	Pd(1)-P(2)	2.397(1)
Pd(1)-Pd(2)#2	2.8499(7	Pd(1)-Pd(2)	2.8499(7)
Pd(2)-C(4)	2.149(3)	Pd(2)-C(1)	2.159(3)
Pd(2)-C(2)	2.321(3)	Pd(2)-C(3)	2.329(3)
Pd(2)-Cl(1)	2.406(1)	Pd(2)-Pd(2)#2	2.5759(8)
Pd(2)-P(1)#2	2.904(1)	Pd(2)-P(1)	2.917(1)
P(1)-C(1)	1.789(4)	P(1)-C(4)#2	1.795(4)
P(1)-C(7)	1.820(3)	P(1)-Pd(2)#2	2.904(1)
P(2)-C(25)	1.783(4)	P(2)-C(22)	1.787(3)
P(2)-C(18)	1.818(4)	O(1)-C(19)	1.376(4)
O(1)-C(12)	1.389(4)	C(1)-C(2)	1.419(5)
C(1)-H(1)	0.9500	C(2)-C(3)#2	1.452(6)
C(2)-C(6)	1.509(5)	C(3)-C(4)	1.403(5)
C(3)-C(2)#2	1.452(6)	C(3)-C(5)	1.509(5)
C(4)-P(1)#2	1.795(4)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-H(5A)	0.9800	C(5)-H(5B)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800	C(6)-H(6A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(6)-H(6C)	0.9800
C(7)-C(12)	1.393(5)	C(7)-C(8)	1.397(5)
C(8)-C(9)	1.381(5)	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.371(5)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.398(5)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.388(5)	C(11)-C(13)	1.534(5)
C(13)-C(20)	1.541(6)	C(13)-C(14)	1.546(5)
C(13)-C(21)	1.548(6)	C(14)-C(15)	1.376(5)
C(14)-C(19)	1.396(5)	C(15)-C(16)	1.400(5)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.396(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.390(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.388(5)
C(20)-H(20A)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-C(23)	1.350(5)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.479(6)	C(23)-C(27)	1.491(5)
C(24)-C(25)	1.364(5)	C(24)-C(26)	1.502(6)
C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800		

P(1)-Pd(1)-P(1)#2	129.56(5)	P(1)-Pd(1)-P(2)#2	104.09(4)
P(1)#2-Pd(1)-P(2)#2	108.06(3)	P(1)-Pd(1)-P(2)	108.06(3)
P(1)#2-Pd(1)-P(2)	104.09(4)	P(2)#2-Pd(1)-P(2)	99.00(5)
P(1)-Pd(1)-Pd(2)#2	67.47(3)	P(1)#2-Pd(1)-Pd(2)#2	67.85(3)
P(2)#2-Pd(1)-Pd(2)#2	103.65(3)	P(2)-Pd(1)-Pd(2)#2	157.33(3)
P(1)-Pd(1)-Pd(2)	67.85(3)	P(1)#2-Pd(1)-Pd(2)	67.48(3)
P(2)#2-Pd(1)-Pd(2)	157.32(3)	P(2)-Pd(1)-Pd(2)	103.65(3)
Pd(2)#2-Pd(1)-Pd(2)	53.73(2)	C(4)-Pd(2)-C(1)	164.1(1)
C(4)-Pd(2)-C(2)	156.8(1)	C(1)-Pd(2)-C(2)	36.7(1)
C(4)-Pd(2)-C(3)	36.2(1)	C(1)-Pd(2)-C(3)	157.0(1)
C(2)-Pd(2)-C(3)	121.0(1)	C(4)-Pd(2)-Cl(1)	90.8(1)
C(1)-Pd(2)-Cl(1)	92.2(1)	C(2)-Pd(2)-Cl(1)	100.3(1)
C(3)-Pd(2)-Cl(1)	99.8(1)	C(4)-Pd(2)-Pd(2)#2	89.8(1)
C(1)-Pd(2)-Pd(2)#2	89.6(1)	C(2)-Pd(2)-Pd(2)#2	76.2(1)

C(3)-Pd(2)-Pd(2)#2	75.8(1)	Cl(1)-Pd(2)-Pd(2)#2	171.32(3)
C(4)-Pd(2)-Pd(1)	83.2(1)	C(1)-Pd(2)-Pd(1)	82.4(1)
C(2)-Pd(2)-Pd(1)	106.0(1)	C(3)-Pd(2)-Pd(1)	105.75(8)
Cl(1)-Pd(2)-Pd(1)	125.52(3)	Pd(2)#2-Pd(2)-Pd(1)	63.13(1)
C(4)-Pd(2)-P(1)#2	38.1(1)	C(1)-Pd(2)-P(1)#2	129.3(1)
C(2)-Pd(2)-P(1)#2	139.0(1)	C(3)-Pd(2)-P(1)#2	59.6(1)
Cl(1)-Pd(2)-P(1)#2	120.43(3)	Pd(2)#2-Pd(2)-P(1)#2	64.01(3)
Pd(1)-Pd(2)-P(1)#2	47.48(2)	C(4)-Pd(2)-P(1)	129.9(1)
C(1)-Pd(2)-P(1)	37.7(1)	C(2)-Pd(2)-P(1)	59.8(1)
C(3)-Pd(2)-P(1)	138.0(1)	Cl(1)-Pd(2)-P(1)	121.95(4)
Pd(2)#2-Pd(2)-P(1)	63.46(2)	Pd(1)-Pd(2)-P(1)	47.35(2)
P(1)#2-Pd(2)-P(1)	92.14(3)	C(1)-P(1)-C(4)#2	90.8(2)
C(1)-P(1)-C(7)	110.0(2)	C(4)#2-P(1)-C(7)	106.6(2)
C(1)-P(1)-Pd(1)	108.1(1)	C(4)#2-P(1)-Pd(1)	108.9(1)
C(7)-P(1)-Pd(1)	126.5(1)	C(1)-P(1)-Pd(2)#2	87.7(1)
C(4)#2-P(1)-Pd(2)#2	47.6(1)	C(7)-P(1)-Pd(2)#2	150.2(1)
Pd(1)-P(1)-Pd(2)#2	65.04(3)	C(1)-P(1)-Pd(2)	47.5(1)
C(4)#2-P(1)-Pd(2)	87.2(1)	C(7)-P(1)-Pd(2)	154.9(1)
Pd(1)-P(1)-Pd(2)	64.80(3)	Pd(2)#2-P(1)-Pd(2)	52.53(2)
C(25)-P(2)-C(22)	91.5(2)	C(25)-P(2)-C(18)	109.4(2)
C(22)-P(2)-C(18)	106.2(2)	C(25)-P(2)-Pd(1)	113.9(1)
C(22)-P(2)-Pd(1)	113.4(1)	C(18)-P(2)-Pd(1)	118.8(1)
C(19)-O(1)-C(12)	115.5(3)	C(2)-C(1)-P(1)	111.5(3)
C(2)-C(1)-Pd(2)	77.9(2)	P(1)-C(1)-Pd(2)	94.8(2)
C(2)-C(1)-H(1)	124.2	P(1)-C(1)-H(1)	124.2
Pd(2)-C(1)-H(1)	96.5	C(1)-C(2)-C(3)#2	112.3(3)
C(1)-C(2)-C(6)	125.1(4)	C(3)#2-C(2)-C(6)	121.9(3)
C(1)-C(2)-Pd(2)	65.4(2)	C(3)#2-C(2)-Pd(2)	103.9(2)
C(6)-C(2)-Pd(2)	106.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)#2	113.6(3)
C(4)-C(3)-C(5)	124.1(4)	C(2)#2-C(3)-C(5)	121.6(4)
C(4)-C(3)-Pd(2)	64.9(2)	C(2)#2-C(3)-Pd(2)	104.1(2)
C(5)-C(3)-Pd(2)	107.2(2)	C(3)-C(4)-P(1)#2	111.2(3)
C(3)-C(4)-Pd(2)	78.9(2)	P(1)#2-C(4)-Pd(2)	94.4(1)
C(3)-C(4)-H(4)	124.4	P(1)#2-C(4)-H(4)	124.4
Pd(2)-C(4)-H(4)	95.9	C(3)-C(5)-H(5A)	109.5
C(3)-C(5)-H(5B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(3)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(2)-C(6)-H(6A)	109.5
C(2)-C(6)-H(6B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(2)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(12)-C(7)-C(8)	117.7(3)
C(12)-C(7)-P(1)	117.7(3)	C(8)-C(7)-P(1)	124.2(3)
C(9)-C(8)-C(7)	119.6(3)	C(9)-C(8)-H(8)	120.2
C(7)-C(8)-H(8)	120.2	C(10)-C(9)-C(8)	121.6(3)
C(10)-C(9)-H(9)	119.2	C(8)-C(9)-H(9)	119.2
C(9)-C(10)-C(11)	120.6(3)	C(9)-C(10)-H(10)	119.7
C(11)-C(10)-H(10)	119.7	C(12)-C(11)-C(10)	116.9(3)
C(12)-C(11)-C(13)	118.6(3)	C(10)-C(11)-C(13)	124.4(3)
C(11)-C(12)-O(1)	121.0(3)	C(11)-C(12)-C(7)	123.2(3)
O(1)-C(12)-C(7)	115.7(3)	C(11)-C(13)-C(20)	109.4(3)
C(11)-C(13)-C(14)	108.1(3)	C(20)-C(13)-C(14)	107.9(3)
C(11)-C(13)-C(21)	111.6(3)	C(20)-C(13)-C(21)	109.5(3)
C(14)-C(13)-C(21)	110.1(3)	C(15)-C(14)-C(19)	118.2(3)
C(15)-C(14)-C(13)	123.2(3)	C(19)-C(14)-C(13)	118.6(3)
C(14)-C(15)-C(16)	119.8(3)	C(14)-C(15)-H(15)	120.1
C(16)-C(15)-H(15)	120.1	C(17)-C(16)-C(15)	120.7(4)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7	C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(18)-C(17)-C(16)	120.6(3)	C(18)-C(17)-H(17)	119.7
C(16)-C(17)-H(17)	119.7	C(19)-C(18)-C(17)	116.9(3)
C(19)-C(18)-P(2)	119.8(3)	C(17)-C(18)-P(2)	123.0(3)
O(1)-C(19)-C(18)	115.5(3)	O(1)-C(19)-C(14)	120.7(3)
C(18)-C(19)-C(14)	123.8(3)	C(13)-C(20)-H(20A)	109.5
C(13)-C(20)-H(20B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(13)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(13)-C(21)-H(21A)	109.5
C(13)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(13)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(23)-C(22)-P(2)	110.4(3)
C(23)-C(22)-H(22)	124.8	P(2)-C(22)-H(22)	124.8
C(22)-C(23)-C(24)	113.6(3)	C(22)-C(23)-C(27)	124.9(4)
C(24)-C(23)-C(27)	121.6(4)	C(25)-C(24)-C(23)	113.3(4)
C(25)-C(24)-C(26)	124.0(4)	C(23)-C(24)-C(26)	122.6(4)
C(24)-C(25)-P(2)	110.1(3)	C(24)-C(25)-H(25)	125.0
P(2)-C(25)-H(25)	125.0	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
C(24)-C(26)-H(26B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(24)-C(26)-H(26C)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(23)-C(27)-H(27A)	109.5

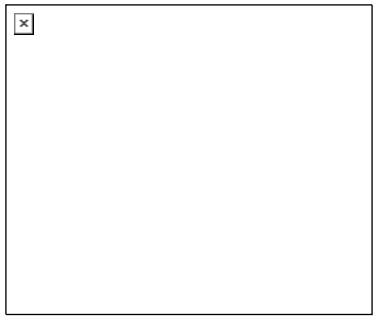
C(23)-C(27)-H(27B)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(23)-C(27)-H(27C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z	2: -x, y, -z+1/2	3: x+1/2, y+1/2, z
4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/	5: -x, -y, -z	6: x, -y, z-1/2
7: -x+1/2, -y+1/2, -z	8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2	

I.12. Complexe [NiBr$_2$(20)] (23)



Compound	gm233
Molecular formula	$C_{27}H_{28}Br_2NiOP_2$
Molecular weight	648.96
Crystal habit	Dark Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.26x0.16x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	10.5190(10)
b(Å)	18.0280(10)
c(Å)	13.7460(10)
α(°)	90.00
β(°)	92.8900(10)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	2603.4(3)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.656
F(000)	1304
μ(cm^{-1})	3.956
Absorption corrections	multi-scan ; 0.4261 min, 0.6931 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-14 11 ; -23 25 ; -18 19

Reflections measured	24900
Unique data	7590
Rint	0.0288
Reflections used	5621
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	304
Reflections / parameter	18
wR2	0.0689
R1	0.0287
Weights a, b	0.0301 ; 0.0000
GoF	0.995
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.415(0.080) / -0.475(0.080)

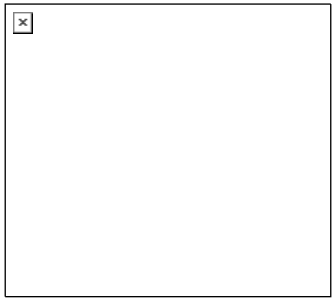
Table. Distances (A) et angles (deg)

Ni(1)-P(1)	2.1926(5	Ni(1)-P(2)	2.2035(5)
Ni(1)-Br(1)	2.3028(3	Ni(1)-Br(2)	2.3265(3)
Ni(1)-O(1)	2.481(1)	P(1)-C(4)	1.789(2)
P(1)-C(1)	1.799(2)	P(1)-C(7)	1.826(2)
P(2)-C(22)	1.792(2)	P(2)-C(25)	1.797(2)
P(2)-C(18)	1.825(2)	O(1)-C(19)	1.384(2)
O(1)-C(12)	1.390(2)	C(1)-C(2)	1.342(3)
C(2)-C(3)	1.485(2)	C(2)-C(6)	1.496(2)
C(3)-C(4)	1.338(2)	C(3)-C(5)	1.502(3)
C(7)-C(8)	1.396(3)	C(7)-C(12)	1.400(3)
C(8)-C(9)	1.380(3)	C(9)-C(10)	1.390(3)
C(10)-C(11)	1.394(3)	C(11)-C(12)	1.388(3)
C(11)-C(13)	1.524(2)	C(13)-C(14)	1.524(3)
C(13)-C(20)	1.539(3)	C(13)-C(21)	1.546(2)
C(14)-C(15)	1.389(3)	C(14)-C(19)	1.398(3)
C(15)-C(16)	1.388(3)	C(16)-C(17)	1.380(3)
C(17)-C(18)	1.399(2)	C(18)-C(19)	1.393(2)
C(22)-C(23)	1.344(3)	C(23)-C(27)	1.493(3)
C(23)-C(24)	1.494(2)	C(24)-C(25)	1.334(3)
C(24)-C(26)	1.508(2)		

P(1)-Ni(1)-P(2)	158.74(2)	P(1)-Ni(1)-Br(1)	92.11(2)
P(2)-Ni(1)-Br(1)	93.58(2)	P(1)-Ni(1)-Br(2)	88.71(2)
P(2)-Ni(1)-Br(2)	87.81(2)	Br(1)-Ni(1)-Br(2)	173.84(1)
P(1)-Ni(1)-O(1)	80.24(3)	P(2)-Ni(1)-O(1)	78.82(3)
Br(1)-Ni(1)-O(1)	95.68(3)	Br(2)-Ni(1)-O(1)	90.48(3)
C(4)-P(1)-C(1)	91.50(8)	C(4)-P(1)-C(7)	106.33(8)
C(1)-P(1)-C(7)	106.9(1)	C(4)-P(1)-Ni(1)	121.65(6)
C(1)-P(1)-Ni(1)	124.23(6)	C(7)-P(1)-Ni(1)	104.60(6)
C(22)-P(2)-C(25)	91.5(1)	C(22)-P(2)-C(18)	107.7(1)
C(25)-P(2)-C(18)	106.44(8)	C(22)-P(2)-Ni(1)	121.83(6)
C(25)-P(2)-Ni(1)	123.63(6)	C(18)-P(2)-Ni(1)	104.37(6)
C(19)-O(1)-C(12)	117.3(1)	C(19)-O(1)-Ni(1)	112.4(1)
C(12)-O(1)-Ni(1)	112.7(1)	C(2)-C(1)-P(1)	110.0(1)
C(1)-C(2)-C(3)	113.9(2)	C(1)-C(2)-C(6)	124.7(2)
C(3)-C(2)-C(6)	121.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	113.9(2)
C(4)-C(3)-C(5)	124.4(2)	C(2)-C(3)-C(5)	121.7(2)
C(3)-C(4)-P(1)	110.5(1)	C(8)-C(7)-C(12)	117.5(2)
C(8)-C(7)-P(1)	120.0(2)	C(12)-C(7)-P(1)	122.4(1)
C(9)-C(8)-C(7)	120.6(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.3(2)
C(9)-C(10)-C(11)	121.2(2)	C(12)-C(11)-C(10)	117.1(2)
C(12)-C(11)-C(13)	119.3(2)	C(10)-C(11)-C(13)	123.6(2)
C(11)-C(12)-O(1)	120.0(2)	C(11)-C(12)-C(7)	123.3(2)
O(1)-C(12)-C(7)	116.7(2)	C(14)-C(13)-C(11)	108.6(2)
C(14)-C(13)-C(20)	111.5(2)	C(11)-C(13)-C(20)	111.7(2)
C(14)-C(13)-C(21)	108.8(1)	C(11)-C(13)-C(21)	108.2(2)
C(20)-C(13)-C(21)	108.1(2)	C(15)-C(14)-C(19)	116.6(2)
C(15)-C(14)-C(13)	124.2(2)	C(19)-C(14)-C(13)	119.2(2)
C(16)-C(15)-C(14)	121.9(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.0(2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(2)	C(19)-C(18)-C(17)	117.9(2)
C(19)-C(18)-P(2)	121.0(1)	C(17)-C(18)-P(2)	121.1(2)
O(1)-C(19)-C(18)	117.1(2)	O(1)-C(19)-C(14)	119.8(2)

C(18)-C(19)-C(14)	123.2(2)	C(23)-C(22)-P(2)	110.5(1)
C(22)-C(23)-C(27)	125.2(2)	C(22)-C(23)-C(24)	113.4(2)
C(27)-C(23)-C(24)	121.4(2)	C(25)-C(24)-C(23)	114.0(2)
C(25)-C(24)-C(26)	125.0(2)	C(23)-C(24)-C(26)	121.0(2)
C(24)-C(25)-P(2)	110.5(1)		

I.13. Complexe [NiBr$_2$(25)] (26)



Compound	ckl-108a
Molecular formula	$C_{39}H_{32}Br_2NiOP_2$,0.5(C_7H_8), 0.5(CH_2Cl_2)
Molecular weight	885.65
Crystal habit	Green Plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.08x0.04
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	9.504(1)
b(Å)	10.503(1)
c(Å)	19.600(1)
α(°)	84.716(1)
β(°)	89.498(1)
γ(°)	74.856(1)
V(Å^3)	1880.3(3)
Z	2
d(g-cm^{-3})	1.564
F(000)	896
μ(cm^{-1})	2.831
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6297 min, 0.8952 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	26.02
HKL ranges	-10 11 ; -12 12 ; -24 21
Reflections measured	17225
Unique data	7367
Rint	0.0414
Reflections used	4859

Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	475
Reflections / parameter	10
wR2	0.0921
R1	0.0409
Weights a, b	0.0351 ; 0.0000
GoF	0.975
difference peak / hole (e Å^{-3})	0.902(0.090) / -1.025(0.090)

Table. Distances (A) et angles (deg)

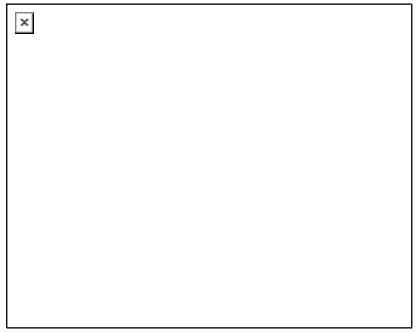
Br(1)-Ni(1)	2.3468(6	Br(2)-Ni(1)	2.3418(5)
Ni(1)-P(2)	2.323(1)	Ni(1)-P(1)	2.333(1)
Ni(1)-O(1)	3.222(2)	P(1)-C(16)	1.820(3)
P(1)-C(22)	1.821(4)	P(1)-C(2)	1.827(4)
P(2)-C(34)	1.811(4)	P(2)-C(28)	1.815(4)
P(2)-C(12)	1.825(3)	O(1)-C(1)	1.389(4)
O(1)-C(13)	1.396(4)	C(1)-C(6)	1.381(4)
C(1)-C(2)	1.390(4)	C(2)-C(3)	1.385(5)
C(3)-C(4)	1.385(5)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.393(4)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.390(5)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.527(4)	C(7)-C(15)	1.523(5)
C(7)-C(8)	1.524(5)	C(7)-C(14)	1.545(5)
C(8)-C(13)	1.379(5)	C(8)-C(9)	1.402(5)
C(9)-C(10)	1.377(5)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.384(5)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.401(4)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.381(5)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(16)-C(21)	1.386(5)
C(16)-C(17)	1.399(5)	C(17)-C(18)	1.391(4)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.379(6)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.378(6)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.395(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(27)	1.388(5)	C(22)-C(23)	1.402(5)
C(23)-C(24)	1.380(5)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.377(5)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.387(5)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.379(5)	C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(33)	1.391(5)
C(28)-C(29)	1.397(5)	C(29)-C(30)	1.375(5)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.384(5)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.387(5)
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.378(5)
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(39)	1.383(5)	C(34)-C(35)	1.391(5)
C(35)-C(36)	1.371(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.372(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.384(6)	C(37)-H(37)	0.9500
C(38)-C(39)	1.375(5)	C(38)-H(38)	0.9500
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-Cl(2)	1.60(2)
C(40)-Cl(1)	1.87(2)	C(40)-H(40A)	0.9900
C(40)-H(40B)	0.9900	Cl(1)-Cl(2)#2	0.684(9)
Cl(1)-C(40)#2	1.53(2)	Cl(2)-Cl(1)#2	0.684(9)
Cl(2)-C(40)#2	1.62(2)	C(41)-C(42)	1.51(1)
C(41)-H(41A)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(41)-H(41C)	0.9800	C(42)-C(42)#2	1.21(1)
C(42)-C(43)#2	1.29(2)	C(42)-C(47)#2	1.33(2)
C(42)-C(43)	1.3900	C(42)-C(47)	1.3900
C(42)-C(44)#2	1.47(2)	C(42)-C(46)#2	1.51(2)
C(42)-C(45)#2	1.57(1)	C(43)-C(44)	1.3900
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.3900
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.3900
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.3900
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500

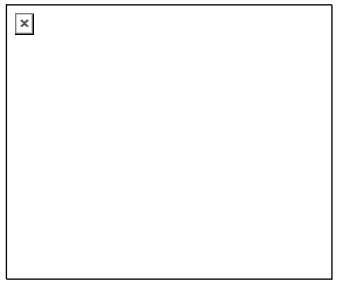
P(2)-Ni(1)-P(1)	108.00(4)	P(2)-Ni(1)-Br(2)	103.93(3)
P(1)-Ni(1)-Br(2)	106.02(3)	P(2)-Ni(1)-Br(1)	105.58(3)
P(1)-Ni(1)-Br(1)	102.88(3)	Br(2)-Ni(1)-Br(1)	129.20(3)
P(2)-Ni(1)-O(1)	58.58(4)	P(1)-Ni(1)-O(1)	58.24(4)
Br(2)-Ni(1)-O(1)	143.04(5)	Br(1)-Ni(1)-O(1)	87.76(4)
C(16)-P(1)-C(22)	102.3(2)	C(16)-P(1)-C(2)	104.9(2)
C(22)-P(1)-C(2)	105.7(2)	C(16)-P(1)-Ni(1)	112.9(1)
C(22)-P(1)-Ni(1)	115.5(1)	C(2)-P(1)-Ni(1)	114.3(1)
C(34)-P(2)-C(28)	107.1(2)	C(34)-P(2)-C(12)	104.7(2)
C(28)-P(2)-C(12)	103.7(2)	C(34)-P(2)-Ni(1)	116.7(1)
C(28)-P(2)-Ni(1)	109.5(1)	C(12)-P(2)-Ni(1)	114.1(1)
C(1)-O(1)-C(13)	115.0(2)	C(1)-O(1)-Ni(1)	103.3(2)
C(13)-O(1)-Ni(1)	102.7(2)	C(6)-C(1)-O(1)	120.1(3)
C(6)-C(1)-C(2)	125.3(3)	O(1)-C(1)-C(2)	114.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	116.7(3)	C(3)-C(2)-P(1)	126.5(3)
C(1)-C(2)-P(1)	116.7(2)	C(3)-C(2)-Ni(1)	138.9(3)
C(1)-C(2)-Ni(1)	90.8(2)	P(1)-C(2)-Ni(1)	37.33(8)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119.9
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(3)-C(4)-C(5)	121.0(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.5	C(5)-C(4)-H(4)	119.5
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(3)	C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(4)-C(5)-H(5)	119.7	C(1)-C(6)-C(5)	116.1(3)
C(1)-C(6)-C(7)	118.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)	125.8(3)
C(15)-C(7)-C(8)	112.5(3)	C(15)-C(7)-C(6)	112.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	107.2(3)	C(15)-C(7)-C(14)	109.7(3)
C(8)-C(7)-C(14)	107.7(3)	C(6)-C(7)-C(14)	107.4(3)
C(13)-C(8)-C(9)	115.6(3)	C(13)-C(8)-C(7)	118.3(3)
C(9)-C(8)-C(7)	125.9(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.9(3)
C(10)-C(9)-H(9)	119.5	C(8)-C(9)-H(9)	119.5
C(9)-C(10)-C(11)	121.6(3)	C(9)-C(10)-H(10)	119.2
C(11)-C(10)-H(10)	119.2	C(10)-C(11)-C(12)	119.2(3)
C(10)-C(11)-H(11)	120.4	C(12)-C(11)-H(11)	120.4
C(13)-C(12)-C(11)	117.1(3)	C(13)-C(12)-P(2)	117.3(2)
C(11)-C(12)-P(2)	125.6(3)	C(13)-C(12)-Ni(1)	91.2(2)
C(11)-C(12)-Ni(1)	140.6(3)	P(2)-C(12)-Ni(1)	37.38(7)
C(8)-C(13)-C(12)	125.5(3)	C(8)-C(13)-O(1)	119.8(3)
C(12)-C(13)-O(1)	114.7(3)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(21)-C(16)-C(17)	119.3(3)
C(21)-C(16)-P(1)	120.3(3)	C(17)-C(16)-P(1)	120.4(3)
C(21)-C(16)-Ni(1)	82.1(2)	C(17)-C(16)-Ni(1)	158.0(3)
P(1)-C(16)-Ni(1)	38.21(8)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(4)
C(18)-C(17)-H(17)	119.9	C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(19)-C(18)-C(17)	119.4(4)	C(19)-C(18)-H(18)	120.3
C(17)-C(18)-H(18)	120.3	C(20)-C(19)-C(18)	121.3(3)
C(20)-C(19)-H(19)	119.3	C(18)-C(19)-H(19)	119.3
C(19)-C(20)-C(21)	119.3(4)	C(19)-C(20)-H(20)	120.3
C(21)-C(20)-H(20)	120.3	C(16)-C(21)-C(20)	120.5(4)
C(16)-C(21)-Ni(1)	75.2(2)	C(20)-C(21)-Ni(1)	163.7(3)
C(16)-C(21)-H(21)	119.8	C(20)-C(21)-H(21)	119.8
Ni(1)-C(21)-H(21)	44.8	C(27)-C(22)-C(23)	118.5(4)
C(27)-C(22)-P(1)	118.5(3)	C(23)-C(22)-P(1)	122.8(3)
C(27)-C(22)-Ni(1)	104.0(2)	C(23)-C(22)-Ni(1)	122.4(2)
P(1)-C(22)-Ni(1)	36.73(8)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)
C(24)-C(23)-H(23)	120.0	C(22)-C(23)-H(23)	120.0
C(25)-C(24)-C(23)	120.9(4)	C(25)-C(24)-H(24)	119.6
C(23)-C(24)-H(24)	119.6	C(24)-C(25)-C(26)	119.4(4)
C(24)-C(25)-H(25)	120.3	C(26)-C(25)-H(25)	120.3
C(27)-C(26)-C(25)	120.2(3)	C(27)-C(26)-H(26)	119.9
C(25)-C(26)-H(26)	119.9	C(26)-C(27)-C(22)	120.9(3)
C(26)-C(27)-H(27)	119.5	C(22)-C(27)-H(27)	119.5
C(33)-C(28)-C(29)	119.0(3)	C(33)-C(28)-P(2)	123.9(3)
C(29)-C(28)-P(2)	117.1(3)	C(33)-C(28)-Ni(1)	135.6(2)
C(29)-C(28)-Ni(1)	91.5(2)	P(2)-C(28)-Ni(1)	40.19(7)
C(30)-C(29)-C(28)	120.7(4)	C(30)-C(29)-H(29)	119.7
C(28)-C(29)-H(29)	119.7	C(29)-C(30)-C(31)	120.1(4)
C(29)-C(30)-H(30)	120.0	C(31)-C(30)-H(30)	120.0
C(30)-C(31)-C(32)	119.5(4)	C(30)-C(31)-H(31)	120.2
C(32)-C(31)-H(31)	120.2	C(33)-C(32)-C(31)	120.7(4)
C(33)-C(32)-H(32)	119.7	C(31)-C(32)-H(32)	119.7
C(32)-C(33)-C(28)	120.0(4)	C(32)-C(33)-H(33)	120.0
C(28)-C(33)-H(33)	120.0	C(39)-C(34)-C(35)	118.6(4)
C(39)-C(34)-P(2)	119.5(3)	C(35)-C(34)-P(2)	121.8(3)

C(39)-C(34)-Ni(1)	94.0(2)	C(35)-C(34)-Ni(1)	137.5(3)
P(2)-C(34)-Ni(1)	36.04(7)	C(36)-C(35)-C(34)	120.4(4)
C(36)-C(35)-H(35)	119.8	C(34)-C(35)-H(35)	119.8
C(35)-C(36)-C(37)	121.1(4)	C(35)-C(36)-H(36)	119.5
C(37)-C(36)-H(36)	119.5	C(36)-C(37)-C(38)	118.6(4)
C(36)-C(37)-H(37)	120.7	C(38)-C(37)-H(37)	120.7
C(39)-C(38)-C(37)	120.9(4)	C(39)-C(38)-H(38)	119.6
C(37)-C(38)-H(38)	119.6	C(38)-C(39)-C(34)	120.3(3)
C(38)-C(39)-H(39)	119.8	C(34)-C(39)-H(39)	119.8
Cl(2)-C(40)-Cl(1)	112.7(8)	Cl(2)-C(40)-H(40A)	109.1
Cl(1)-C(40)-H(40A)	109.1	Cl(2)-C(40)-H(40B)	109.1
Cl(1)-C(40)-H(40B)	109.1	H(40A)-C(40)-H(40B)	107.8
Cl(2)#2-Cl(1)-C(40)#2	83(2)	Cl(2)#2-Cl(1)-C(40)	59(2)
C(40)#2-Cl(1)-C(40)	51(1)	Cl(1)#2-Cl(2)-C(40)	72(2)
Cl(1)#2-Cl(2)-C(40)#2	100(2)	C(40)-Cl(2)-C(40)#2	55(1)
C(42)#2-C(42)-C(43)#2	67(1)	C(42)#2-C(42)-C(47)#2	66(1)
C(43)#2-C(42)-C(47)#2	133(1)	C(42)#2-C(42)-C(43)	59.0(7)
C(43)#2-C(42)-C(43)	126.4(7)	C(47)#2-C(42)-C(43)	7.9(6)
C(42)#2-C(42)-C(47)	61.1(7)	C(43)#2-C(42)-C(47)	7.3(6)
C(47)#2-C(42)-C(47)	127.2(6)	C(43)-C(42)-C(47)	120.0
C(42)#2-C(42)-C(44)#2	127(2)	C(43)#2-C(42)-C(44)#2	60.0(8)
C(47)#2-C(42)-C(44)#2	165(1)	C(43)-C(42)-C(44)#2	173(1)
C(47)-C(42)-C(44)#2	67(1)	C(42)#2-C(42)-C(41)	177(1)
C(43)#2-C(42)-C(41)	115.1(7)	C(47)#2-C(42)-C(41)	111.2(8)
C(43)-C(42)-C(41)	118.4(8)	C(47)-C(42)-C(41)	121.6(8)
C(44)#2-C(42)-C(41)	55.2(6)	C(42)#2-C(42)-C(46)#2	124(2)
C(43)#2-C(42)-C(46)#2	167(1)	C(47)#2-C(42)-C(46)#2	58.2(8)
C(43)-C(42)-C(46)#2	66(1)	C(47)-C(42)-C(46)#2	174(1)
C(44)#2-C(42)-C(46)#2	107.7(7)	C(41)-C(42)-C(46)#2	53.0(6)
C(42)#2-C(42)-C(45)#2	174(1)	C(43)#2-C(42)-C(45)#2	114(1)
C(47)#2-C(42)-C(45)#2	112(1)	C(43)-C(42)-C(45)#2	119(1)
C(47)-C(42)-C(45)#2	121(1)	C(44)#2-C(42)-C(45)#2	54.2(4)
C(41)-C(42)-C(45)#2	4.3(5)	C(46)#2-C(42)-C(45)#2	53.6(5)
C(44)-C(43)-C(42)	120.0	C(44)-C(43)-H(43)	120.0
C(42)-C(43)-H(43)	120.0	C(45)-C(44)-C(43)	120.0
C(45)-C(44)-H(44)	120.0	C(43)-C(44)-H(44)	120.0
C(44)-C(45)-C(46)	120.0	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(47)-C(46)-C(45)	120.0
C(47)-C(46)-H(46)	120.0	C(45)-C(46)-H(46)	120.0
C(46)-C(47)-C(42)	120.0	C(46)-C(47)-H(47)	120.0
C(42)-C(47)-H(47)	120.0		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.
Symmetry operators ::
1: x, y, z 2: -x, -y, -z

I.14. Complexe [NiBr2(DMP)2] (28)





Compound	gm334
Molecular formula	$C_{24}H_{26}Br_2NiP_2$
Molecular weight	594.92
Crystal habit	dark red block

Crystal dimensions(mm)	0.12x0.12x0.12
Crystal system	orthorhombic
Space group	$C222_1$
a(Å)	10.3650(10)
b(Å)	14.1210(10)
c(Å)	32.7530(10)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å^3)	4793.9(6)
Z	8
d(g-cm^{-3})	1.649
F(000)	2384
μ(cm^{-1})	4.286
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6273 min, 0.6273 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-14 8 ; -19 19 ; -45 40
Reflections measured	13180
Unique data	6833
Rint	0.0244
Reflections used	5863
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	352
Reflections / parameter	16
wR2	0.0597
R1	0.0298
Flack's parameter	0.226(6)
Weights a, b	0.0186 ; 0.0000
GoF	1.013
difference peak / hole (e Å^{-3})	.386(.066) / -.455(.066)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Br(1)-Ni(1)	2.2976(4	Br(2)-Ni(1)	2.3109(4)
Ni(1)-P(2)	2.208(1)	Ni(1)-P(1)	2.2225(7)
Ni(1)-P(2A)	2.242(2)	P(1)-C(1)	1.796(3)
P(1)-C(4)	1.804(2)	P(1)-C(7)	1.822(3)
C(1)-C(2)	1.335(3)	C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.494(3)	C(2)-C(5)	1.498(3)
C(3)-C(4)	1.334(3)	C(3)-C(6)	1.506(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(7)-C(12)	1.385(4)
C(7)-C(8)	1.385(4)	C(8)-C(9)	1.396(4)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.354(4)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.383(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.378(4)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-H(12)	0.9500
P(2)-C(16)	1.773(7)	P(2)-C(13)	1.788(6)

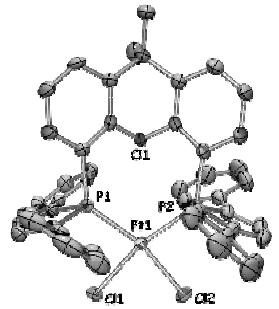
P(2)-C(19)	1.835(3)	C(13)-C(14)	1.35(1)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.47(1)
C(14)-C(17)	1.53(1)	C(15)-C(16)	1.354(8)
C(15)-C(18)	1.512(8)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-H(17A)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-C(20)	1.3900	C(19)-C(24)	1.3900
C(20)-C(21)	1.3900	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.3900	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.3900	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.3900	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-H(24)	0.9500	P(2A)-C(13A)	1.799(5)
P(2A)-C(19A)	1.810(4)	P(2A)-C(16A)	1.815(6)
C(13A)-C(14A)	1.309(8)	C(13A)-H(13A)	0.9500
C(14A)-C(17A)	1.47(1)	C(14A)-C(15A)	1.51(1)
C(15A)-C(16A)	1.307(7)	C(15A)-C(18A)	1.50(1)
C(16A)-H(16A)	0.9500	C(17A)-H(17D)	0.9800
C(17A)-H(17E)	0.9800	C(17A)-H(17F)	0.9800
C(18A)-H(18D)	0.9800	C(18A)-H(18E)	0.9800
C(18A)-H(18F)	0.9800	C(19A)-C(20A)	1.3900
C(19A)-C(24A)	1.3900	C(20A)-C(21A)	1.3900
C(20A)-H(20A)	0.9500	C(21A)-C(22A)	1.3900
C(21A)-H(21A)	0.9500	C(22A)-C(23A)	1.3900
C(22A)-H(22A)	0.9500	C(23A)-C(24A)	1.3900
C(23A)-H(23A)	0.9500	C(24A)-H(24A)	0.9500

P(2)-Ni(1)-P(1)	167.07(5)	P(2)-Ni(1)-P(2A)	18.63(4)
P(1)-Ni(1)-P(2A)	174.26(5)	P(2)-Ni(1)-Br(1)	89.06(4)
P(1)-Ni(1)-Br(1)	90.56(2)	P(2A)-Ni(1)-Br(1)	90.38(4)
P(2)-Ni(1)-Br(2)	91.22(4)	P(1)-Ni(1)-Br(2)	90.88(2)
P(2A)-Ni(1)-Br(2)	87.45(4)	Br(1)-Ni(1)-Br(2)	172.28(2)
C(1)-P(1)-C(4)	91.3(1)	C(1)-P(1)-C(7)	105.1(1)
C(4)-P(1)-C(7)	108.4(1)	C(1)-P(1)-Ni(1)	120.57(8)
C(4)-P(1)-Ni(1)	118.0(1)	C(7)-P(1)-Ni(1)	111.23(8)
C(2)-C(1)-P(1)	110.7(2)	C(2)-C(1)-H(1)	124.7
P(1)-C(1)-H(1)	124.7	C(1)-C(2)-C(3)	113.6(2)
C(1)-C(2)-C(5)	126.2(2)	C(3)-C(2)-C(5)	120.2(2)
C(4)-C(3)-C(2)	114.2(2)	C(4)-C(3)-C(6)	125.4(3)
C(2)-C(3)-C(6)	120.3(2)	C(3)-C(4)-P(1)	110.1(2)
C(3)-C(4)-H(4)	124.9	P(1)-C(4)-H(4)	124.9
C(2)-C(5)-H(5A)	109.5	C(2)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(3)-C(6)-H(6A)	109.5	C(3)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(3)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(12)-C(7)-C(8)	118.8(3)	C(12)-C(7)-P(1)	120.6(2)
C(8)-C(7)-P(1)	120.5(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(3)
C(7)-C(8)-H(8)	120.0	C(9)-C(8)-H(8)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.8(3)	C(10)-C(9)-H(9)	119.6
C(8)-C(9)-H(9)	119.6	C(9)-C(10)-C(11)	119.5(3)
C(9)-C(10)-H(10)	120.2	C(11)-C(10)-H(10)	120.2
C(12)-C(11)-C(10)	120.5(3)	C(12)-C(11)-H(11)	119.8
C(10)-C(11)-H(11)	119.8	C(11)-C(12)-C(7)	120.4(3)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8	C(7)-C(12)-H(12)	119.8
C(16)-P(2)-C(13)	92.9(3)	C(16)-P(2)-C(19)	106.5(3)
C(13)-P(2)-C(19)	104.7(2)	C(16)-P(2)-Ni(1)	117.8(3)
C(13)-P(2)-Ni(1)	121.3(2)	C(19)-P(2)-Ni(1)	111.3(2)
C(14)-C(13)-P(2)	109.1(6)	C(14)-C(13)-H(13)	125.4
P(2)-C(13)-H(13)	125.4	C(13)-C(14)-C(15)	114.1(7)
C(13)-C(14)-C(17)	123.3(8)	C(15)-C(14)-C(17)	122.6(6)
C(16)-C(15)-C(14)	114.3(6)	C(16)-C(15)-C(18)	125.2(6)
C(14)-C(15)-C(18)	120.4(7)	C(15)-C(16)-P(2)	109.2(5)
C(15)-C(16)-H(16)	125.4	P(2)-C(16)-H(16)	125.4
C(20)-C(19)-C(24)	120.0	C(20)-C(19)-P(2)	118.9(2)
C(24)-C(19)-P(2)	121.0(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.0
C(21)-C(20)-H(20)	120.0	C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(20)-C(21)-C(22)	120.0	C(20)-C(21)-H(21)	120.0
C(22)-C(21)-H(21)	120.0	C(23)-C(22)-C(21)	120.0
C(23)-C(22)-H(22)	120.0	C(21)-C(22)-H(22)	120.0
C(22)-C(23)-C(24)	120.0	C(22)-C(23)-H(23)	120.0
C(24)-C(23)-H(23)	120.0	C(23)-C(24)-C(19)	120.0
C(23)-C(24)-H(24)	120.0	C(19)-C(24)-H(24)	120.0
C(13A)-P(2A)-C(19A)	108.4(3)	C(13A)-P(2A)-C(16A)	90.0(3)
C(19A)-P(2A)-C(16A)	106.1(3)	C(13A)-P(2A)-Ni(1)	120.1(2)

C(19A)-P(2A)-Ni(1)	106.3(2)	C(16A)-P(2A)-Ni(1)	124.2(2)
C(14A)-C(13A)-P(2A)	112.3(6)	C(14A)-C(13A)-H(13A)	123.9
P(2A)-C(13A)-H(13A)	123.9	C(13A)-C(14A)-C(17A)	127.0(7)
C(13A)-C(14A)-C(15A)	112.4(6)	C(17A)-C(14A)-C(15A)	120.6(6)
C(16A)-C(15A)-C(18A)	126.0(6)	C(16A)-C(15A)-C(14A)	114.9(6)
C(18A)-C(15A)-C(14A)	119.0(6)	C(15A)-C(16A)-P(2A)	110.4(5)
C(15A)-C(16A)-H(16A)	124.8	P(2A)-C(16A)-H(16A)	124.8
C(14A)-C(17A)-H(17D)	109.5	C(14A)-C(17A)-H(17E)	109.5
H(17D)-C(17A)-H(17E)	109.5	C(14A)-C(17A)-H(17F)	109.5
H(17D)-C(17A)-H(17F)	109.5	H(17E)-C(17A)-H(17F)	109.5
C(15A)-C(18A)-H(18D)	109.5	C(15A)-C(18A)-H(18E)	109.5
H(18D)-C(18A)-H(18E)	109.5	C(15A)-C(18A)-H(18F)	109.5
H(18D)-C(18A)-H(18F)	109.5	H(18E)-C(18A)-H(18F)	109.5
C(20A)-C(19A)-C(24A)	120.0	C(20A)-C(19A)-P(2A)	118.2(3)
C(24A)-C(19A)-P(2A)	121.8(3)	C(21A)-C(20A)-C(19A)	120.0
C(21A)-C(20A)-H(20A)	120.0	C(19A)-C(20A)-H(20A)	120.0
C(22A)-C(21A)-C(20A)	120.0	C(22A)-C(21A)-H(21A)	120.0
C(20A)-C(21A)-H(21A)	120.0	C(21A)-C(22A)-C(23A)	120.0
C(21A)-C(22A)-H(22A)	120.0	C(23A)-C(22A)-H(22A)	120.0
C(24A)-C(23A)-C(22A)	120.0	C(24A)-C(23A)-H(23A)	120.0
C(22A)-C(23A)-H(23A)	120.0	C(23A)-C(24A)-C(19A)	120.0
C(23A)-C(24A)-H(24A)	120.0	C(19A)-C(24A)-H(24A)	120.0

II. PARTIE II

II.1. Complexe [$PtCl_2$(DPP-Xantphos)] (2)



Compound	gm403
Molecular formula	$C_{47}H_{36}Cl_2OP_2Pt$, CH_2Cl_2
Molecular weight	1029.61
Crystal habit	Yellow Needle
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.12x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	17.178(1)
b(Å)	10.178(1)
c(Å)	23.666(1)
α(°)	90.00
β(°)	93.955(1)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	4127.9(5)
Z	4

d(g-cm^{-3})	1.657
F(000)	2040
μ(cm^{-1})	3.773
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5499 min, 0.7041 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-24 23 ; -14 13 ; -33 21
Reflections measured	27175
Unique data	12036
Rint	0.0285
Reflections used	9040
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	480
Reflections / parameter	18
wR2	0.0896
R1	0.0351
Weights a, b	0.0415 ; 0.0000
GoF	1.023
difference peak / hole (e Å^{-3})	2.030(0.124) / -1.512(0.124)

Table. Distances (A) et angles (deg)

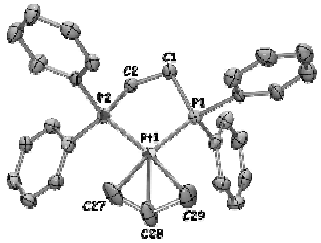
Pt(1)-P(2)	2.292(1)	Pt(1)-P(1)	2.2933(8)
Pt(1)-Cl(1)	2.3234(8	Pt(1)-Cl(2)	2.3274(8)
P(1)-C(22)	1.827(3)	P(1)-C(25)	1.830(3)
P(1)-C(2)	1.841(3)	P(2)-C(12)	1.823(4)
P(2)-C(41)	1.830(4)	P(2)-C(38)	1.846(4)
O(11)-C(1)	1.385(4)	O(11)-C(13)	1.386(4)
C(1)-C(2)	1.380(4)	C(1)-C(6)	1.383(4)
C(2)-C(3)	1.417(4)	C(3)-C(4)	1.369(5)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.379(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.399(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.528(4)
C(7)-C(8)	1.519(5)	C(7)-C(14)	1.523(5)
C(7)-C(15)	1.546(5)	C(8)-C(9)	1.389(5)
C(8)-C(13)	1.390(4)	C(9)-C(10)	1.354(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.393(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.400(5)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.374(5)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.374(5)	C(16)-C(21)	1.386(4)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.388(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.367(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.378(5)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.398(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.467(4)
C(22)-C(23)	1.362(4)	C(23)-C(24)	1.445(5)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.344(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.471(5)
C(26)-C(31)	1.381(5)	C(26)-C(27)	1.405(5)
C(27)-C(28)	1.377(5)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.381(6)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.371(6)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.391(5)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(37)	1.400(5)

C(32)-C(33)	1.403(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.384(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.389(7)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.373(7)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.399(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.455(6)	C(38)-C(39)	1.343(5)
C(39)-C(40)	1.449(7)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.343(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.458(6)	C(42)-C(47)	1.378(5)
C(42)-C(43)	1.403(5)	C(43)-C(44)	1.394(7)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.376(7)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.367(6)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.377(5)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500

P(2)-Pt(1)-P(1)	113.39(3)	P(2)-Pt(1)-Cl(1)	166.20(3)
P(1)-Pt(1)-Cl(1)	80.41(3)	P(2)-Pt(1)-Cl(2)	80.66(3)
P(1)-Pt(1)-Cl(2)	165.87(3)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(2)	85.54(3)
C(22)-P(1)-C(25)	92.1(2)	C(22)-P(1)-C(2)	100.8(2)
C(25)-P(1)-C(2)	99.5(1)	C(22)-P(1)-Pt(1)	113.5(1)
C(25)-P(1)-Pt(1)	114.8(1)	C(2)-P(1)-Pt(1)	129.1(1)
C(12)-P(2)-C(41)	102.0(2)	C(12)-P(2)-C(38)	96.8(2)
C(41)-P(2)-C(38)	92.0(2)	C(12)-P(2)-Pt(1)	130.2(1)
C(41)-P(2)-Pt(1)	111.0(1)	C(38)-P(2)-Pt(1)	117.6(1)
C(1)-O(11)-C(13)	110.8(2)	C(2)-C(1)-C(6)	124.9(3)
C(2)-C(1)-O(11)	115.8(3)	C(6)-C(1)-O(11)	119.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	116.1(3)	C(1)-C(2)-P(1)	121.5(2)
C(3)-C(2)-P(1)	122.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(2)-C(3)-H(3)	119.8
C(3)-C(4)-C(5)	121.3(3)	C(3)-C(4)-H(4)	119.3
C(5)-C(4)-H(4)	119.3	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(1)-C(6)-C(5)	116.7(3)	C(1)-C(6)-C(7)	117.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)	125.7(3)	C(8)-C(7)-C(14)	112.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	105.1(3)	C(14)-C(7)-C(6)	112.3(3)
C(8)-C(7)-C(15)	110.3(3)	C(14)-C(7)-C(15)	108.5(3)
C(6)-C(7)-C(15)	108.3(3)	C(9)-C(8)-C(13)	116.3(3)
C(9)-C(8)-C(7)	126.1(3)	C(13)-C(8)-C(7)	117.6(3)
C(10)-C(9)-C(8)	121.1(3)	C(10)-C(9)-H(9)	119.4
C(8)-C(9)-H(9)	119.4	C(9)-C(10)-C(11)	121.4(4)
C(9)-C(10)-H(10)	119.3	C(11)-C(10)-H(10)	119.3
C(10)-C(11)-C(12)	119.7(4)	C(10)-C(11)-H(11)	120.2
C(12)-C(11)-H(11)	120.2	C(13)-C(12)-C(11)	116.6(3)
C(13)-C(12)-P(2)	122.2(3)	C(11)-C(12)-P(2)	121.2(3)
C(12)-C(13)-O(11)	116.2(3)	C(12)-C(13)-C(8)	124.7(3)
O(11)-C(13)-C(8)	119.0(3)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(17)-C(16)-C(21)	120.8(3)
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(21)-C(16)-H(16)	119.6
C(16)-C(17)-C(18)	120.0(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(18)-C(17)-H(17)	120.0	C(19)-C(18)-C(17)	120.2(3)
C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(3)	C(18)-C(19)-H(19)	120.1
C(20)-C(19)-H(19)	120.1	C(19)-C(20)-C(21)	121.0(3)
C(19)-C(20)-H(20)	119.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(16)-C(21)-C(20)	118.2(3)	C(16)-C(21)-C(22)	121.7(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.1(3)	C(23)-C(22)-C(21)	125.4(3)
C(23)-C(22)-P(1)	107.7(2)	C(21)-C(22)-P(1)	126.9(2)
C(22)-C(23)-C(24)	115.8(3)	C(22)-C(23)-H(23)	122.1
C(24)-C(23)-H(23)	122.1	C(25)-C(24)-C(23)	116.2(3)
C(25)-C(24)-H(24)	121.9	C(23)-C(24)-H(24)	121.9
C(24)-C(25)-C(26)	125.0(3)	C(24)-C(25)-P(1)	108.1(3)
C(26)-C(25)-P(1)	126.5(3)	C(31)-C(26)-C(27)	119.0(3)
C(31)-C(26)-C(25)	122.2(3)	C(27)-C(26)-C(25)	118.7(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.5(5)	C(28)-C(27)-H(27)	119.8
C(26)-C(27)-H(27)	119.8	C(27)-C(28)-C(29)	119.9(4)
C(27)-C(28)-H(28)	120.0	C(29)-C(28)-H(28)	120.0
C(30)-C(29)-C(28)	120.0(4)	C(30)-C(29)-H(29)	120.0
C(28)-C(29)-H(29)	120.0	C(29)-C(30)-C(31)	120.7(5)
C(29)-C(30)-H(30)	119.7	C(31)-C(30)-H(30)	119.7
C(26)-C(31)-C(30)	119.9(4)	C(26)-C(31)-H(31)	120.1
C(30)-C(31)-H(31)	120.1	C(37)-C(32)-C(33)	120.5(4)

C(37)-C(32)-H(32)	119.8	C(33)-C(32)-H(32)	119.8
C(34)-C(33)-C(32)	120.4(4)	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
C(32)-C(33)-H(33)	119.8	C(33)-C(34)-C(35)	118.8(4)
C(33)-C(34)-H(34)	120.6	C(35)-C(34)-H(34)	120.6
C(36)-C(35)-C(34)	121.4(4)	C(36)-C(35)-H(35)	119.3
C(34)-C(35)-H(35)	119.3	C(35)-C(36)-C(37)	120.9(4)
C(35)-C(36)-H(36)	119.6	C(37)-C(36)-H(36)	119.6
C(36)-C(37)-C(32)	118.0(4)	C(36)-C(37)-C(38)	120.4(4)
C(32)-C(37)-C(38)	121.5(3)	C(39)-C(38)-C(37)	126.6(4)
C(39)-C(38)-P(2)	107.3(3)	C(37)-C(38)-P(2)	125.6(3)
C(38)-C(39)-C(40)	116.4(4)	C(38)-C(39)-H(39)	121.8
C(40)-C(39)-H(39)	121.8	C(41)-C(40)-C(39)	116.5(4)
C(41)-C(40)-H(40)	121.8	C(39)-C(40)-H(40)	121.8
C(40)-C(41)-C(42)	128.8(4)	C(40)-C(41)-P(2)	107.8(3)
C(42)-C(41)-P(2)	123.4(3)	C(47)-C(42)-C(43)	117.6(4)
C(47)-C(42)-C(41)	121.9(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(4)
C(44)-C(43)-C(42)	120.4(4)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
C(42)-C(43)-H(43)	119.8	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(4)
C(45)-C(44)-H(44)	120.2	C(43)-C(44)-H(44)	120.2
C(46)-C(45)-C(44)	120.5(5)	C(46)-C(45)-H(45)	119.7
C(44)-C(45)-H(45)	119.7	C(45)-C(46)-C(47)	119.7(5)
C(45)-C(46)-H(46)	120.1	C(47)-C(46)-H(46)	120.1
C(46)-C(47)-C(42)	122.0(4)	C(46)-C(47)-H(47)	119.0
C(42)-C(47)-H(47)	119.0		

II.2. Complexe [Pt(η³-allyl)(DPPE)][OTf] (3)



Compound	gm569
Molecular formula	$C_{29}H_{29}P_2Pt,CF_3O_3S$
Molecular weight	783.62
Crystal habit	Colorless Needle
Crystal dimensions(mm)	0.34x0.16x0.06
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a(Å)	9.553(1)
b(Å)	11.704(1)
c(Å)	13.583(1)
α(°)	90.00
β(°)	109.365(1)
γ(°)	90.00
V(Å³)	1432.8(2)
Z	2
d(g-cm⁻³)	1.816
F(000)	768
μ(cm⁻¹)	5.132
Absorption corrections	multi-scan ; 0.2743 min, 0.7482 max
Diffractometer	KappaCCD

X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-10 13 ; -16 13 ; -19 13
Reflections measured	9793
Unique data	6832
Rint	0.0453
Reflections used	6004
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	350
Reflections / parameter	17
wR2	0.1309
R1	0.0468
Flack's parameter	0.026(11)
Weights a, b	0.0793 ; 0.0000
GoF	1.022
difference peak / hole (e Å⁻³)	1.692(0.266) / -3.417(0.266)

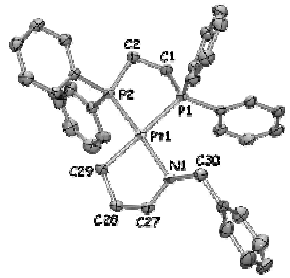
Table. Distances (A) et angles (deg)

Pt(1)-C(28B)	2.18(3)	Pt(1)-C(27A)	2.18(1)
Pt(1)-C(28A)	2.18(1)	Pt(1)-C(29A)	2.19(1)
Pt(1)-P(1)	2.261(2)	Pt(1)-P(2)	2.264(2)
P(1)-C(3)	1.812(8)	P(1)-C(9)	1.823(8)
P(1)-C(1)	1.85(1)	P(2)-C(15)	1.811(8)
P(2)-C(21)	1.819(8)	P(2)-C(2)	1.87(1)
C(1)-C(2)	1.53(1)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.39(1)
C(3)-C(8)	1.41(1)	C(4)-C(5)	1.39(1)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.42(1)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.40(1)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.39(1)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.41(1)	C(9)-C(14)	1.44(1)
C(10)-C(11)	1.37(1)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.43(1)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.38(1)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.40(1)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.41(1)
C(15)-C(20)	1.41(1)	C(16)-C(17)	1.39(1)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.38(1)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.38(1)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.43(1)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.37(1)	C(21)-C(26)	1.38(1)
C(22)-C(23)	1.36(1)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.38(1)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.35(1)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.37(1)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(27A)-C(28A)	1.31(2)
C(27A)-H(27A)	0.9900	C(27A)-H(27B)	0.9900
C(28A)-C(29A)	1.36(2)	C(28A)-H(28A)	0.9500
C(29A)-H(29A)	0.9900	C(29A)-H(29B)	0.9900
C(28B)-H(28B)	0.9500	S(1)-O(1)	1.41(1)
S(1)-O(3)	1.42(1)	S(1)-O(2)	1.445(8)
S(1)-C(30)	1.85(1)	F(1)-C(30)	1.31(1)
F(2)-C(30)	1.31(1)	F(3)-C(30)	1.31(1)

C(28B)-Pt(1)-C(27A)	38(1)	C(28B)-Pt(1)-C(28A)	25(1)

C(27A)-Pt(1)-C(28A)	34.9(4)	C(28B)-Pt(1)-C(29A)	32(1)
C(27A)-Pt(1)-C(29A)	66.6(4)	C(28A)-Pt(1)-C(29A)	36.2(5)
C(28B)-Pt(1)-P(1)	129(1)	C(27A)-Pt(1)-P(1)	167.5(3)
C(28A)-Pt(1)-P(1)	136.1(4)	C(29A)-Pt(1)-P(1)	102.1(3)
C(28B)-Pt(1)-P(2)	139(1)	C(27A)-Pt(1)-P(2)	104.4(3)
C(28A)-Pt(1)-P(2)	135.6(4)	C(29A)-Pt(1)-P(2)	171.0(3)
P(1)-Pt(1)-P(2)	86.80(8)	C(3)-P(1)-C(9)	104.7(4)
C(3)-P(1)-C(1)	106.2(4)	C(9)-P(1)-C(1)	104.8(4)
C(3)-P(1)-Pt(1)	116.7(3)	C(9)-P(1)-Pt(1)	117.0(3)
C(1)-P(1)-Pt(1)	106.3(3)	C(15)-P(2)-C(21)	106.5(4)
C(15)-P(2)-C(2)	106.2(4)	C(21)-P(2)-C(2)	105.4(4)
C(15)-P(2)-Pt(1)	112.0(3)	C(21)-P(2)-Pt(1)	118.1(3)
C(2)-P(2)-Pt(1)	107.8(3)	C(2)-C(1)-P(1)	109.4(6)
C(2)-C(1)-H(1A)	109.8	P(1)-C(1)-H(1A)	109.8
C(2)-C(1)-H(1B)	109.8	P(1)-C(1)-H(1B)	109.8
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2	C(1)-C(2)-P(2)	108.5(6)
C(1)-C(2)-H(2A)	110.0	P(2)-C(2)-H(2A)	110.0
C(1)-C(2)-H(2B)	110.0	P(2)-C(2)-H(2B)	110.0
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.4	C(4)-C(3)-C(8)	120.7(8)
C(4)-C(3)-P(1)	118.3(7)	C(8)-C(3)-P(1)	121.0(7)
C(5)-C(4)-C(3)	121(1)	C(5)-C(4)-H(4)	119.6
C(3)-C(4)-H(4)	119.6	C(4)-C(5)-C(6)	118(1)
C(4)-C(5)-H(5)	121.0	C(6)-C(5)-H(5)	121.0
C(7)-C(6)-C(5)	122(1)	C(7)-C(6)-H(6)	119.1
C(5)-C(6)-H(6)	119.1	C(8)-C(7)-C(6)	119(1)
C(8)-C(7)-H(7)	120.3	C(6)-C(7)-H(7)	120.3
C(7)-C(8)-C(3)	119(1)	C(7)-C(8)-H(8)	120.3
C(3)-C(8)-H(8)	120.3	C(10)-C(9)-C(14)	119.7(8)
C(10)-C(9)-P(1)	122.8(7)	C(14)-C(9)-P(1)	117.5(6)
C(11)-C(10)-C(9)	119(1)	C(11)-C(10)-H(10)	120.8
C(9)-C(10)-H(10)	120.8	C(10)-C(11)-C(12)	122(1)
C(10)-C(11)-H(11)	119.0	C(12)-C(11)-H(11)	119.0
C(13)-C(12)-C(11)	120(1)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(11)-C(12)-H(12)	119.9	C(12)-C(13)-C(14)	119(1)
C(12)-C(13)-H(13)	120.6	C(14)-C(13)-H(13)	120.6
C(13)-C(14)-C(9)	121(1)	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(9)-C(14)-H(14)	119.6	C(16)-C(15)-C(20)	118.3(8)
C(16)-C(15)-P(2)	119.9(6)	C(20)-C(15)-P(2)	121.8(7)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(8)	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(15)-C(16)-H(16)	119.6	C(18)-C(17)-C(16)	121(1)
C(18)-C(17)-H(17)	119.6	C(16)-C(17)-H(17)	119.6
C(17)-C(18)-C(19)	120(1)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(19)-C(18)-H(18)	119.8	C(18)-C(19)-C(20)	120(1)
C(18)-C(19)-H(19)	120.2	C(20)-C(19)-H(19)	120.2
C(15)-C(20)-C(19)	120(1)	C(15)-C(20)-H(20)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	120.0	C(22)-C(21)-C(26)	118.8(8)
C(22)-C(21)-P(2)	120.5(6)	C(26)-C(21)-P(2)	120.5(7)
C(23)-C(22)-C(21)	119.1(8)	C(23)-C(22)-H(22)	120.5
C(21)-C(22)-H(22)	120.5	C(22)-C(23)-C(24)	121.5(8)
C(22)-C(23)-H(23)	119.2	C(24)-C(23)-H(23)	119.2
C(25)-C(24)-C(23)	120.4(8)	C(25)-C(24)-H(24)	119.8
C(23)-C(24)-H(24)	119.8	C(24)-C(25)-C(26)	117.9(8)
C(24)-C(25)-H(25)	121.0	C(26)-C(25)-H(25)	121.0
C(25)-C(26)-C(21)	122(1)	C(25)-C(26)-H(26)	118.8
C(21)-C(26)-H(26)	118.8	C(28A)-C(27A)-Pt(1)	72.6(8)
C(28A)-C(27A)-H(27A)	116.3	Pt(1)-C(27A)-H(27A)	116.3
C(28A)-C(27A)-H(27B)	116.3	Pt(1)-C(27A)-H(27B)	116.3
H(27A)-C(27A)-H(27B)	113.3	C(27A)-C(28A)-C(29A)	128(1)
C(27A)-C(28A)-Pt(1)	72.5(8)	C(29A)-C(28A)-Pt(1)	72.0(8)
C(27A)-C(28A)-H(28A)	116.0	C(29A)-C(28A)-H(28A)	116.0
Pt(1)-C(28A)-H(28A)	134.1	C(28A)-C(29A)-Pt(1)	71.8(8)
C(28A)-C(29A)-H(29A)	116.4	Pt(1)-C(29A)-H(29A)	116.4
C(28A)-C(29A)-H(29B)	116.4	Pt(1)-C(29A)-H(29B)	116.4
H(29A)-C(29A)-H(29B)	113.4	Pt(1)-C(28B)-H(28B)	136.3
O(1)-S(1)-O(3)	114.5(7)	O(1)-S(1)-O(2)	116.0(7)
O(3)-S(1)-O(2)	115.0(6)	O(1)-S(1)-C(30)	105.0(6)
O(3)-S(1)-C(30)	100.6(5)	O(2)-S(1)-C(30)	103.2(5)
F(1)-C(30)-F(2)	109(1)	F(1)-C(30)-F(3)	105(1)
F(2)-C(30)-F(3)	108(1)	F(1)-C(30)-S(1)	111.5(8)
F(2)-C(30)-S(1)	112.3(7)	F(3)-C(30)-S(1)	111.2(8)

II.3. Complexe [Pt(CH$_2$CH$_2$CH$_2$NHBn-κ-C,N)(DPPE)][OTf] (4)



Compound	gm604
Molecular formula	$C_{36}H_{37}NP_2Pt,CF_3O_3S$
Molecular weight	889.77
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.30x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	16.778(1)
b(Å)	11.396(1)
c(Å)	18.459(1)
α(°)	90.00
β(°)	97.226(1)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	3501.4(4)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.688
F(000)	1764
μ(cm^{-1})	4.212
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3647 min, 0.6781 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-23 18 ; -14 16 ; -25 25
Reflections measured	27902
Unique data	10142
Rint	0.0422
Reflections used	7598
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	439
Reflections / parameter	17
wR2	0.0697
R1	0.0323
Weights a, b	0.0271 ; 0.0000
GoF	1.012

difference peak / hole (e Å^{-3}) 2.061(0.130) / -1.396(0.130)

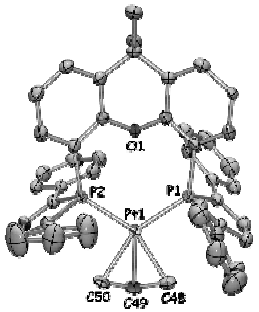
Table. Distances (A) et angles (deg)

Pt(1)-C(29)	2.096(3)	Pt(1)-N(1)	2.136(2)
Pt(1)-P(2)	2.2308(8	Pt(1)-P(1)	2.3052(8)
P(1)-C(9)	1.814(3)	P(1)-C(3)	1.823(3)
P(1)-C(1)	1.830(3)	P(2)-C(21)	1.821(3)
P(2)-C(15)	1.826(3)	P(2)-C(2)	1.836(3)
N(1)-C(30)	1.491(4)	N(1)-C(27)	1.507(4)
C(1)-C(2)	1.540(4)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.395(4)
C(3)-C(8)	1.397(4)	C(4)-C(5)	1.384(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.385(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.384(5)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.379(5)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.394(4)	C(9)-C(14)	1.400(4)
C(10)-C(11)	1.383(4)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.393(5)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.389(5)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.391(4)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(20)	1.387(4)
C(15)-C(16)	1.391(5)	C(16)-C(17)	1.374(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.378(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.369(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.397(5)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.386(4)	C(21)-C(26)	1.403(4)
C(22)-C(23)	1.377(4)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.386(5)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.386(5)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.377(4)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-C(28)	1.510(4)
C(27)-H(27A)	0.9900	C(27)-H(27B)	0.9900
C(28)-C(29)	1.525(4)	C(28)-H(28A)	0.9900
C(28)-H(28B)	0.9900	C(29)-H(29A)	1.05(3)
C(29)-H(29B)	0.92(3)	C(30)-C(31)	1.502(4)
C(30)-H(30A)	0.9900	C(30)-H(30B)	0.9900
C(31)-C(32)	1.383(5)	C(31)-C(36)	1.392(4)
C(32)-C(33)	1.366(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.382(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.383(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.383(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500	S(1)-O(2)	1.438(3)
S(1)-O(3)	1.440(3)	S(1)-O(1)	1.442(3)
S(1)-C(37)	1.814(4)	F(1)-C(37)	1.349(4)
F(2)-C(37)	1.338(4)	F(3)-C(37)	1.318(4)

C(29)-Pt(1)-N(1)	82.9(1)	C(29)-Pt(1)-P(2)	93.5(1)
N(1)-Pt(1)-P(2)	170.61(7)	C(29)-Pt(1)-P(1)	178.6(1)
N(1)-Pt(1)-P(1)	97.83(7)	P(2)-Pt(1)-P(1)	85.62(3)
C(9)-P(1)-C(3)	103.5(1)	C(9)-P(1)-C(1)	106.1(2)
C(3)-P(1)-C(1)	103.2(1)	C(9)-P(1)-Pt(1)	115.1(1)
C(3)-P(1)-Pt(1)	122.8(1)	C(1)-P(1)-Pt(1)	104.5(1)
C(21)-P(2)-C(15)	104.8(1)	C(21)-P(2)-C(2)	103.7(2)
C(15)-P(2)-C(2)	102.8(1)	C(21)-P(2)-Pt(1)	123.3(1)
C(15)-P(2)-Pt(1)	110.9(1)	C(2)-P(2)-Pt(1)	109.2(1)
C(30)-N(1)-C(27)	111.7(2)	C(30)-N(1)-Pt(1)	119.0(2)
C(27)-N(1)-Pt(1)	108.6(2)	C(2)-C(1)-P(1)	107.2(2)
C(2)-C(1)-H(1A)	110.3	P(1)-C(1)-H(1A)	110.3
C(2)-C(1)-H(1B)	110.3	P(1)-C(1)-H(1B)	110.3
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.5	C(1)-C(2)-P(2)	109.3(2)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.8	P(2)-C(2)-H(2A)	109.8
C(1)-C(2)-H(2B)	109.8	P(2)-C(2)-H(2B)	109.8
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.3	C(4)-C(3)-C(8)	119.0(3)
C(4)-C(3)-P(1)	122.4(2)	C(8)-C(3)-P(1)	118.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(3)	C(5)-C(4)-H(4)	119.9
C(3)-C(4)-H(4)	119.9	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(7)-C(6)-C(5)	119.5(3)	C(7)-C(6)-H(6)	120.2
C(5)-C(6)-H(6)	120.2	C(8)-C(7)-C(6)	120.6(3)
C(8)-C(7)-H(7)	119.7	C(6)-C(7)-H(7)	119.7
C(7)-C(8)-C(3)	120.2(3)	C(7)-C(8)-H(8)	119.9

C(3)-C(8)-H(8)	119.9	C(10)-C(9)-C(14)	119.7(3)
C(10)-C(9)-P(1)	118.1(2)	C(14)-C(9)-P(1)	122.0(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(3)	C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(9)-C(10)-H(10)	120.0	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(13)-C(12)-C(11)	120.6(3)	C(13)-C(12)-H(12)	119.7
C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(12)-C(13)-C(14)	119.4(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120.3	C(14)-C(13)-H(13)	120.3
C(13)-C(14)-C(9)	120.2(3)	C(13)-C(14)-H(14)	119.9
C(9)-C(14)-H(14)	119.9	C(20)-C(15)-C(16)	119.3(3)
C(20)-C(15)-P(2)	119.9(2)	C(16)-C(15)-P(2)	120.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(4)	C(17)-C(16)-H(16)	119.8
C(15)-C(16)-H(16)	119.8	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(4)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(19)-C(18)-C(17)	119.6(3)	C(19)-C(18)-H(18)	120.2
C(17)-C(18)-H(18)	120.2	C(18)-C(19)-C(20)	120.8(4)
C(18)-C(19)-H(19)	119.6	C(20)-C(19)-H(19)	119.6
C(15)-C(20)-C(19)	119.4(3)	C(15)-C(20)-H(20)	120.3
C(19)-C(20)-H(20)	120.3	C(22)-C(21)-C(26)	119.0(3)
C(22)-C(21)-P(2)	121.3(2)	C(26)-C(21)-P(2)	119.6(2)
C(23)-C(22)-C(21)	120.0(3)	C(23)-C(22)-H(22)	120.0
C(21)-C(22)-H(22)	120.0	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(3)
C(22)-C(23)-H(23)	119.4	C(24)-C(23)-H(23)	119.4
C(25)-C(24)-C(23)	118.9(3)	C(25)-C(24)-H(24)	120.5
C(23)-C(24)-H(24)	120.5	C(26)-C(25)-C(24)	120.5(3)
C(26)-C(25)-H(25)	119.7	C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(25)-C(26)-C(21)	120.3(3)	C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(21)-C(26)-H(26)	119.8	N(1)-C(27)-C(28)	107.3(2)
N(1)-C(27)-H(27A)	110.2	C(28)-C(27)-H(27A)	110.2
N(1)-C(27)-H(27B)	110.2	C(28)-C(27)-H(27B)	110.2
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.5	C(27)-C(28)-C(29)	108.6(3)
C(27)-C(28)-H(28A)	110.0	C(29)-C(28)-H(28A)	110.0
C(27)-C(28)-H(28B)	110.0	C(29)-C(28)-H(28B)	110.0
H(28A)-C(28)-H(28B)	108.4	C(28)-C(29)-Pt(1)	106.6(2)
C(28)-C(29)-H(29A)	108(2)	Pt(1)-C(29)-H(29A)	117(2)
C(28)-C(29)-H(29B)	109(2)	Pt(1)-C(29)-H(29B)	106(2)
H(29A)-C(29)-H(29B)	110(3)	N(1)-C(30)-C(31)	113.2(3)
N(1)-C(30)-H(30A)	108.9	C(31)-C(30)-H(30A)	108.9
N(1)-C(30)-H(30B)	108.9	C(31)-C(30)-H(30B)	108.9
H(30A)-C(30)-H(30B)	107.7	C(32)-C(31)-C(36)	118.6(3)
C(32)-C(31)-C(30)	120.6(3)	C(36)-C(31)-C(30)	120.8(3)
C(33)-C(32)-C(31)	121.6(3)	C(33)-C(32)-H(32)	119.2
C(31)-C(32)-H(32)	119.2	C(32)-C(33)-C(34)	119.5(4)
C(32)-C(33)-H(33)	120.3	C(34)-C(33)-H(33)	120.3
C(33)-C(34)-C(35)	120.4(4)	C(33)-C(34)-H(34)	119.8
C(35)-C(34)-H(34)	119.8	C(34)-C(35)-C(36)	119.6(4)
C(34)-C(35)-H(35)	120.2	C(36)-C(35)-H(35)	120.2
C(35)-C(36)-C(31)	120.4(4)	C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.8	O(2)-S(1)-O(3)	114.7(2)
O(2)-S(1)-O(1)	115.0(2)	O(3)-S(1)-O(1)	115.6(2)
O(2)-S(1)-C(37)	103.9(2)	O(3)-S(1)-C(37)	102.9(2)
O(1)-S(1)-C(37)	102.3(2)	F(3)-C(37)-F(2)	107.4(3)
F(3)-C(37)-F(1)	107.5(3)	F(2)-C(37)-F(1)	105.6(3)
F(3)-C(37)-S(1)	112.7(3)	F(2)-C(37)-S(1)	112.5(2)
F(1)-C(37)-S(1)	110.7(3)		

II.4. Complexe [Pt(η^3-allyl)(DPP-Xantphos)][PF$_6$] (5)



Compound	gm501
Molecular formula	$C_{50}H_{41}OP_2Pt,F_6P, 3CH_2Cl_2$
Molecular weight	1314.61
Crystal habit	Yellow Needle
Crystal dimensions(mm)	0.44x0.08x0.08
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pccn
a(Å)	26.901(1)
b(Å)	15.131(1)
c(Å)	25.864(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å^3)	10527.7(9)
Z	8
d(g-cm^{-3})	1.659
F(000)	5216
μ(cm^{-1})	3.122
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3404 min, 0.7883 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-34 23 ; -19 19 ; -33 33
Reflections measured	82151
Unique data	12052
Rint	0.0533
Reflections used	8848
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	553
Reflections / parameter	16
wR2	0.1124
R1	0.0378

Weights a, b	0.0578 ; 9.3800
GoF	1.087
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.354(0.115) / -1.448(0.115)

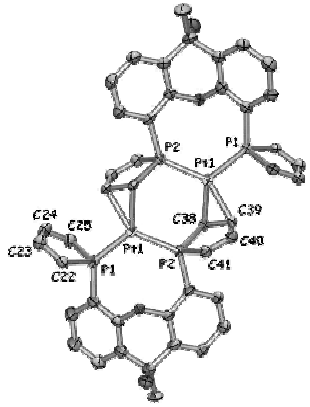
Table. Distances (A) et angles (deg)

Pt(1)-C(49)	2.153(5)	Pt(1)-C(50)	2.161(5)
Pt(1)-C(48)	2.182(4)	Pt(1)-P(2)	2.304(1)
Pt(1)-P(1)	2.310(1)	P(1)-C(22)	1.818(4)
P(1)-C(2)	1.827(4)	P(1)-C(25)	1.840(4)
P(2)-C(38)	1.819(4)	P(2)-C(12)	1.824(4)
P(2)-C(41)	1.828(4)	O(1)-C(1)	1.380(5)
O(1)-C(13)	1.393(5)	C(1)-C(2)	1.379(6)
C(1)-C(6)	1.393(6)	C(2)-C(3)	1.409(6)
C(3)-C(4)	1.375(6)	C(4)-C(5)	1.427(6)
C(5)-C(6)	1.381(6)	C(6)-C(7)	1.534(6)
C(7)-C(15)	1.533(6)	C(7)-C(8)	1.538(6)
C(7)-C(14)	1.541(7)	C(8)-C(9)	1.374(6)
C(8)-C(13)	1.395(6)	C(9)-C(10)	1.387(7)
C(10)-C(11)	1.379(6)	C(11)-C(12)	1.383(6)
C(12)-C(13)	1.387(6)	C(16)-C(17)	1.386(7)
C(16)-C(21)	1.389(7)	C(17)-C(18)	1.369(8)
C(18)-C(19)	1.40(1)	C(19)-C(20)	1.373(8)
C(20)-C(21)	1.394(7)	C(21)-C(22)	1.470(7)
C(22)-C(23)	1.342(6)	C(23)-C(24)	1.426(7)
C(24)-C(25)	1.352(6)	C(25)-C(26)	1.447(7)
C(26)-C(31)	1.395(6)	C(26)-C(27)	1.399(6)
C(27)-C(28)	1.377(7)	C(28)-C(29)	1.392(8)
C(29)-C(30)	1.377(7)	C(30)-C(31)	1.390(6)
C(32)-C(37)	1.367(7)	C(32)-C(33)	1.372(8)
C(33)-C(34)	1.362(8)	C(34)-C(35)	1.36(1)
C(35)-C(36)	1.39(1)	C(36)-C(37)	1.384(7)
C(37)-C(38)	1.463(7)	C(38)-C(39)	1.355(6)
C(39)-C(40)	1.441(7)	C(40)-C(41)	1.361(6)
C(41)-C(42)	1.454(6)	C(42)-C(47)	1.396(6)
C(42)-C(43)	1.408(6)	C(43)-C(44)	1.375(7)
C(44)-C(45)	1.385(7)	C(45)-C(46)	1.383(7)
C(46)-C(47)	1.381(6)	C(48)-C(49)	1.372(8)
C(49)-C(50)	1.323(7)	P(3)-F(2)	1.581(3)
P(3)-F(5)	1.582(3)	P(3)-F(6)	1.587(4)
P(3)-F(1)	1.588(4)	P(3)-F(4)	1.593(4)
P(3)-F(3)	1.596(4)		

C(49)-Pt(1)-C(50)	35.7(2)	C(49)-Pt(1)-C(48)	36.9(2)
C(50)-Pt(1)-C(48)	67.9(2)	C(49)-Pt(1)-P(2)	119.9(2)
C(50)-Pt(1)-P(2)	87.2(1)	C(48)-Pt(1)-P(2)	155.1(1)
C(49)-Pt(1)-P(1)	123.4(2)	C(50)-Pt(1)-P(1)	156.2(1)
C(48)-Pt(1)-P(1)	88.7(1)	P(2)-Pt(1)-P(1)	115.98(4)
C(22)-P(1)-C(2)	105.5(2)	C(22)-P(1)-C(25)	92.7(2)
C(2)-P(1)-C(25)	104.8(2)	C(22)-P(1)-Pt(1)	107.3(1)
C(2)-P(1)-Pt(1)	128.3(1)	C(25)-P(1)-Pt(1)	112.2(1)
C(38)-P(2)-C(12)	102.0(2)	C(38)-P(2)-C(41)	92.7(2)
C(12)-P(2)-C(41)	106.3(2)	C(38)-P(2)-Pt(1)	110.0(1)
C(12)-P(2)-Pt(1)	128.3(1)	C(41)-P(2)-Pt(1)	111.4(1)
C(1)-O(1)-C(13)	111.9(3)	C(2)-C(1)-O(1)	117.3(3)
C(2)-C(1)-C(6)	123.3(4)	O(1)-C(1)-C(6)	119.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.6(4)	C(1)-C(2)-P(1)	121.2(3)
C(3)-C(2)-P(1)	120.1(3)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(4)
C(5)-C(6)-C(1)	117.6(4)	C(5)-C(6)-C(7)	125.4(4)
C(1)-C(6)-C(7)	117.0(4)	C(15)-C(7)-C(6)	112.1(4)
C(15)-C(7)-C(8)	111.8(4)	C(6)-C(7)-C(8)	105.0(3)
C(15)-C(7)-C(14)	109.4(4)	C(6)-C(7)-C(14)	109.0(4)
C(8)-C(7)-C(14)	109.4(4)	C(9)-C(8)-C(13)	116.8(4)
C(9)-C(8)-C(7)	126.1(4)	C(13)-C(8)-C(7)	117.1(4)
C(8)-C(9)-C(10)	121.6(4)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.6(4)	C(11)-C(12)-C(13)	117.7(4)
C(11)-C(12)-P(2)	121.2(3)	C(13)-C(12)-P(2)	121.1(3)
C(12)-C(13)-O(1)	117.8(3)	C(12)-C(13)-C(8)	123.3(4)
O(1)-C(13)-C(8)	118.9(4)	C(17)-C(16)-C(21)	121.3(5)
C(18)-C(17)-C(16)	120.5(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.2(5)
C(20)-C(19)-C(18)	119.6(5)	C(19)-C(20)-C(21)	121.9(5)
C(16)-C(21)-C(20)	117.4(5)	C(16)-C(21)-C(22)	121.9(4)
C(20)-C(21)-C(22)	120.6(4)	C(23)-C(22)-C(21)	126.9(4)

C(23)-C(22)-P(1)	107.3(4)	C(21)-C(22)-P(1)	125.7(3)
C(22)-C(23)-C(24)	116.2(4)	C(25)-C(24)-C(23)	117.7(4)
C(24)-C(25)-C(26)	128.2(4)	C(24)-C(25)-P(1)	105.5(3)
C(26)-C(25)-P(1)	126.2(3)	C(31)-C(26)-C(27)	117.4(4)
C(31)-C(26)-C(25)	122.4(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.2(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.7(5)	C(27)-C(28)-C(29)	121.2(5)
C(30)-C(29)-C(28)	118.9(5)	C(29)-C(30)-C(31)	120.0(5)
C(30)-C(31)-C(26)	121.7(4)	C(37)-C(32)-C(33)	121.4(5)
C(34)-C(33)-C(32)	121.5(6)	C(35)-C(34)-C(33)	117.9(6)
C(34)-C(35)-C(36)	121.5(6)	C(37)-C(36)-C(35)	120.3(6)
C(32)-C(37)-C(36)	117.4(5)	C(32)-C(37)-C(38)	122.5(4)
C(36)-C(37)-C(38)	120.1(5)	C(39)-C(38)-C(37)	127.7(4)
C(39)-C(38)-P(2)	107.9(3)	C(37)-C(38)-P(2)	124.3(3)
C(38)-C(39)-C(40)	115.7(4)	C(41)-C(40)-C(39)	116.7(4)
C(40)-C(41)-C(42)	126.8(4)	C(40)-C(41)-P(2)	106.8(3)
C(42)-C(41)-P(2)	126.4(3)	C(47)-C(42)-C(43)	117.2(4)
C(47)-C(42)-C(41)	122.2(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.6(4)
C(44)-C(43)-C(42)	121.0(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.8(4)
C(46)-C(45)-C(44)	119.1(5)	C(47)-C(46)-C(45)	120.4(5)
C(46)-C(47)-C(42)	121.5(4)	C(49)-C(48)-Pt(1)	70.4(3)
C(50)-C(49)-C(48)	128.4(6)	C(50)-C(49)-Pt(1)	72.5(3)
C(48)-C(49)-Pt(1)	72.7(3)	C(49)-C(50)-Pt(1)	71.8(3)
F(2)-P(3)-F(5)	90.7(2)	F(2)-P(3)-F(6)	89.2(2)
F(5)-P(3)-F(6)	179.4(3)	F(2)-P(3)-F(1)	90.5(2)
F(5)-P(3)-F(1)	89.4(2)	F(6)-P(3)-F(1)	90.0(2)
F(2)-P(3)-F(4)	179.6(2)	F(5)-P(3)-F(4)	89.1(2)
F(6)-P(3)-F(4)	91.0(2)	F(1)-P(3)-F(4)	89.1(2)
F(2)-P(3)-F(3)	89.8(2)	F(5)-P(3)-F(3)	90.5(2)
F(6)-P(3)-F(3)	90.1(2)	F(1)-P(3)-F(3)	179.6(2)
F(4)-P(3)-F(3)	90.5(2)		

II.5. Complexe [Pt(DPP-Xantphos)]$_2$ (7)



Compound	gm482
Molecular formula	$C_{94}H_{72}O_2P_4Pt_2$, C_7H_8
Molecular weight	1839.71
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.16x0.10
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	12.040(1)
b(Å)	16.028(1)
c(Å)	23.565(1)

α(°)	106.751(1)
β(°)	90.883(1)
γ(°)	107.407(1)
V(Å^3)	4129.3(5)
Z	2
d(g-cm^{-3})	1.480
F(000)	1836
μ(cm^{-1})	3.512
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5401 min, 0.7202 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.50
HKL ranges	-13 15 ; -20 19 ; -30 30
Reflections measured	42203
Unique data	18903
Rint	0.0431
Reflections used	13324
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	923
Reflections / parameter	14
wR2	0.1151
R1	0.0395
Weights a, b	0.0597 ; 0.0000
GoF	1.015
difference peak / hole (e Å^{-3})	2.035(0.132) / -1.570(0.132)

Table. Distances (A) et angles (deg)

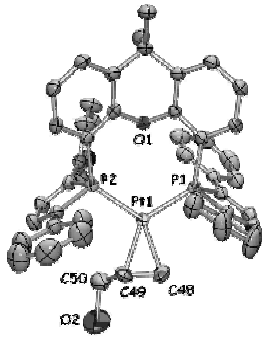
Pt(1)-C(70)	2.113(4)	Pt(1)-C(69)	2.178(4)
Pt(1)-P(1)	2.263(1)	Pt(1)-P(2)	2.292(1)
Pt(2)-C(39)	2.114(4)	Pt(2)-C(38)	2.187(4)
Pt(2)-P(4)	2.265(1)	Pt(2)-P(3)	2.289(1)
P(1)-C(25)	1.822(5)	P(1)-C(22)	1.833(5)
P(1)-C(2)	1.839(5)	P(2)-C(38)	1.834(5)
P(2)-C(41)	1.841(4)	P(2)-C(12)	1.855(5)
P(3)-C(72)	1.835(5)	P(3)-C(69)	1.836(5)
P(3)-C(49)	1.863(5)	P(4)-C(85)	1.815(5)
P(4)-C(88)	1.821(5)	P(4)-C(59)	1.833(5)
O(1)-C(1)	1.381(5)	O(1)-C(13)	1.391(6)
O(2)-C(48)	1.376(6)	O(2)-C(60)	1.383(6)
C(1)-C(2)	1.383(7)	C(1)-C(6)	1.414(7)
C(2)-C(3)	1.404(7)	C(3)-C(4)	1.376(7)
C(4)-C(5)	1.379(8)	C(5)-C(6)	1.384(7)
C(6)-C(7)	1.523(7)	C(7)-C(14)	1.525(7)
C(7)-C(8)	1.551(8)	C(7)-C(15)	1.557(7)
C(8)-C(9)	1.379(7)	C(8)-C(13)	1.395(6)
C(9)-C(10)	1.382(8)	C(10)-C(11)	1.376(7)
C(11)-C(12)	1.405(7)	C(12)-C(13)	1.385(7)
C(16)-C(17)	1.389(7)	C(16)-C(21)	1.401(7)
C(17)-C(18)	1.36(1)	C(18)-C(19)	1.39(1)
C(19)-C(20)	1.369(7)	C(20)-C(21)	1.412(7)
C(21)-C(22)	1.458(7)	C(22)-C(23)	1.372(7)
C(23)-C(24)	1.435(7)	C(24)-C(25)	1.359(7)
C(25)-C(26)	1.461(7)	C(26)-C(27)	1.338(8)
C(26)-C(31)	1.41(1)	C(27)-C(28)	1.38(1)

C(28)-C(29)	1.27(1)	C(29)-C(30)	1.45(1)
C(30)-C(31)	1.36(1)	C(32)-C(33)	1.388(8)
C(32)-C(37)	1.405(8)	C(33)-C(34)	1.39(1)
C(34)-C(35)	1.35(1)	C(35)-C(36)	1.417(8)
C(36)-C(37)	1.385(7)	C(37)-C(38)	1.478(6)
C(38)-C(39)	1.443(6)	C(39)-C(40)	1.448(7)
C(40)-C(41)	1.348(7)	C(41)-C(42)	1.473(7)
C(42)-C(47)	1.380(8)	C(42)-C(43)	1.406(7)
C(43)-C(44)	1.379(8)	C(44)-C(45)	1.36(1)
C(45)-C(46)	1.39(1)	C(46)-C(47)	1.368(8)
C(48)-C(49)	1.382(7)	C(48)-C(53)	1.404(7)
C(49)-C(50)	1.404(7)	C(50)-C(51)	1.387(7)
C(51)-C(52)	1.389(8)	C(52)-C(53)	1.371(8)
C(53)-C(54)	1.523(8)	C(54)-C(55)	1.509(8)
C(54)-C(61)	1.51(1)	C(54)-C(62)	1.517(8)
C(55)-C(60)	1.374(7)	C(55)-C(56)	1.379(7)
C(56)-C(57)	1.403(8)	C(57)-C(58)	1.370(7)
C(58)-C(59)	1.391(7)	C(59)-C(60)	1.372(7)
C(63)-C(68)	1.378(7)	C(63)-C(64)	1.397(7)
C(64)-C(65)	1.39(1)	C(65)-C(66)	1.36(1)
C(66)-C(67)	1.349(7)	C(67)-C(68)	1.399(8)
C(68)-C(69)	1.483(6)	C(69)-C(70)	1.455(6)
C(70)-C(71)	1.475(7)	C(71)-C(72)	1.342(7)
C(72)-C(73)	1.483(7)	C(73)-C(78)	1.39(1)
C(73)-C(74)	1.407(8)	C(74)-C(75)	1.32(1)
C(75)-C(76)	1.38(1)	C(76)-C(77)	1.39(1)
C(77)-C(78)	1.38(1)	C(79)-C(84)	1.371(8)
C(79)-C(80)	1.383(8)	C(80)-C(81)	1.378(8)
C(81)-C(82)	1.36(1)	C(82)-C(83)	1.376(8)
C(83)-C(84)	1.391(7)	C(84)-C(85)	1.478(7)
C(85)-C(86)	1.341(7)	C(86)-C(87)	1.451(7)
C(87)-C(88)	1.340(7)	C(88)-C(89)	1.490(7)
C(89)-C(94)	1.375(8)	C(89)-C(90)	1.392(8)
C(90)-C(91)	1.365(8)	C(91)-C(92)	1.38(1)
C(92)-C(93)	1.38(1)	C(93)-C(94)	1.399(8)

C(70)-Pt(1)-C(69)	39.6(2)	C(70)-Pt(1)-P(1)	96.3(1)
C(69)-Pt(1)-P(1)	132.3(1)	C(70)-Pt(1)-P(2)	142.7(1)
C(69)-Pt(1)-P(2)	106.6(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	120.33(4)
C(39)-Pt(2)-C(38)	39.2(2)	C(39)-Pt(2)-P(4)	97.6(1)
C(38)-Pt(2)-P(4)	134.4(1)	C(39)-Pt(2)-P(3)	143.3(1)
C(38)-Pt(2)-P(3)	106.5(1)	P(4)-Pt(2)-P(3)	118.60(4)
C(25)-P(1)-C(22)	91.0(2)	C(25)-P(1)-C(2)	105.4(2)
C(22)-P(1)-C(2)	103.0(2)	C(25)-P(1)-Pt(1)	111.9(2)
C(22)-P(1)-Pt(1)	109.7(2)	C(2)-P(1)-Pt(1)	128.9(2)
C(38)-P(2)-C(41)	91.0(2)	C(38)-P(2)-C(12)	104.0(2)
C(41)-P(2)-C(12)	95.8(2)	C(38)-P(2)-Pt(1)	110.7(2)
C(41)-P(2)-Pt(1)	125.4(2)	C(12)-P(2)-Pt(1)	123.8(2)
C(72)-P(3)-C(69)	91.3(2)	C(72)-P(3)-C(49)	99.3(2)
C(69)-P(3)-C(49)	102.8(2)	C(72)-P(3)-Pt(2)	119.4(2)
C(69)-P(3)-Pt(2)	112.5(2)	C(49)-P(3)-Pt(2)	125.3(2)
C(85)-P(4)-C(88)	90.3(2)	C(85)-P(4)-C(59)	102.7(2)
C(88)-P(4)-C(59)	105.3(2)	C(85)-P(4)-Pt(2)	112.2(2)
C(88)-P(4)-Pt(2)	110.1(2)	C(59)-P(4)-Pt(2)	129.2(2)
C(1)-O(1)-C(13)	113.5(3)	C(48)-O(2)-C(60)	113.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)	118.4(4)	O(1)-C(1)-C(6)	118.7(4)
C(2)-C(1)-C(6)	122.8(4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.5(4)
C(1)-C(2)-P(1)	118.7(4)	C(3)-C(2)-P(1)	122.7(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(5)	C(3)-C(4)-C(5)	121.9(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(5)	C(5)-C(6)-C(1)	116.6(5)
C(5)-C(6)-C(7)	127.2(5)	C(1)-C(6)-C(7)	116.2(4)
C(6)-C(7)-C(14)	112.4(4)	C(6)-C(7)-C(8)	106.2(4)
C(14)-C(7)-C(8)	111.6(5)	C(6)-C(7)-C(15)	109.2(5)
C(14)-C(7)-C(15)	109.8(5)	C(8)-C(7)-C(15)	107.5(4)
C(9)-C(8)-C(13)	117.7(5)	C(9)-C(8)-C(7)	125.6(5)
C(13)-C(8)-C(7)	116.7(5)	C(8)-C(9)-C(10)	120.8(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.3(5)	C(10)-C(11)-C(12)	121.3(5)
C(13)-C(12)-C(11)	116.3(4)	C(13)-C(12)-P(2)	121.6(4)
C(11)-C(12)-P(2)	122.1(4)	C(12)-C(13)-O(1)	118.3(4)
C(12)-C(13)-C(8)	123.6(5)	O(1)-C(13)-C(8)	118.1(4)
C(17)-C(16)-C(21)	121.3(5)	C(18)-C(17)-C(16)	119.8(6)
C(17)-C(18)-C(19)	121.0(6)	C(20)-C(19)-C(18)	119.6(6)
C(19)-C(20)-C(21)	121.5(6)	C(16)-C(21)-C(20)	116.8(5)
C(16)-C(21)-C(22)	122.0(5)	C(20)-C(21)-C(22)	121.1(5)
C(23)-C(22)-C(21)	126.6(5)	C(23)-C(22)-P(1)	107.8(4)
C(21)-C(22)-P(1)	125.5(4)	C(22)-C(23)-C(24)	115.7(5)

C(25)-C(24)-C(23)	115.1(5)	C(24)-C(25)-C(26)	125.7(5)
C(24)-C(25)-P(1)	108.9(4)	C(26)-C(25)-P(1)	124.9(4)
C(27)-C(26)-C(31)	116.6(6)	C(27)-C(26)-C(25)	122.1(6)
C(31)-C(26)-C(25)	121.1(5)	C(26)-C(27)-C(28)	123.9(8)
C(29)-C(28)-C(27)	121.3(7)	C(28)-C(29)-C(30)	118.3(6)
C(31)-C(30)-C(29)	120.5(8)	C(30)-C(31)-C(26)	119.3(7)
C(33)-C(32)-C(37)	122.9(6)	C(32)-C(33)-C(34)	118.8(7)
C(35)-C(34)-C(33)	119.7(6)	C(34)-C(35)-C(36)	121.8(7)
C(37)-C(36)-C(35)	119.9(6)	C(36)-C(37)-C(32)	116.9(5)
C(36)-C(37)-C(38)	120.1(5)	C(32)-C(37)-C(38)	123.0(5)
C(39)-C(38)-C(37)	123.1(4)	C(39)-C(38)-P(2)	108.7(3)
C(37)-C(38)-P(2)	122.2(3)	C(39)-C(38)-Pt(2)	67.7(2)
C(37)-C(38)-Pt(2)	113.3(3)	P(2)-C(38)-Pt(2)	108.5(2)
C(38)-C(39)-C(40)	112.6(4)	C(38)-C(39)-Pt(2)	73.2(3)
C(40)-C(39)-Pt(2)	102.0(3)	C(41)-C(40)-C(39)	117.1(4)
C(40)-C(41)-C(42)	125.9(4)	C(40)-C(41)-P(2)	109.7(3)
C(42)-C(41)-P(2)	124.2(4)	C(47)-C(42)-C(43)	116.8(5)
C(47)-C(42)-C(41)	123.1(5)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(5)
C(44)-C(43)-C(42)	122.1(6)	C(45)-C(44)-C(43)	119.0(6)
C(44)-C(45)-C(46)	120.5(6)	C(47)-C(46)-C(45)	119.8(7)
C(46)-C(47)-C(42)	121.8(6)	O(2)-C(48)-C(49)	118.1(4)
O(2)-C(48)-C(53)	118.5(5)	C(49)-C(48)-C(53)	123.3(5)
C(48)-C(49)-C(50)	117.2(4)	C(48)-C(49)-P(3)	122.1(4)
C(50)-C(49)-P(3)	120.7(4)	C(51)-C(50)-C(49)	120.8(5)
C(50)-C(51)-C(52)	119.6(5)	C(53)-C(52)-C(51)	121.9(5)
C(52)-C(53)-C(48)	117.2(5)	C(52)-C(53)-C(54)	126.1(5)
C(48)-C(53)-C(54)	116.7(5)	C(55)-C(54)-C(61)	108.6(6)
C(55)-C(54)-C(62)	113.8(5)	C(61)-C(54)-C(62)	106.9(6)
C(55)-C(54)-C(53)	107.2(4)	C(61)-C(54)-C(53)	109.1(5)
C(62)-C(54)-C(53)	111.1(6)	C(60)-C(55)-C(56)	116.3(5)
C(60)-C(55)-C(54)	118.0(5)	C(56)-C(55)-C(54)	125.7(5)
C(55)-C(56)-C(57)	121.4(5)	C(58)-C(57)-C(56)	119.4(5)
C(57)-C(58)-C(59)	120.8(5)	C(60)-C(59)-C(58)	117.2(4)
C(60)-C(59)-P(4)	120.9(4)	C(58)-C(59)-P(4)	121.8(4)
C(59)-C(60)-C(55)	124.7(5)	C(59)-C(60)-O(2)	116.6(4)
C(55)-C(60)-O(2)	118.7(4)	C(68)-C(63)-C(64)	120.1(6)
C(65)-C(64)-C(63)	119.7(6)	C(66)-C(65)-C(64)	120.1(5)
C(67)-C(66)-C(65)	120.0(6)	C(66)-C(67)-C(68)	122.3(5)
C(63)-C(68)-C(67)	117.7(5)	C(63)-C(68)-C(69)	122.3(5)
C(67)-C(68)-C(69)	119.9(4)	C(70)-C(69)-C(68)	121.9(4)
C(70)-C(69)-P(3)	108.9(3)	C(68)-C(69)-P(3)	123.5(3)
C(70)-C(69)-Pt(1)	67.8(2)	C(68)-C(69)-Pt(1)	110.2(3)
P(3)-C(69)-Pt(1)	110.5(2)	C(69)-C(70)-C(71)	111.3(5)
C(69)-C(70)-Pt(1)	72.6(2)	C(71)-C(70)-Pt(1)	101.8(3)
C(72)-C(71)-C(70)	117.4(4)	C(71)-C(72)-C(73)	124.9(5)
C(71)-C(72)-P(3)	110.2(4)	C(73)-C(72)-P(3)	124.8(4)
C(78)-C(73)-C(74)	118.9(6)	C(78)-C(73)-C(72)	122.3(5)
C(74)-C(73)-C(72)	118.7(6)	C(75)-C(74)-C(73)	120.5(8)
C(74)-C(75)-C(76)	121.8(8)	C(75)-C(76)-C(77)	118.9(7)
C(78)-C(77)-C(76)	120.0(8)	C(77)-C(78)-C(73)	119.6(7)
C(84)-C(79)-C(80)	120.5(5)	C(81)-C(80)-C(79)	121.1(6)
C(82)-C(81)-C(80)	118.4(5)	C(81)-C(82)-C(83)	121.1(6)
C(82)-C(83)-C(84)	120.8(6)	C(79)-C(84)-C(83)	117.9(5)
C(79)-C(84)-C(85)	123.4(4)	C(83)-C(84)-C(85)	118.7(5)
C(86)-C(85)-C(84)	125.7(5)	C(86)-C(85)-P(4)	110.0(4)
C(84)-C(85)-P(4)	124.3(4)	C(85)-C(86)-C(87)	114.4(5)
C(88)-C(87)-C(86)	115.3(5)	C(87)-C(88)-C(89)	126.4(5)
C(87)-C(88)-P(4)	109.3(4)	C(89)-C(88)-P(4)	124.2(4)
C(94)-C(89)-C(90)	117.8(5)	C(94)-C(89)-C(88)	121.9(5)
C(90)-C(89)-C(88)	120.3(5)	C(91)-C(90)-C(89)	122.5(6)
C(90)-C(91)-C(92)	119.8(6)	C(93)-C(92)-C(91)	118.7(6)
C(92)-C(93)-C(94)	121.3(7)	C(89)-C(94)-C(93)	119.9(6)

II.6. Complexe [Pt(η²-alcool allylique)(DPP-Xantphos)] (8)



Compound	gm538
Molecular formula	$C_{50}H_{42}O_2P_2Pt,CH_2Cl_2C_3H_6O$
Molecular weight	1074.87
Crystal habit	Orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.30x0.28
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	12.011(1)
b(Å)	13.184(1)
c(Å)	16.089(1)
α(°)	102.534(1)
β(°)	96.772(1)
γ(°)	104.360(1)
V(Å^3)	2369.3(3)
Z	2
d(g-cm^{-3})	1.507
F(000)	1080
μ(cm^{-1})	3.185
Absorption corrections	multi-scan ; 0.4484 min, 0.4692 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-16 16 ; -18 18 ; -22 20
Reflections measured	31550
Unique data	13756
Rint	0.0426
Reflections used	11947
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	511
Reflections / parameter	23
wR2	0.1127
R1	0.0363
Weights a, b	0.0735 ; 0.0000
GoF	1.067
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.293(0.122) / -1.441(0.122)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Pt(1)-C(48)	2.116(4)	Pt(1)-C(49)	2.121(2)
Pt(1)-P(1)	2.268(1)	Pt(1)-P(2)	2.2679(8)
P(1)-C(22)	1.821(4)	P(1)-C(25)	1.825(3)
P(1)-C(2)	1.836(3)	P(2)-C(41)	1.814(3)
P(2)-C(12)	1.830(3)	P(2)-C(38)	1.834(3)
O(1)-C(1)	1.373(4)	O(1)-C(13)	1.387(4)
C(1)-C(2)	1.383(4)	C(1)-C(6)	1.406(4)
C(2)-C(3)	1.406(5)	C(3)-C(4)	1.391(5)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.379(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.384(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.524(5)

C(7)-C(8)	1.528(5)	C(7)-C(15)	1.539(5)
C(7)-C(14)	1.572(5)	C(8)-C(9)	1.380(5)
C(8)-C(13)	1.399(4)	C(9)-C(10)	1.394(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.371(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.404(4)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.382(5)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.379(6)	C(16)-C(21)	1.397(6)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.381(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.382(7)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.363(7)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.390(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.471(5)
C(22)-C(23)	1.344(5)	C(23)-C(24)	1.446(6)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.364(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.462(5)
C(26)-C(27)	1.393(5)	C(26)-C(31)	1.398(6)
C(27)-C(28)	1.387(7)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.359(8)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.388(7)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.380(6)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.387(5)
C(32)-C(37)	1.400(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.377(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.389(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.383(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.387(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.464(5)	C(38)-C(39)	1.342(5)
C(39)-C(40)	1.458(5)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.356(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.465(5)	C(42)-C(47)	1.372(6)
C(42)-C(43)	1.386(6)	C(43)-C(44)	1.411(7)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.360(8)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.354(8)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.393(6)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
C(48)-C(49)	1.430(5)	C(48)-H(48A)	0.9900
C(48)-H(48B)	0.9900	C(49)-C(50B)	1.2289
C(49)-C(50A)	1.4157	C(49)-H(49A)	1.0000
C(49)-H(49B)	1.0000	O(2A)-C(50A)	1.4900
O(2A)-H(2A)	0.8400	C(50A)-H(50A)	0.9900
C(50A)-H(50B)	0.9900	O(2B)-C(50B)	1.4907
O(2B)-H(2B)	0.8400	C(50B)-H(50C)	0.9900
C(50B)-H(50D)	0.9900	Cl(1)-C(51)	1.7070
Cl(2)-C(51)	1.6290	C(51)-H(51A)	0.9900
C(51)-H(51B)	0.9900		

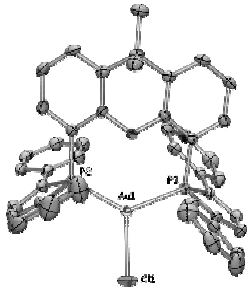
C(48)-Pt(1)-C(49)	39.5(1)	C(48)-Pt(1)-P(1)	100.1(1)
C(49)-Pt(1)-P(1)	139.42(5)	C(48)-Pt(1)-P(2)	142.9(1)
C(49)-Pt(1)-P(2)	103.59(5)	P(1)-Pt(1)-P(2)	116.96(3)
C(22)-P(1)-C(25)	91.7(2)	C(22)-P(1)-C(2)	102.1(2)
C(25)-P(1)-C(2)	103.0(2)	C(22)-P(1)-Pt(1)	111.2(1)
C(25)-P(1)-Pt(1)	113.8(1)	C(2)-P(1)-Pt(1)	128.4(1)
C(41)-P(2)-C(12)	103.8(2)	C(41)-P(2)-C(38)	91.9(2)
C(12)-P(2)-C(38)	104.3(1)	C(41)-P(2)-Pt(1)	111.2(1)
C(12)-P(2)-Pt(1)	127.3(1)	C(38)-P(2)-Pt(1)	112.4(1)
C(1)-O(1)-C(13)	112.7(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.2(3)
O(1)-C(1)-C(6)	118.6(3)	C(2)-C(1)-C(6)	123.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	117.5(3)	C(1)-C(2)-P(1)	121.3(2)
C(3)-C(2)-P(1)	121.1(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(2)-C(3)-H(3)	119.8
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(3)	C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0	C(4)-C(5)-C(6)	121.7(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.1	C(6)-C(5)-H(5)	119.1
C(5)-C(6)-C(1)	117.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)	126.2(3)
C(1)-C(6)-C(7)	116.8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	106.8(3)
C(6)-C(7)-C(15)	111.7(3)	C(8)-C(7)-C(15)	111.3(3)
C(6)-C(7)-C(14)	108.9(3)	C(8)-C(7)-C(14)	107.6(3)
C(15)-C(7)-C(14)	110.3(3)	C(9)-C(8)-C(13)	117.5(3)
C(9)-C(8)-C(7)	125.9(3)	C(13)-C(8)-C(7)	116.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.8(3)	C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(10)-C(9)-H(9)	120.1	C(11)-C(10)-C(9)	121.8(3)
C(11)-C(10)-H(10)	119.1	C(9)-C(10)-H(10)	119.1
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)	C(10)-C(11)-H(11)	120.0

C(12)-C(11)-H(11)	120.0	C(13)-C(12)-C(11)	117.1(3)
C(13)-C(12)-P(2)	119.4(2)	C(11)-C(12)-P(2)	123.5(3)
C(12)-C(13)-O(1)	117.4(3)	C(12)-C(13)-C(8)	123.9(3)
O(1)-C(13)-C(8)	118.7(3)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(17)-C(16)-C(21)	120.8(4)
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(21)-C(16)-H(16)	119.6
C(16)-C(17)-C(18)	120.5(4)	C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(17)-C(18)-C(19)	118.6(4)
C(17)-C(18)-H(18)	120.7	C(19)-C(18)-H(18)	120.7
C(20)-C(19)-C(18)	121.2(4)	C(20)-C(19)-H(19)	119.4
C(18)-C(19)-H(19)	119.4	C(19)-C(20)-C(21)	121.1(4)
C(19)-C(20)-H(20)	119.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(20)-C(21)-C(16)	117.7(4)	C(20)-C(21)-C(22)	121.1(4)
C(16)-C(21)-C(22)	121.2(4)	C(23)-C(22)-C(21)	126.6(3)
C(23)-C(22)-P(1)	109.0(3)	C(21)-C(22)-P(1)	124.4(3)
C(22)-C(23)-C(24)	115.1(3)	C(22)-C(23)-H(23)	122.5
C(24)-C(23)-H(23)	122.5	C(25)-C(24)-C(23)	116.1(3)
C(25)-C(24)-H(24)	121.9	C(23)-C(24)-H(24)	121.9
C(24)-C(25)-C(26)	127.9(3)	C(24)-C(25)-P(1)	107.6(3)
C(26)-C(25)-P(1)	124.5(3)	C(27)-C(26)-C(31)	117.7(4)
C(27)-C(26)-C(25)	121.0(4)	C(31)-C(26)-C(25)	121.1(3)
C(28)-C(27)-C(26)	120.7(4)	C(28)-C(27)-H(27)	119.7
C(26)-C(27)-H(27)	119.7	C(29)-C(28)-C(27)	120.6(4)
C(29)-C(28)-H(28)	119.7	C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(28)-C(29)-C(30)	120.1(4)	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
C(30)-C(29)-H(29)	120.0	C(31)-C(30)-C(29)	119.5(5)
C(31)-C(30)-H(30)	120.2	C(29)-C(30)-H(30)	120.2
C(30)-C(31)-C(26)	121.3(4)	C(30)-C(31)-H(31)	119.4
C(26)-C(31)-H(31)	119.4	C(33)-C(32)-C(37)	120.5(4)
C(33)-C(32)-H(32)	119.7	C(37)-C(32)-H(32)	119.7
C(34)-C(33)-C(32)	120.5(4)	C(34)-C(33)-H(33)	119.7
C(32)-C(33)-H(33)	119.7	C(33)-C(34)-C(35)	119.9(4)
C(33)-C(34)-H(34)	120.1	C(35)-C(34)-H(34)	120.1
C(36)-C(35)-C(34)	119.2(4)	C(36)-C(35)-H(35)	120.4
C(34)-C(35)-H(35)	120.4	C(35)-C(36)-C(37)	122.1(4)
C(35)-C(36)-H(36)	118.9	C(37)-C(36)-H(36)	118.9
C(36)-C(37)-C(32)	117.7(3)	C(36)-C(37)-C(38)	121.5(3)
C(32)-C(37)-C(38)	120.4(3)	C(39)-C(38)-C(37)	125.2(3)
C(39)-C(38)-P(2)	107.8(3)	C(37)-C(38)-P(2)	126.9(3)
C(38)-C(39)-C(40)	115.9(3)	C(38)-C(39)-H(39)	122.0
C(40)-C(39)-H(39)	122.0	C(41)-C(40)-C(39)	115.2(3)
C(41)-C(40)-H(40)	122.4	C(39)-C(40)-H(40)	122.4
C(40)-C(41)-C(42)	126.4(3)	C(40)-C(41)-P(2)	108.2(3)
C(42)-C(41)-P(2)	125.2(3)	C(47)-C(42)-C(43)	117.4(4)
C(47)-C(42)-C(41)	122.4(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(4)
C(42)-C(43)-C(44)	120.7(5)	C(42)-C(43)-H(43)	119.7
C(44)-C(43)-H(43)	119.7	C(45)-C(44)-C(43)	119.5(5)
C(45)-C(44)-H(44)	120.3	C(43)-C(44)-H(44)	120.3
C(46)-C(45)-C(44)	120.7(5)	C(46)-C(45)-H(45)	119.6
C(44)-C(45)-H(45)	119.6	C(45)-C(46)-C(47)	119.6(5)
C(45)-C(46)-H(46)	120.2	C(47)-C(46)-H(46)	120.2
C(42)-C(47)-C(46)	122.0(5)	C(42)-C(47)-H(47)	119.0
C(46)-C(47)-H(47)	119.0	C(49)-C(48)-Pt(1)	70.5(2)
C(49)-C(48)-H(48A)	116.6	Pt(1)-C(48)-H(48A)	116.6
C(49)-C(48)-H(48B)	116.6	Pt(1)-C(48)-H(48B)	116.6
H(48A)-C(48)-H(48B)	113.6	C(50B)-C(49)-C(50A)	88.1
C(50B)-C(49)-C(48)	127.2(3)	C(50A)-C(49)-C(48)	127.9(2)
C(50B)-C(49)-Pt(1)	128.81(5)	C(50A)-C(49)-Pt(1)	120.24(5)
C(48)-C(49)-Pt(1)	70.1(2)	C(50B)-C(49)-H(49A)	23.0
C(50A)-C(49)-H(49A)	110.9	C(48)-C(49)-H(49A)	110.9
Pt(1)-C(49)-H(49A)	110.9	C(50B)-C(49)-H(49B)	108.5
C(50A)-C(49)-H(49B)	21.2	C(48)-C(49)-H(49B)	108.5
Pt(1)-C(49)-H(49B)	108.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	131.5
C(50A)-O(2A)-H(2A)	109.5	C(49)-C(50A)-O(2A)	110.6
C(49)-C(50A)-H(50A)	109.5	O(2A)-C(50A)-H(50A)	109.5
C(49)-C(50A)-H(50B)	109.5	O(2A)-C(50A)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50A)-H(50B)	108.1	C(50B)-O(2B)-H(2B)	109.5
C(49)-C(50B)-O(2B)	120.4	C(49)-C(50B)-H(50C)	107.2
O(2B)-C(50B)-H(50C)	107.2	C(49)-C(50B)-H(50D)	107.2
O(2B)-C(50B)-H(50D)	107.2	H(50C)-C(50B)-H(50D)	106.8
Cl(2)-C(51)-Cl(1)	121.6	Cl(2)-C(51)-H(51A)	106.9
Cl(1)-C(51)-H(51A)	106.9	Cl(2)-C(51)-H(51B)	106.9

Cl(1)-C(51)-H(51B)	106.9	H(51A)-C(51)-H(51B)	106.7

III. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

III.1. Complexe [AuCl(DPP-Xantphos)] (P1)



Compound	rh114
Molecular formula	$C_{47}H_{36}AuClOP_2,2(CH_2Cl_2)$
Molecular weight	2161.93
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.40x0.20
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
a(Å)	13.077(1)
b(Å)	16.378(1)
c(Å)	21.011(1)
α(°)	78.645(1)
β(°)	81.869(1)
γ(°)	89.889(1)
V(Å^3)	4366.0(5)
Z	2
d(g-cm^{-3})	1.644
F(000)	2144
μ(cm^{-1})	3.787
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3127 min, 0.5180 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-18 16 ; -23 23 ; -29 27
Reflections measured	51863
Unique data	25432
Rint	0.0292

Reflections used	19669
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	1049
Reflections / parameter	18
wR2	0.0730
R1	0.0312
Weights a, b	0.0292 ; 0.0363
GoF	1.040
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.198(0.107) / -1.466(0.107)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Au(1)-P(2)	2.3183(8	Au(1)-P(1)	2.3475(7)
Au(1)-Cl(1)	2.4725(8	Au(2)-P(3)	2.3192(7)
Au(2)-P(4)	2.3429(7	Au(2)-Cl(2)	2.4724(8)
P(3)-C(49)	1.813(3)	P(3)-C(69)	1.817(3)
P(3)-C(72)	1.822(3)	P(2)-C(41)	1.812(3)
P(2)-C(12)	1.819(3)	P(2)-C(38)	1.823(3)
P(1)-C(25)	1.814(3)	P(1)-C(22)	1.815(3)
P(1)-C(2)	1.823(3)	O(1)-C(13)	1.383(3)
O(1)-C(1)	1.399(3)	C(25)-C(24)	1.355(4)
C(25)-C(26)	1.458(4)	C(24)-C(23)	1.445(4)
C(24)-H(24)	0.9500	C(56)-C(57)	1.388(4)
C(56)-C(55)	1.396(4)	C(56)-H(56)	0.9500
C(89)-C(94)	1.398(4)	C(89)-C(90)	1.400(4)
C(89)-C(88)	1.467(4)	C(60)-C(55)	1.381(4)
C(60)-O(2)	1.391(3)	C(60)-C(59)	1.407(4)
C(26)-C(31)	1.387(4)	C(26)-C(27)	1.407(4)
C(6)-C(1)	1.381(4)	C(6)-C(5)	1.396(4)
C(6)-C(7)	1.532(4)	C(22)-C(23)	1.352(4)
C(22)-C(21)	1.468(4)	C(88)-C(87)	1.350(4)
C(88)-P(4)	1.817(3)	C(2)-C(3)	1.399(4)
C(2)-C(1)	1.401(4)	C(27)-C(28)	1.400(4)
C(27)-H(27)	0.9500	C(37)-C(32)	1.395(4)
C(37)-C(36)	1.407(4)	C(37)-C(38)	1.469(4)
C(12)-C(11)	1.406(4)	C(12)-C(13)	1.409(4)
C(13)-C(8)	1.394(4)	C(38)-C(39)	1.347(4)
C(31)-C(30)	1.389(4)	C(31)-H(31)	0.9500
C(4)-C(3)	1.378(4)	C(4)-C(5)	1.383(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-H(5)	0.9500
C(21)-C(16)	1.386(4)	C(21)-C(20)	1.398(4)
C(49)-C(48)	1.395(4)	C(49)-C(50)	1.409(4)
C(84)-C(79)	1.382(4)	C(84)-C(83)	1.414(4)
C(84)-C(85)	1.475(4)	C(72)-C(71)	1.354(4)
C(72)-C(73)	1.482(4)	C(8)-C(9)	1.382(4)
C(8)-C(7)	1.534(4)	C(59)-C(58)	1.390(4)
C(59)-P(4)	1.818(3)	C(71)-C(70)	1.438(4)
C(71)-H(71)	0.9500	C(55)-C(54)	1.528(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(79)-C(80)	1.381(4)
C(79)-H(79)	0.9500	C(28)-C(29)	1.367(5)
C(28)-H(28)	0.9500	C(43)-C(44)	1.388(4)
C(43)-C(42)	1.402(4)	C(43)-H(43)	0.9500
C(85)-C(86)	1.358(4)	C(85)-P(4)	1.812(3)
C(36)-C(35)	1.392(4)	C(36)-H(36)	0.9500
C(10)-C(11)	1.367(4)	C(10)-C(9)	1.403(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(44)-C(45)	1.373(4)
C(44)-H(44)	0.9500	C(30)-C(29)	1.386(4)
C(30)-H(30)	0.9500	C(29)-H(29)	0.9500
C(23)-H(23)	0.9500	C(39)-C(40)	1.444(4)
C(39)-H(39)	0.9500	C(47)-C(46)	1.389(4)
C(47)-C(42)	1.393(4)	C(47)-H(47)	0.9500
C(69)-C(70)	1.344(4)	C(69)-C(68)	1.468(4)
C(42)-C(41)	1.461(4)	C(70)-H(70)	0.9500
C(83)-C(82)	1.363(4)	C(83)-H(83)	0.9500
C(40)-C(41)	1.360(4)	C(40)-H(40)	0.9500
C(80)-C(81)	1.395(4)	C(80)-H(80)	0.9500
C(87)-C(86)	1.444(4)	C(87)-H(87)	0.9500
C(94)-C(93)	1.378(4)	C(94)-H(94)	0.9500
C(46)-C(45)	1.385(4)	C(46)-H(46)	0.9500
C(35)-C(34)	1.364(5)	C(35)-H(35)	0.9500

C(17)-C(18)	1.375(5)	C(17)-C(16)	1.389(4)
C(17)-H(17)	0.9500	C(32)-C(33)	1.378(4)
C(32)-H(32)	0.9500	C(20)-C(19)	1.383(4)
C(20)-H(20)	0.9500	C(18)-C(19)	1.367(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(16)-H(16)	0.9500
C(57)-C(58)	1.381(4)	C(57)-H(57)	0.9500
C(82)-C(81)	1.364(5)	C(82)-H(82)	0.9500
C(90)-C(91)	1.382(4)	C(90)-H(90)	0.9500
C(86)-H(86)	0.9500	C(93)-C(92)	1.366(5)
C(93)-H(93)	0.9500	C(81)-H(81)	0.9500
C(91)-C(92)	1.374(5)	C(91)-H(91)	0.9500
C(45)-H(45)	0.9500	C(92)-H(92)	0.9500
C(19)-H(19)	0.9500	C(33)-C(34)	1.388(4)
C(33)-H(33)	0.9500	C(34)-H(34)	0.9500
O(2)-C(48)	1.393(3)	C(54)-C(53)	1.514(4)
C(54)-C(62)	1.537(4)	C(54)-C(61)	1.551(4)
C(53)-C(48)	1.389(4)	C(53)-C(52)	1.403(4)
C(7)-C(14)	1.515(4)	C(7)-C(15)	1.554(3)
C(15)-H(15A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(73)-C(78)	1.387(4)
C(73)-C(74)	1.407(4)	C(9)-H(9)	0.9500
C(61)-H(61A)	0.9800	C(61)-H(61B)	0.9800
C(61)-H(61C)	0.9800	C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(11)-H(11)	0.9500	C(50)-C(51)	1.380(4)
C(50)-H(50)	0.9500	C(68)-C(63)	1.374(4)
C(68)-C(67)	1.402(4)	C(62)-H(62A)	0.9800
C(62)-H(62B)	0.9800	C(62)-H(62C)	0.9800
C(51)-C(52)	1.372(5)	C(51)-H(51)	0.9500
C(52)-H(52)	0.9500	C(75)-C(76)#1	1.368(5)
C(75)-C(74)	1.382(4)	C(75)-H(75)	0.9500
C(78)-C(77)	1.372(4)	C(78)-H(78)	0.9500
C(74)-H(74)	0.9500	C(77)-C(76)#1	1.392(5)
C(77)-H(77)	0.9500	C(65)-C(66)	1.356(5)
C(65)-C(64)#2	1.367(5)	C(65)-H(65)	0.9500
C(76)-C(75)#1	1.368(5)	C(76)-C(77)#1	1.392(5)
C(76)-H(76)	0.9500	C(63)-C(64)	1.398(4)
C(63)-H(63)	0.9500	C(66)-C(67)#2	1.369(4)
C(66)-H(66)	0.9500	C(67)-C(66)#2	1.369(4)
C(67)-H(67)	0.9500	C(64)-C(65)#2	1.367(5)
C(64)-H(64)	0.9500	Cl(8)-C(97)	1.754(4)
Cl(3)-C(95)	1.759(4)	Cl(5)-C(96)	1.764(3)
C(58)-H(58)	0.9500	Cl(4)-C(95)	1.766(3)
Cl(6)-C(96)	1.765(4)	Cl(7)-C(97)	1.766(4)
Cl(10)-C(98)#1	1.724(5)	Cl(9)-C(98)#2	1.724(4)
C(95)-H(95A)	0.9900	C(95)-H(95B)	0.9900
C(96)-H(96A)	0.9900	C(96)-H(96B)	0.9900
C(97)-H(97A)	0.9900	C(97)-H(97B)	0.9900
C(98)-Cl(9)#2	1.724(4)	C(98)-Cl(10)#1	1.724(5)
C(98)-H(98A)	0.9900	C(98)-H(98B)	0.9900

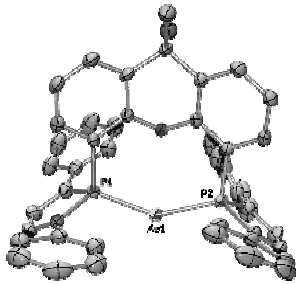
P(2)-Au(1)-P(1)	131.14(3)	P(2)-Au(1)-Cl(1)	118.87(3)
P(1)-Au(1)-Cl(1)	109.37(3)	P(3)-Au(2)-P(4)	132.56(3)
P(3)-Au(2)-Cl(2)	115.25(3)	P(4)-Au(2)-Cl(2)	111.22(3)
C(49)-P(3)-C(69)	105.8(1)	C(49)-P(3)-C(72)	105.6(1)
C(69)-P(3)-C(72)	92.3(1)	C(49)-P(3)-Au(2)	115.7(1)
C(69)-P(3)-Au(2)	118.6(1)	C(72)-P(3)-Au(2)	115.8(1)
C(41)-P(2)-C(12)	105.6(1)	C(41)-P(2)-C(38)	92.9(1)
C(12)-P(2)-C(38)	107.1(1)	C(41)-P(2)-Au(1)	117.8(1)
C(12)-P(2)-Au(1)	117.2(1)	C(38)-P(2)-Au(1)	113.1(1)
C(25)-P(1)-C(22)	92.6(1)	C(25)-P(1)-C(2)	104.3(1)
C(22)-P(1)-C(2)	106.8(1)	C(25)-P(1)-Au(1)	116.4(1)
C(22)-P(1)-Au(1)	114.9(1)	C(2)-P(1)-Au(1)	118.3(1)
C(13)-O(1)-C(1)	113.5(2)	C(24)-C(25)-C(26)	128.8(2)
C(24)-C(25)-P(1)	107.9(2)	C(26)-C(25)-P(1)	123.2(2)
C(25)-C(24)-C(23)	115.3(3)	C(25)-C(24)-H(24)	122.3
C(23)-C(24)-H(24)	122.3	C(57)-C(56)-C(55)	120.7(3)
C(57)-C(56)-H(56)	119.7	C(55)-C(56)-H(56)	119.7
C(94)-C(89)-C(90)	117.4(3)	C(94)-C(89)-C(88)	121.4(3)
C(90)-C(89)-C(88)	121.2(3)	C(55)-C(60)-O(2)	119.4(2)
C(55)-C(60)-C(59)	123.4(3)	O(2)-C(60)-C(59)	117.2(2)
C(31)-C(26)-C(27)	117.7(3)	C(31)-C(26)-C(25)	120.8(2)
C(27)-C(26)-C(25)	121.4(3)	C(1)-C(6)-C(5)	117.6(3)
C(1)-C(6)-C(7)	117.6(2)	C(5)-C(6)-C(7)	124.8(3)
C(23)-C(22)-C(21)	128.0(3)	C(23)-C(22)-P(1)	107.4(2)
C(21)-C(22)-P(1)	124.4(2)	C(87)-C(88)-C(89)	127.5(3)

C(87)-C(88)-P(4)	107.2(2)	C(89)-C(88)-P(4)	125.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	116.6(3)	C(3)-C(2)-P(1)	120.4(2)
C(1)-C(2)-P(1)	122.9(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.0(3)
C(28)-C(27)-H(27)	120.0	C(26)-C(27)-H(27)	120.0
C(32)-C(37)-C(36)	118.0(3)	C(32)-C(37)-C(38)	122.1(2)
C(36)-C(37)-C(38)	119.8(3)	C(11)-C(12)-C(13)	117.0(3)
C(11)-C(12)-P(2)	120.5(2)	C(13)-C(12)-P(2)	122.5(2)
O(1)-C(13)-C(8)	119.6(2)	O(1)-C(13)-C(12)	117.8(2)
C(8)-C(13)-C(12)	122.6(3)	C(39)-C(38)-C(37)	127.8(3)
C(39)-C(38)-P(2)	107.0(2)	C(37)-C(38)-P(2)	125.2(2)
C(26)-C(31)-C(30)	122.2(3)	C(26)-C(31)-H(31)	118.9
C(30)-C(31)-H(31)	118.9	C(3)-C(4)-C(5)	120.3(2)
C(3)-C(4)-H(4)	119.8	C(5)-C(4)-H(4)	119.8
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(3)	C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.7	C(16)-C(21)-C(20)	117.6(3)
C(16)-C(21)-C(22)	121.2(3)	C(20)-C(21)-C(22)	121.1(3)
C(48)-C(49)-C(50)	116.6(3)	C(48)-C(49)-P(3)	123.8(2)
C(50)-C(49)-P(3)	119.6(2)	C(6)-C(1)-O(1)	119.4(2)
C(6)-C(1)-C(2)	123.5(2)	O(1)-C(1)-C(2)	117.1(2)
C(79)-C(84)-C(83)	117.4(3)	C(79)-C(84)-C(85)	121.7(2)
C(83)-C(84)-C(85)	120.8(3)	C(71)-C(72)-C(73)	127.1(3)
C(71)-C(72)-P(3)	107.9(2)	C(73)-C(72)-P(3)	125.0(2)
C(9)-C(8)-C(13)	118.2(3)	C(9)-C(8)-C(7)	124.8(3)
C(13)-C(8)-C(7)	117.1(2)	C(58)-C(59)-C(60)	116.4(3)
C(58)-C(59)-P(4)	121.0(2)	C(60)-C(59)-P(4)	122.5(2)
C(72)-C(71)-C(70)	114.8(3)	C(72)-C(71)-H(71)	122.6
C(70)-C(71)-H(71)	122.6	C(60)-C(55)-C(56)	117.8(2)
C(60)-C(55)-C(54)	117.6(2)	C(56)-C(55)-C(54)	124.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	121.2(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119.4
C(2)-C(3)-H(3)	119.4	C(80)-C(79)-C(84)	122.1(3)
C(80)-C(79)-H(79)	119.0	C(84)-C(79)-H(79)	119.0
C(29)-C(28)-C(27)	120.6(3)	C(29)-C(28)-H(28)	119.7
C(27)-C(28)-H(28)	119.7	C(44)-C(43)-C(42)	121.0(3)
C(44)-C(43)-H(43)	119.5	C(42)-C(43)-H(43)	119.5
C(86)-C(85)-C(84)	128.1(2)	C(86)-C(85)-P(4)	107.9(2)
C(84)-C(85)-P(4)	123.9(2)	C(35)-C(36)-C(37)	119.8(3)
C(35)-C(36)-H(36)	120.1	C(37)-C(36)-H(36)	120.1
C(11)-C(10)-C(9)	120.5(3)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(9)-C(10)-H(10)	119.7	C(45)-C(44)-C(43)	120.6(3)
C(45)-C(44)-H(44)	119.7	C(43)-C(44)-H(44)	119.7
C(29)-C(30)-C(31)	119.0(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120.5
C(31)-C(30)-H(30)	120.5	C(28)-C(29)-C(30)	120.5(3)
C(28)-C(29)-H(29)	119.8	C(30)-C(29)-H(29)	119.8
C(22)-C(23)-C(24)	116.3(3)	C(22)-C(23)-H(23)	121.9
C(24)-C(23)-H(23)	121.9	C(38)-C(39)-C(40)	116.1(3)
C(38)-C(39)-H(39)	121.9	C(40)-C(39)-H(39)	121.9
C(46)-C(47)-C(42)	120.8(3)	C(46)-C(47)-H(47)	119.6
C(42)-C(47)-H(47)	119.6	C(70)-C(69)-C(68)	126.6(3)
C(70)-C(69)-P(3)	107.0(2)	C(68)-C(69)-P(3)	126.3(2)
C(47)-C(42)-C(43)	117.7(3)	C(47)-C(42)-C(41)	121.4(2)
C(43)-C(42)-C(41)	120.8(3)	C(69)-C(70)-C(71)	117.4(3)
C(69)-C(70)-H(70)	121.3	C(71)-C(70)-H(70)	121.3
C(82)-C(83)-C(84)	120.5(3)	C(82)-C(83)-H(83)	119.8
C(84)-C(83)-H(83)	119.8	C(41)-C(40)-C(39)	116.1(3)
C(41)-C(40)-H(40)	121.9	C(39)-C(40)-H(40)	121.9
C(79)-C(80)-C(81)	118.9(3)	C(79)-C(80)-H(80)	120.6
C(81)-C(80)-H(80)	120.6	C(88)-C(87)-C(86)	116.5(3)
C(88)-C(87)-H(87)	121.7	C(86)-C(87)-H(87)	121.7
C(93)-C(94)-C(89)	121.0(3)	C(93)-C(94)-H(94)	119.5
C(89)-C(94)-H(94)	119.5	C(45)-C(46)-C(47)	120.7(3)
C(45)-C(46)-H(46)	119.6	C(47)-C(46)-H(46)	119.6
C(34)-C(35)-C(36)	121.2(3)	C(34)-C(35)-H(35)	119.4
C(36)-C(35)-H(35)	119.4	C(18)-C(17)-C(16)	119.8(3)
C(18)-C(17)-H(17)	120.1	C(16)-C(17)-H(17)	120.1
C(33)-C(32)-C(37)	121.2(3)	C(33)-C(32)-H(32)	119.4
C(37)-C(32)-H(32)	119.4	C(19)-C(20)-C(21)	120.8(3)
C(19)-C(20)-H(20)	119.6	C(21)-C(20)-H(20)	119.6
C(19)-C(18)-C(17)	120.0(3)	C(19)-C(18)-H(18)	120.0
C(17)-C(18)-H(18)	120.0	C(21)-C(16)-C(17)	121.3(3)
C(21)-C(16)-H(16)	119.4	C(17)-C(16)-H(16)	119.4
C(58)-C(57)-C(56)	119.8(3)	C(58)-C(57)-H(57)	120.1
C(56)-C(57)-H(57)	120.1	C(83)-C(82)-C(81)	121.2(3)
C(83)-C(82)-H(82)	119.4	C(81)-C(82)-H(82)	119.4
C(91)-C(90)-C(89)	120.8(3)	C(91)-C(90)-H(90)	119.6
C(89)-C(90)-H(90)	119.6	C(85)-C(86)-C(87)	115.1(2)
C(85)-C(86)-H(86)	122.5	C(87)-C(86)-H(86)	122.5
C(92)-C(93)-C(94)	120.6(3)	C(92)-C(93)-H(93)	119.7

C(94)-C(93)-H(93)	119.7	C(82)-C(81)-C(80)	119.9(3)
C(82)-C(81)-H(81)	120.0	C(80)-C(81)-H(81)	120.0
C(92)-C(91)-C(90)	120.4(3)	C(92)-C(91)-H(91)	119.8
C(90)-C(91)-H(91)	119.8	C(44)-C(45)-C(46)	119.2(3)
C(44)-C(45)-H(45)	120.4	C(46)-C(45)-H(45)	120.4
C(93)-C(92)-C(91)	119.8(3)	C(93)-C(92)-H(92)	120.1
C(91)-C(92)-H(92)	120.1	C(18)-C(19)-C(20)	120.5(3)
C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(32)-C(33)-C(34)	120.2(3)	C(32)-C(33)-H(33)	119.9
C(34)-C(33)-H(33)	119.9	C(35)-C(34)-C(33)	119.5(3)
C(35)-C(34)-H(34)	120.2	C(33)-C(34)-H(34)	120.2
C(85)-P(4)-C(88)	92.6(1)	C(85)-P(4)-C(59)	103.9(1)
C(88)-P(4)-C(59)	108.0(1)	C(85)-P(4)-Au(2)	117.7(1)
C(88)-P(4)-Au(2)	113.2(1)	C(59)-P(4)-Au(2)	118.1(1)
C(60)-O(2)-C(48)	114.3(2)	C(53)-C(54)-C(55)	107.0(2)
C(53)-C(54)-C(62)	112.6(2)	C(55)-C(54)-C(62)	112.4(2)
C(53)-C(54)-C(61)	108.6(2)	C(55)-C(54)-C(61)	107.8(2)
C(62)-C(54)-C(61)	108.4(2)	C(48)-C(53)-C(52)	117.1(3)
C(48)-C(53)-C(54)	118.2(2)	C(52)-C(53)-C(54)	124.7(3)
C(14)-C(7)-C(6)	112.8(2)	C(14)-C(7)-C(8)	112.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)	106.3(2)	C(14)-C(7)-C(15)	109.1(2)
C(6)-C(7)-C(15)	108.3(2)	C(8)-C(7)-C(15)	107.6(2)
C(53)-C(48)-O(2)	118.6(3)	C(53)-C(48)-C(49)	124.0(2)
O(2)-C(48)-C(49)	117.4(2)	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(78)-C(73)-C(74)	118.2(3)
C(78)-C(73)-C(72)	122.0(3)	C(74)-C(73)-C(72)	119.6(3)
C(40)-C(41)-C(42)	127.3(3)	C(40)-C(41)-P(2)	106.8(2)
C(42)-C(41)-P(2)	125.8(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.5(3)
C(8)-C(9)-H(9)	119.7	C(10)-C(9)-H(9)	119.7
C(54)-C(61)-H(61A)	109.5	C(54)-C(61)-H(61B)	109.5
H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	C(54)-C(61)-H(61C)	109.5
H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
C(7)-C(14)-H(14A)	109.5	C(7)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(7)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	121.1(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.4
C(12)-C(11)-H(11)	119.4	C(51)-C(50)-C(49)	120.2(3)
C(51)-C(50)-H(50)	119.9	C(49)-C(50)-H(50)	119.9
C(63)-C(68)-C(67)	117.2(3)	C(63)-C(68)-C(69)	122.2(3)
C(67)-C(68)-C(69)	120.6(3)	C(54)-C(62)-H(62A)	109.5
C(54)-C(62)-H(62B)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(54)-C(62)-H(62C)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5
H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	C(52)-C(51)-C(50)	121.7(3)
C(52)-C(51)-H(51)	119.2	C(50)-C(51)-H(51)	119.2
C(51)-C(52)-C(53)	120.4(3)	C(51)-C(52)-H(52)	119.8
C(53)-C(52)-H(52)	119.8	C(76)#1-C(75)-C(74)	121.1(3)
C(76)#1-C(75)-H(75)	119.5	C(74)-C(75)-H(75)	119.5
C(77)-C(78)-C(73)	121.0(3)	C(77)-C(78)-H(78)	119.5
C(73)-C(78)-H(78)	119.5	C(75)-C(74)-C(73)	120.0(3)
C(75)-C(74)-H(74)	120.0	C(73)-C(74)-H(74)	120.0
C(78)-C(77)-C(76)#1	120.5(3)	C(78)-C(77)-H(77)	119.7
C(76)#1-C(77)-H(77)	119.7	C(66)-C(65)-C(64)#2	118.6(3)
C(66)-C(65)-H(65)	120.7	C(64)#2-C(65)-H(65)	120.7
C(75)#1-C(76)-C(77)#1	119.1(3)	C(75)#1-C(76)-H(76)	120.4
C(77)#1-C(76)-H(76)	120.4	C(68)-C(63)-C(64)	120.7(3)
C(68)-C(63)-H(63)	119.6	C(64)-C(63)-H(63)	119.6
C(65)-C(66)-C(67)#2	121.7(3)	C(65)-C(66)-H(66)	119.2
C(67)#2-C(66)-H(66)	119.2	C(66)#2-C(67)-C(68)	120.9(3)
C(66)#2-C(67)-H(67)	119.6	C(68)-C(67)-H(67)	119.6
C(65)#2-C(64)-C(63)	120.9(4)	C(65)#2-C(64)-H(64)	119.5
C(63)-C(64)-H(64)	119.5	C(57)-C(58)-C(59)	122.0(3)
C(57)-C(58)-H(58)	119.0	C(59)-C(58)-H(58)	119.0
Cl(3)-C(95)-Cl(4)	110.8(2)	Cl(3)-C(95)-H(95A)	109.5
Cl(4)-C(95)-H(95A)	109.5	Cl(3)-C(95)-H(95B)	109.5
Cl(4)-C(95)-H(95B)	109.5	H(95A)-C(95)-H(95B)	108.1
Cl(5)-C(96)-Cl(6)	111.1(2)	Cl(5)-C(96)-H(96A)	109.4
Cl(6)-C(96)-H(96A)	109.4	Cl(5)-C(96)-H(96B)	109.4
Cl(6)-C(96)-H(96B)	109.4	H(96A)-C(96)-H(96B)	108.0
Cl(8)-C(97)-Cl(7)	112.0(2)	Cl(8)-C(97)-H(97A)	109.2
Cl(7)-C(97)-H(97A)	109.2	Cl(8)-C(97)-H(97B)	109.2
Cl(7)-C(97)-H(97B)	109.2	H(97A)-C(97)-H(97B)	107.9
Cl(9)#2-C(98)-Cl(10)#1	115.0(2)	Cl(9)#2-C(98)-H(98A)	108.5
Cl(10)#1-C(98)-H(98A)	108.5	Cl(9)#2-C(98)-H(98B)	108.5
Cl(10)#1-C(98)-H(98B)	108.5	H(98A)-C(98)-H(98B)	107.5


```
 ------------------------------------------------------------
Estimated standard deviations are given in the parenthesis.
Symmetry operators ::
   1: x, y, z              2: -x, -y, -z
```

III.2. Complexe [Au(DPP-Xantphos)][OTf] (P2)



Compound	gm639
Molecular formula	$C_{47}H_{36}AuOP_2,CF_3O_3S, 2CH_2Cl_2$
Molecular weight	8394.17
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.28x0.24x0.20
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	16.447(1)
b(Å)	16.986(1)
c(Å)	17.884(1)
α(°)	95.103(1)
β(°)	101.052(1)
γ(°)	99.753(1)
V(Å^3)	4794.5(5)
Z	2
d(g-cm^{-3})	5.815
F(000)	8368
μ(cm^{-1})	3.698
Absorption corrections	multi-scan ; 0.4241 min, 0.5250 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-23 23 ; -23 23 ; -25 25
Reflections measured	51145
Unique data	27699
Rint	0.0448
Reflections used	19544
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	1067
Reflections / parameter	18
wR2	0.1370
R1	0.0481
Weights a, b	0.0789 ; 0.0000

GoF	0.993
difference peak / hole (e Å^{-3})	2.994(0.172) / -2.664(0.172)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Au(1)-P(2)	2.300(1)	Au(1)-P(1)	2.301(1)
P(1)-C(25)	1.805(5)	P(1)-C(22)	1.818(5)
P(1)-C(2)	1.820(4)	P(2)-C(38)	1.801(5)
P(2)-C(41)	1.815(5)	P(2)-C(12)	1.828(4)
O(1)-C(1)	1.381(5)	O(1)-C(13)	1.394(5)
C(1)-C(2)	1.398(6)	C(1)-C(6)	1.417(6)
C(2)-C(3)	1.411(6)	C(3)-C(4)	1.387(6)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.361(7)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.379(6)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.525(6)
C(7)-C(14)	1.527(8)	C(7)-C(8)	1.531(6)
C(7)-C(15)	1.54(1)	C(8)-C(9)	1.382(6)
C(8)-C(13)	1.406(6)	C(9)-C(10)	1.393(6)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.371(6)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.404(6)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.379(6)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.389(8)	C(16)-C(21)	1.396(7)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.35(1)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.41(1)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.387(8)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.400(7)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.456(7)
C(22)-C(23)	1.381(6)	C(23)-C(24)	1.443(7)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.347(7)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.466(7)
C(26)-C(31)	1.384(7)	C(26)-C(27)	1.431(7)
C(27)-C(28)	1.363(8)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.403(8)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.371(8)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.410(8)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(37)	1.376(8)
C(32)-C(33)	1.39(1)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.36(1)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.37(1)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.381(8)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.417(7)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.477(8)	C(38)-C(39)	1.342(7)
C(39)-C(40)	1.43(1)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.345(7)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.460(8)	C(42)-C(47)	1.368(7)
C(42)-C(43)	1.425(7)	C(43)-C(44)	1.36(1)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.36(1)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.383(8)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.392(8)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
Au(2)-P(3)	2.299(1)	Au(2)-P(4)	2.306(1)
P(3)-C(69)	1.805(5)	P(3)-C(49)	1.821(4)
P(3)-C(72)	1.830(5)	P(4)-C(88)	1.808(5)
P(4)-C(85)	1.813(5)	P(4)-C(59)	1.827(4)
O(2)-C(60)	1.374(5)	O(2)-C(48)	1.413(5)
C(48)-C(49)	1.386(6)	C(48)-C(53)	1.401(6)
C(49)-C(50)	1.402(6)	C(50)-C(51)	1.371(7)
C(50)-H(50)	0.9500	C(51)-C(52)	1.392(7)
C(51)-H(51)	0.9500	C(52)-C(53)	1.379(7)
C(52)-H(52)	0.9500	C(53)-C(54)	1.531(7)
C(54)-C(55)	1.516(7)	C(54)-C(61)	1.53(1)
C(54)-C(62)	1.540(7)	C(55)-C(60)	1.394(6)
C(55)-C(56)	1.399(6)	C(56)-C(57)	1.376(7)
C(56)-H(56)	0.9500	C(57)-C(58)	1.382(6)
C(57)-H(57)	0.9500	C(58)-C(59)	1.387(6)
C(58)-H(58)	0.9500	C(59)-C(60)	1.408(6)
C(61)-H(61A)	0.9800	C(61)-H(61B)	0.9800
C(61)-H(61C)	0.9800	C(62)-H(62A)	0.9800
C(62)-H(62B)	0.9800	C(62)-H(62C)	0.9800
C(63)-C(64)	1.374(8)	C(63)-C(68)	1.403(6)
C(63)-H(63)	0.9500	C(64)-C(65)	1.388(8)
C(64)-H(64)	0.9500	C(65)-C(66)	1.359(8)
C(65)-H(65)	0.9500	C(66)-C(67)	1.394(8)
C(66)-H(66)	0.9500	C(67)-C(68)	1.409(7)

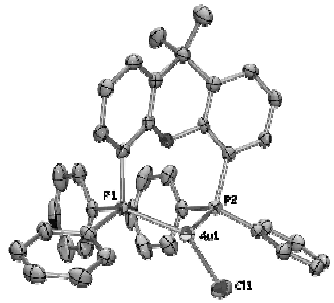
C(67)-H(67)	0.9500	C(68)-C(69)	1.460(7)
C(69)-C(70)	1.355(6)	C(70)-C(71)	1.446(8)
C(70)-H(70)	0.9500	C(71)-C(72)	1.344(7)
C(71)-H(71)	0.9500	C(72)-C(73)	1.443(8)
C(73)-C(74)	1.405(7)	C(73)-C(78)	1.413(6)
C(74)-C(75)	1.379(8)	C(74)-H(74)	0.9500
C(75)-C(76)	1.384(8)	C(75)-H(75)	0.9500
C(76)-C(77)	1.378(8)	C(76)-H(76)	0.9500
C(77)-C(78)	1.385(8)	C(77)-H(77)	0.9500
C(78)-H(78)	0.9500	C(79)-C(80)	1.381(8)
C(79)-C(84)	1.403(7)	C(79)-H(79)	0.9500
C(80)-C(81)	1.39(1)	C(80)-H(80)	0.9500
C(81)-C(82)	1.34(1)	C(81)-H(81)	0.9500
C(82)-C(83)	1.371(8)	C(82)-H(82)	0.9500
C(83)-C(84)	1.412(7)	C(83)-H(83)	0.9500
C(84)-C(85)	1.458(7)	C(85)-C(86)	1.350(7)
C(86)-C(87)	1.431(8)	C(86)-H(86)	0.9500
C(87)-C(88)	1.368(6)	C(87)-H(87)	0.9500
C(88)-C(89)	1.454(7)	C(89)-C(90)	1.399(7)
C(89)-C(94)	1.401(7)	C(90)-C(91)	1.35(1)
C(90)-H(90)	0.9500	C(91)-C(92)	1.39(1)
C(91)-H(91)	0.9500	C(92)-C(93)	1.38(1)
C(92)-H(92)	0.9500	C(93)-C(94)	1.397(8)
C(93)-H(93)	0.9500	C(94)-H(94)	0.9500
S(1)-O(5)	1.417(4)	S(1)-O(4)	1.419(4)
S(1)-O(3)	1.429(4)	S(1)-C(95)	1.807(8)
F(1)-C(95)	1.278(8)	F(2)-C(95)	1.30(1)
F(3)-C(95)	1.32(1)	S(2)-O(8)	1.352(6)
S(2)-O(7)	1.425(5)	S(2)-O(6)	1.480(6)
S(2)-C(96)	1.805(7)	F(4)-C(96)	1.33(1)
F(5)-C(96)	1.27(1)	F(6)-C(96)	1.337(8)

P(2)-Au(1)-P(1)	146.97(4)	C(25)-P(1)-C(22)	93.9(2)
C(25)-P(1)-C(2)	106.8(2)	C(22)-P(1)-C(2)	108.9(2)
C(25)-P(1)-Au(1)	117.7(1)	C(22)-P(1)-Au(1)	120.2(2)
C(2)-P(1)-Au(1)	108.1(1)	C(38)-P(2)-C(41)	93.4(2)
C(38)-P(2)-C(12)	112.6(2)	C(41)-P(2)-C(12)	104.6(2)
C(38)-P(2)-Au(1)	115.8(2)	C(41)-P(2)-Au(1)	120.9(2)
C(12)-P(2)-Au(1)	108.6(1)	C(1)-O(1)-C(13)	116.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)	118.5(4)	O(1)-C(1)-C(6)	119.6(4)
C(2)-C(1)-C(6)	121.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.6(4)
C(1)-C(2)-P(1)	123.9(3)	C(3)-C(2)-P(1)	117.5(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(4)	C(4)-C(3)-H(3)	120.5
C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(5)-C(4)-C(3)	121.3(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.4	C(3)-C(4)-H(4)	119.4
C(4)-C(5)-C(6)	122.4(4)	C(4)-C(5)-H(5)	118.8
C(6)-C(5)-H(5)	118.8	C(5)-C(6)-C(1)	116.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)	125.7(4)	C(1)-C(6)-C(7)	117.5(4)
C(6)-C(7)-C(14)	110.0(4)	C(6)-C(7)-C(8)	108.1(4)
C(14)-C(7)-C(8)	111.4(4)	C(6)-C(7)-C(15)	109.2(4)
C(14)-C(7)-C(15)	110.4(5)	C(8)-C(7)-C(15)	107.7(4)
C(9)-C(8)-C(13)	117.5(4)	C(9)-C(8)-C(7)	123.8(4)
C(13)-C(8)-C(7)	118.5(4)	C(8)-C(9)-C(10)	120.9(4)
C(8)-C(9)-H(9)	119.5	C(10)-C(9)-H(9)	119.5
C(11)-C(10)-C(9)	120.6(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(9)-C(10)-H(10)	119.7	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(4)
C(10)-C(11)-H(11)	119.9	C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(13)-C(12)-C(11)	118.4(4)	C(13)-C(12)-P(2)	123.9(3)
C(11)-C(12)-P(2)	117.4(3)	C(12)-C(13)-O(1)	119.0(4)
C(12)-C(13)-C(8)	122.4(4)	O(1)-C(13)-C(8)	118.6(3)
C(7)-C(14)-H(14A)	109.5	C(7)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(7)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(7)-C(15)-H(15A)	109.5	C(7)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(7)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(17)-C(16)-C(21)	120.8(5)	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(21)-C(16)-H(16)	119.6	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(6)
C(18)-C(17)-H(17)	119.6	C(16)-C(17)-H(17)	119.6
C(17)-C(18)-C(19)	119.9(6)	C(17)-C(18)-H(18)	120.1
C(19)-C(18)-H(18)	120.1	C(20)-C(19)-C(18)	120.0(6)
C(20)-C(19)-H(19)	120.0	C(18)-C(19)-H(19)	120.0
C(19)-C(20)-C(21)	120.0(5)	C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(21)-C(20)-H(20)	120.0	C(16)-C(21)-C(20)	118.5(5)
C(16)-C(21)-C(22)	121.4(5)	C(20)-C(21)-C(22)	120.0(4)
C(23)-C(22)-C(21)	127.2(4)	C(23)-C(22)-P(1)	106.7(4)

C(21)-C(22)-P(1)	126.0(3)	C(22)-C(23)-C(24)	114.7(4)
C(22)-C(23)-H(23)	122.7	C(24)-C(23)-H(23)	122.7
C(25)-C(24)-C(23)	117.8(4)	C(25)-C(24)-H(24)	121.1
C(23)-C(24)-H(24)	121.1	C(24)-C(25)-C(26)	126.9(4)
C(24)-C(25)-P(1)	106.8(4)	C(26)-C(25)-P(1)	126.3(3)
C(31)-C(26)-C(27)	117.8(5)	C(31)-C(26)-C(25)	123.1(4)
C(27)-C(26)-C(25)	119.1(4)	C(28)-C(27)-C(26)	121.0(5)
C(28)-C(27)-H(27)	119.5	C(26)-C(27)-H(27)	119.5
C(27)-C(28)-C(29)	120.9(5)	C(27)-C(28)-H(28)	119.6
C(29)-C(28)-H(28)	119.6	C(30)-C(29)-C(28)	118.8(6)
C(30)-C(29)-H(29)	120.6	C(28)-C(29)-H(29)	120.6
C(29)-C(30)-C(31)	121.1(5)	C(29)-C(30)-H(30)	119.4
C(31)-C(30)-H(30)	119.4	C(26)-C(31)-C(30)	120.4(5)
C(26)-C(31)-H(31)	119.8	C(30)-C(31)-H(31)	119.8
C(37)-C(32)-C(33)	123.0(7)	C(37)-C(32)-H(32)	118.5
C(33)-C(32)-H(32)	118.5	C(34)-C(33)-C(32)	117.4(6)
C(34)-C(33)-H(33)	121.3	C(32)-C(33)-H(33)	121.3
C(33)-C(34)-C(35)	122.4(7)	C(33)-C(34)-H(34)	118.8
C(35)-C(34)-H(34)	118.8	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(7)
C(34)-C(35)-H(35)	120.1	C(36)-C(35)-H(35)	120.1
C(35)-C(36)-C(37)	119.6(6)	C(35)-C(36)-H(36)	120.2
C(37)-C(36)-H(36)	120.2	C(32)-C(37)-C(36)	117.6(6)
C(32)-C(37)-C(38)	121.6(5)	C(36)-C(37)-C(38)	120.8(5)
C(39)-C(38)-C(37)	127.0(5)	C(39)-C(38)-P(2)	106.8(4)
C(37)-C(38)-P(2)	125.8(3)	C(38)-C(39)-C(40)	116.7(5)
C(38)-C(39)-H(39)	121.6	C(40)-C(39)-H(39)	121.6
C(41)-C(40)-C(39)	116.4(5)	C(41)-C(40)-H(40)	121.8
C(39)-C(40)-H(40)	121.8	C(40)-C(41)-C(42)	129.8(5)
C(40)-C(41)-P(2)	106.4(4)	C(42)-C(41)-P(2)	123.7(3)
C(47)-C(42)-C(43)	116.6(6)	C(47)-C(42)-C(41)	122.8(4)
C(43)-C(42)-C(41)	120.6(5)	C(44)-C(43)-C(42)	121.4(6)
C(44)-C(43)-H(43)	119.3	C(42)-C(43)-H(43)	119.3
C(45)-C(44)-C(43)	120.3(6)	C(45)-C(44)-H(44)	119.9
C(43)-C(44)-H(44)	119.9	C(44)-C(45)-C(46)	120.5(6)
C(44)-C(45)-H(45)	119.8	C(46)-C(45)-H(45)	119.8
C(45)-C(46)-C(47)	119.0(6)	C(45)-C(46)-H(46)	120.5
C(47)-C(46)-H(46)	120.5	C(42)-C(47)-C(46)	122.2(5)
C(42)-C(47)-H(47)	118.9	C(46)-C(47)-H(47)	118.9
P(3)-Au(2)-P(4)	145.54(4)	C(69)-P(3)-C(49)	104.9(2)
C(69)-P(3)-C(72)	93.7(2)	C(49)-P(3)-C(72)	110.6(2)
C(69)-P(3)-Au(2)	120.2(2)	C(49)-P(3)-Au(2)	109.3(1)
C(72)-P(3)-Au(2)	116.9(2)	C(88)-P(4)-C(85)	93.3(2)
C(88)-P(4)-C(59)	108.4(2)	C(85)-P(4)-C(59)	109.8(2)
C(88)-P(4)-Au(2)	118.8(1)	C(85)-P(4)-Au(2)	116.1(2)
C(59)-P(4)-Au(2)	109.3(1)	C(60)-O(2)-C(48)	115.4(3)
C(49)-C(48)-C(53)	123.2(4)	C(49)-C(48)-O(2)	118.9(4)
C(53)-C(48)-O(2)	117.9(4)	C(48)-C(49)-C(50)	117.4(4)
C(48)-C(49)-P(3)	124.0(3)	C(50)-C(49)-P(3)	118.4(3)
C(51)-C(50)-C(49)	120.7(4)	C(51)-C(50)-H(50)	119.7
C(49)-C(50)-H(50)	119.7	C(50)-C(51)-C(52)	120.4(5)
C(50)-C(51)-H(51)	119.8	C(52)-C(51)-H(51)	119.8
C(53)-C(52)-C(51)	121.1(5)	C(53)-C(52)-H(52)	119.5
C(51)-C(52)-H(52)	119.5	C(52)-C(53)-C(48)	117.2(4)
C(52)-C(53)-C(54)	125.2(4)	C(48)-C(53)-C(54)	117.5(4)
C(55)-C(54)-C(53)	107.2(4)	C(55)-C(54)-C(61)	108.0(4)
C(53)-C(54)-C(61)	108.9(4)	C(55)-C(54)-C(62)	111.6(5)
C(53)-C(54)-C(62)	111.0(4)	C(61)-C(54)-C(62)	110.0(5)
C(60)-C(55)-C(56)	117.0(4)	C(60)-C(55)-C(54)	118.0(4)
C(56)-C(55)-C(54)	125.0(4)	C(57)-C(56)-C(55)	121.8(4)
C(57)-C(56)-H(56)	119.1	C(55)-C(56)-H(56)	119.1
C(56)-C(57)-C(58)	120.2(4)	C(56)-C(57)-H(57)	119.9
C(58)-C(57)-H(57)	119.9	C(57)-C(58)-C(59)	120.4(4)
C(57)-C(58)-H(58)	119.8	C(59)-C(58)-H(58)	119.8
C(58)-C(59)-C(60)	118.4(4)	C(58)-C(59)-P(4)	118.7(3)
C(60)-C(59)-P(4)	122.9(3)	O(2)-C(60)-C(55)	118.9(4)
O(2)-C(60)-C(59)	118.9(4)	C(55)-C(60)-C(59)	122.1(4)
C(54)-C(61)-H(61A)	109.5	C(54)-C(61)-H(61B)	109.5
H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	C(54)-C(61)-H(61C)	109.5
H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
C(54)-C(62)-H(62A)	109.5	C(54)-C(62)-H(62B)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	C(54)-C(62)-H(62C)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5
C(64)-C(63)-C(68)	121.5(5)	C(64)-C(63)-H(63)	119.2
C(68)-C(63)-H(63)	119.2	C(63)-C(64)-C(65)	120.2(5)
C(63)-C(64)-H(64)	119.9	C(65)-C(64)-H(64)	119.9
C(66)-C(65)-C(64)	120.0(6)	C(66)-C(65)-H(65)	120.0
C(64)-C(65)-H(65)	120.0	C(65)-C(66)-C(67)	120.6(5)

C(65)-C(66)-H(66)	119.7	C(67)-C(66)-H(66)	119.7
C(66)-C(67)-C(68)	120.7(5)	C(66)-C(67)-H(67)	119.6
C(68)-C(67)-H(67)	119.6	C(63)-C(68)-C(67)	116.9(5)
C(63)-C(68)-C(69)	122.5(4)	C(67)-C(68)-C(69)	120.5(4)
C(70)-C(69)-C(68)	127.6(5)	C(70)-C(69)-P(3)	107.3(4)
C(68)-C(69)-P(3)	125.1(3)	C(69)-C(70)-C(71)	115.1(5)
C(69)-C(70)-H(70)	122.5	C(71)-C(70)-H(70)	122.5
C(72)-C(71)-C(70)	118.0(5)	C(72)-C(71)-H(71)	121.0
C(70)-C(71)-H(71)	121.0	C(71)-C(72)-C(73)	128.1(4)
C(71)-C(72)-P(3)	105.4(4)	C(73)-C(72)-P(3)	126.3(3)
C(74)-C(73)-C(78)	116.8(5)	C(74)-C(73)-C(72)	123.2(4)
C(78)-C(73)-C(72)	120.0(4)	C(75)-C(74)-C(73)	121.6(5)
C(75)-C(74)-H(74)	119.2	C(73)-C(74)-H(74)	119.2
C(74)-C(75)-C(76)	120.8(6)	C(74)-C(75)-H(75)	119.6
C(76)-C(75)-H(75)	119.6	C(77)-C(76)-C(75)	118.6(6)
C(77)-C(76)-H(76)	120.7	C(75)-C(76)-H(76)	120.7
C(76)-C(77)-C(78)	121.7(5)	C(76)-C(77)-H(77)	119.2
C(78)-C(77)-H(77)	119.2	C(77)-C(78)-C(73)	120.4(5)
C(77)-C(78)-H(78)	119.8	C(73)-C(78)-H(78)	119.8
C(80)-C(79)-C(84)	121.9(5)	C(80)-C(79)-H(79)	119.0
C(84)-C(79)-H(79)	119.0	C(79)-C(80)-C(81)	118.3(6)
C(79)-C(80)-H(80)	120.8	C(81)-C(80)-H(80)	120.8
C(82)-C(81)-C(80)	121.2(6)	C(82)-C(81)-H(81)	119.4
C(80)-C(81)-H(81)	119.4	C(81)-C(82)-C(83)	121.0(6)
C(81)-C(82)-H(82)	119.5	C(83)-C(82)-H(82)	119.5
C(82)-C(83)-C(84)	120.7(6)	C(82)-C(83)-H(83)	119.6
C(84)-C(83)-H(83)	119.6	C(79)-C(84)-C(83)	116.7(5)
C(79)-C(84)-C(85)	122.6(4)	C(83)-C(84)-C(85)	120.7(5)
C(86)-C(85)-C(84)	127.2(4)	C(86)-C(85)-P(4)	106.9(4)
C(84)-C(85)-P(4)	125.6(3)	C(85)-C(86)-C(87)	116.4(4)
C(85)-C(86)-H(86)	121.8	C(87)-C(86)-H(86)	121.8
C(88)-C(87)-C(86)	116.1(4)	C(88)-C(87)-H(87)	121.9
C(86)-C(87)-H(87)	121.9	C(87)-C(88)-C(89)	127.4(5)
C(87)-C(88)-P(4)	106.5(4)	C(89)-C(88)-P(4)	126.1(3)
C(90)-C(89)-C(94)	118.1(5)	C(90)-C(89)-C(88)	120.0(5)
C(94)-C(89)-C(88)	121.9(4)	C(91)-C(90)-C(89)	121.2(6)
C(91)-C(90)-H(90)	119.4	C(89)-C(90)-H(90)	119.4
C(90)-C(91)-C(92)	120.5(6)	C(90)-C(91)-H(91)	119.7
C(92)-C(91)-H(91)	119.7	C(93)-C(92)-C(91)	120.5(6)
C(93)-C(92)-H(92)	119.8	C(91)-C(92)-H(92)	119.8
C(92)-C(93)-C(94)	118.7(6)	C(92)-C(93)-H(93)	120.7
C(94)-C(93)-H(93)	120.7	C(93)-C(94)-C(89)	121.0(5)
C(93)-C(94)-H(94)	119.5	C(89)-C(94)-H(94)	119.5
O(5)-S(1)-O(4)	114.6(3)	O(5)-S(1)-O(3)	115.6(3)
O(4)-S(1)-O(3)	114.2(3)	O(5)-S(1)-C(95)	104.4(4)
O(4)-S(1)-C(95)	101.5(3)	O(3)-S(1)-C(95)	104.2(3)
F(1)-C(95)-F(2)	109.7(7)	F(1)-C(95)-F(3)	104.7(7)
F(2)-C(95)-F(3)	103.1(7)	F(1)-C(95)-S(1)	114.8(5)
F(2)-C(95)-S(1)	112.6(6)	F(3)-C(95)-S(1)	111.1(6)
O(8)-S(2)-O(7)	116.1(4)	O(8)-S(2)-O(6)	117.5(5)
O(7)-S(2)-O(6)	111.6(3)	O(8)-S(2)-C(96)	104.6(4)
O(7)-S(2)-C(96)	106.1(3)	O(6)-S(2)-C(96)	98.2(3)
F(5)-C(96)-F(4)	107.9(7)	F(5)-C(96)-F(6)	108.7(6)
F(4)-C(96)-F(6)	109.0(6)	F(5)-C(96)-S(2)	112.7(5)
F(4)-C(96)-S(2)	108.8(5)	F(6)-C(96)-S(2)	109.7(5)

III.3. Complexe [AuCl(Xantphos)] (P3)



Compound	gm685
Molecular formula	$C_{39}H_{30}AuClOP_2$,4(C_4H_8O)
Molecular weight	548.70
Crystal habit	Pale Yellow Plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.12x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/m$
a(Å)	8.799(1)
b(Å)	17.950(1)
c(Å)	14.233(1)
α(°)	90.00
β(°)	95.095(1)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	2239.1(3)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.628
F(000)	1116
μ(cm^{-1})	3.468
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5741 min, 0.9339 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-8 11 ; -21 23 ; -18 18
Reflections measured	14658
Unique data	5277
Rint	0.0546
Reflections used	4344
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	253
Reflections / parameter	17
wR2	0.1174
R1	0.0404

Weights a, b	0.0652 ; 0.0000
GoF	1.083
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.523(0.190) / -3.678(0.190)

Table. Distances (A) et angles (deg)

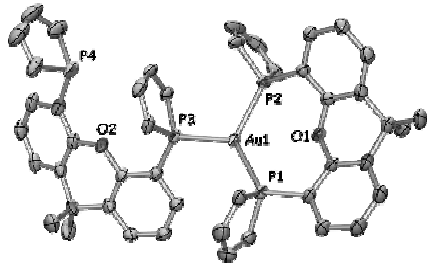
Au(1)-P(1)	2.35(3)	Au(1)-P(1)#4	2.35(3)
Au(1)-Cl(1)	2.44(4)	P(1)-C(16)	1.8(1)
P(1)-C(10)	1.8(1)	P(1)-C(2)	1.8(1)
O(1)-C(1)	1.4(1)	O(1)-C(1)#4	1.4(1)
C(1)-C(6)	1.4(2)	C(1)-C(2)	1.4(2)
C(2)-C(3)	1.4(2)	C(3)-C(4)	1.4(2)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.4(2)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.4(2)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.5(1)
C(7)-C(6)#4	1.5(1)	C(7)-C(8)	1.6(3)
C(7)-C(9)	1.6(2)	C(8)-H(8A)	1.0076
C(8)-H(8B)	0.9676	C(9)-H(9A)	0.9631
C(9)-H(9B)	0.9153	C(10)-C(15)	1.4(2)
C(10)-C(11)	1.4(2)	C(11)-C(12)	1.4(2)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.4(2)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.4(2)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.4(2)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(21)	1.4(2)	C(16)-C(17)	1.4(2)
C(17)-C(18)	1.4(2)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.4(2)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.4(2)	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.4(2)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500	O(2)-C(25)	1.4(2)
O(2)-C(22)	1.4(2)	C(22)-C(23)	1.5(2)
C(22)-H(22A)	0.9900	C(22)-H(22B)	0.9900
C(23)-C(24)	1.5(3)	C(23)-H(23A)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900	C(24)-C(25)	1.5(2)
C(24)-H(24A)	0.9900	C(24)-H(24B)	0.9900
C(25)-H(25A)	0.9900	C(25)-H(25B)	0.9900

P(1)-Au(1)-P(1)#4	116(1)	P(1)-Au(1)-Cl(1)	121.8(7)
P(1)#4-Au(1)-Cl(1)	121.8(7)	C(16)-P(1)-C(10)	104(5)
C(16)-P(1)-C(2)	105(5)	C(10)-P(1)-C(2)	103(5)
C(16)-P(1)-Au(1)	111(4)	C(10)-P(1)-Au(1)	121(4)
C(2)-P(1)-Au(1)	111(4)	C(1)-O(1)-C(1)#4	116(10)
C(6)-C(1)-O(1)	120(10)	C(6)-C(1)-C(2)	124(10)
O(1)-C(1)-C(2)	116(9)	C(3)-C(2)-C(1)	118(9)
C(3)-C(2)-P(1)	123(8)	C(1)-C(2)-P(1)	119(8)
C(4)-C(3)-C(2)	120(10)	C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	120.0	C(5)-C(4)-C(3)	121(10)
C(5)-C(4)-H(4)	119.7	C(3)-C(4)-H(4)	119.7
C(4)-C(5)-C(6)	121(10)	C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(6)-C(5)-H(5)	119.5	C(1)-C(6)-C(5)	117(10)
C(1)-C(6)-C(7)	119(10)	C(5)-C(6)-C(7)	124(10)
C(6)#4-C(7)-C(6)	108(10)	C(6)#4-C(7)-C(8)	109(10)
C(6)-C(7)-C(8)	109(10)	C(6)#4-C(7)-C(9)	111(9)
C(6)-C(7)-C(9)	111(10)	C(8)-C(7)-C(9)	108(10)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.0	C(7)-C(8)-H(8B)	109.6
H(8A)-C(8)-H(8B)	101.0	C(7)-C(9)-H(9A)	109.9
C(7)-C(9)-H(9B)	110.1	H(9A)-C(9)-H(9B)	90.0
C(15)-C(10)-C(11)	120(10)	C(15)-C(10)-P(1)	122(9)
C(11)-C(10)-P(1)	119(9)	C(12)-C(11)-C(10)	120(10)
C(12)-C(11)-H(11)	120.0	C(10)-C(11)-H(11)	120.0
C(13)-C(12)-C(11)	120(10)	C(13)-C(12)-H(12)	120.0
C(11)-C(12)-H(12)	120.0	C(14)-C(13)-C(12)	120(10)
C(14)-C(13)-H(13)	119.8	C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(13)-C(14)-C(15)	120(10)	C(13)-C(14)-H(14)	120.0
C(15)-C(14)-H(14)	120.0	C(10)-C(15)-C(14)	120(10)
C(10)-C(15)-H(15)	120.0	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(21)-C(16)-C(17)	119(10)	C(21)-C(16)-P(1)	118(10)
C(17)-C(16)-P(1)	123(9)	C(18)-C(17)-C(16)	120(10)
C(18)-C(17)-H(17)	119.8	C(16)-C(17)-H(17)	119.8
C(17)-C(18)-C(19)	120(10)	C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(20)-C(19)-C(18)	120(10)
C(20)-C(19)-H(19)	120.1	C(18)-C(19)-H(19)	120.1
C(19)-C(20)-C(21)	121(10)	C(19)-C(20)-H(20)	119.6
C(21)-C(20)-H(20)	119.6	C(16)-C(21)-C(20)	120(10)

C(16)-C(21)-H(21)	120.0	C(20)-C(21)-H(21)	120.0
C(25)-O(2)-C(22)	110(10)	O(2)-C(22)-C(23)	106(10)
O(2)-C(22)-H(22A)	110.6	C(23)-C(22)-H(22A)	110.6
O(2)-C(22)-H(22B)	110.6	C(23)-C(22)-H(22B)	110.6
H(22A)-C(22)-H(22B)	108.7	C(24)-C(23)-C(22)	104(10)
C(24)-C(23)-H(23A)	111.1	C(22)-C(23)-H(23A)	111.1
C(24)-C(23)-H(23B)	111.1	C(22)-C(23)-H(23B)	111.1
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.0	C(23)-C(24)-C(25)	104(10)
C(23)-C(24)-H(24A)	110.9	C(25)-C(24)-H(24A)	110.9
C(23)-C(24)-H(24B)	110.9	C(25)-C(24)-H(24B)	110.9
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.0	O(2)-C(25)-C(24)	105(10)
O(2)-C(25)-H(25A)	110.8	C(24)-C(25)-H(25A)	110.8
O(2)-C(25)-H(25B)	110.8	C(24)-C(25)-H(25B)	110.8
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.9		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.
Symmetry operators ::
1: x, y, z 2: -x, y+1/2, -z 3: -x, -y, -z
4: x, -y-1/2, z

III.4. Complexe [Au(DPP-Xantphos)$_2$][OTf] (P6)



Compound	gm628
Molecular formula	$C_{94}H_{72}AuO_2P_4$,CF_3O_3S, $2CH_2Cl_2$
Molecular weight	1873.28
Crystal habit	Yellow Plate
Crystal dimensions(mm)	0.24x0.20x0.06
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(Å)	18.430(1)
b(Å)	18.044(1)
c(Å)	31.243(1)
α(°)	90.00
β(°)	124.869(1)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	8524.5(7)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.460
F(000)	3792
μ(cm^{-1})	2.011
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6439 min, 0.8888 max
Diffractometer	KappaCCD

X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-25 25 ; -22 25 ; -43 36
Reflections measured	67381
Unique data	24828
Rint	0.0506
Reflections used	17280
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	986
Reflections / parameter	17
wR2	0.1370
R1	0.0443
Weights a, b	0.0887 ; 0.0000
GoF	0.929
difference peak / hole (e Å^{-3})	1.364(0.138) / -1.301(0.138)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Au(1)-P(1)	2.372(1)	Au(1)-P(3)	2.375(1)
Au(1)-P(2)	2.423(1)	P(1)-C(22)	1.814(4)
P(1)-C(25)	1.825(4)	P(1)-C(2)	1.839(4)
P(2)-C(41)	1.811(4)	P(2)-C(38)	1.822(4)
P(2)-C(12)	1.827(3)	P(3)-C(49)	1.805(4)
P(3)-C(72)	1.807(4)	P(3)-C(69)	1.811(4)
P(4)-C(88)	1.822(5)	P(4)-C(85)	1.827(5)
P(4)-C(59)	1.838(4)	O(1)-C(13)	1.379(4)
O(1)-C(1)	1.391(4)	O(2)-C(48)	1.386(4)
O(2)-C(60)	1.392(4)	C(1)-C(2)	1.386(5)
C(1)-C(6)	1.389(5)	C(2)-C(3)	1.382(5)
C(3)-C(4)	1.388(6)	C(4)-C(5)	1.376(6)
C(5)-C(6)	1.395(5)	C(6)-C(7)	1.533(5)
C(7)-C(14)	1.526(5)	C(7)-C(8)	1.530(5)
C(7)-C(15)	1.534(6)	C(8)-C(13)	1.373(5)
C(8)-C(9)	1.404(5)	C(9)-C(10)	1.378(5)
C(10)-C(11)	1.380(5)	C(11)-C(12)	1.396(5)
C(12)-C(13)	1.404(4)	C(16)-C(21)	1.367(7)
C(16)-C(17)	1.389(8)	C(17)-C(18)	1.33(1)
C(18)-C(19)	1.36(1)	C(19)-C(20)	1.403(8)
C(20)-C(21)	1.395(7)	C(21)-C(22)	1.472(6)
C(22)-C(23)	1.347(6)	C(23)-C(24)	1.466(7)
C(24)-C(25)	1.361(6)	C(25)-C(26)	1.446(6)
C(26)-C(31)	1.390(6)	C(26)-C(27)	1.408(6)
C(27)-C(28)	1.373(7)	C(28)-C(29)	1.364(8)
C(29)-C(30)	1.372(7)	C(30)-C(31)	1.396(7)
C(32)-C(33)	1.412(8)	C(32)-C(37)	1.41(1)
C(33)-C(34)	1.46(1)	C(34)-C(35)	1.43(2)
C(35)-C(36)	1.36(1)	C(36)-C(37)	1.428(8)
C(37)-C(38)	1.436(7)	C(38)-C(39)	1.324(7)
C(39)-C(40)	1.437(8)	C(40)-C(41)	1.348(6)
C(41)-C(42)	1.464(7)	C(42)-C(47)	1.391(7)
C(42)-C(43)	1.417(6)	C(43)-C(44)	1.44(1)
C(44)-C(45)	1.46(1)	C(45)-C(46)	1.31(1)
C(46)-C(47)	1.430(7)	C(48)-C(53)	1.395(5)
C(48)-C(49)	1.412(5)	C(49)-C(50)	1.397(5)
C(50)-C(51)	1.380(5)	C(51)-C(52)	1.378(5)
C(52)-C(53)	1.395(5)	C(53)-C(54)	1.519(5)
C(54)-C(55)	1.519(6)	C(54)-C(61)	1.526(6)
C(54)-C(62)	1.537(6)	C(55)-C(56)	1.389(5)
C(55)-C(60)	1.400(5)	C(56)-C(57)	1.386(6)
C(57)-C(58)	1.386(6)	C(58)-C(59)	1.397(5)

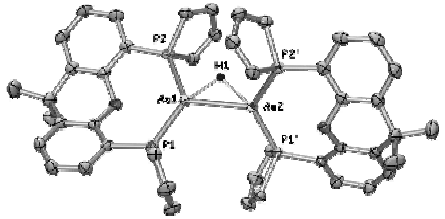
C(59)-C(60)	1.394(5)	C(63)-C(68)	1.404(7)
C(63)-C(64)	1.414(6)	C(64)-C(65)	1.36(1)
C(65)-C(66)	1.40(1)	C(66)-C(67)	1.390(7)
C(67)-C(68)	1.409(6)	C(68)-C(69)	1.460(6)
C(69)-C(70)	1.356(6)	C(70)-C(71)	1.454(6)
C(71)-C(72)	1.344(5)	C(72)-C(73)	1.473(6)
C(73)-C(78)	1.377(6)	C(73)-C(74)	1.408(6)
C(74)-C(75)	1.417(8)	C(75)-C(76)	1.367(8)
C(76)-C(77)	1.408(7)	C(77)-C(78)	1.384(6)
C(79)-C(80)	1.382(8)	C(79)-C(84)	1.415(6)
C(80)-C(81)	1.387(7)	C(81)-C(82)	1.39(1)
C(82)-C(83)	1.346(8)	C(83)-C(84)	1.401(6)
C(84)-C(85)	1.445(7)	C(85)-C(86)	1.335(6)
C(86)-C(87)	1.440(8)	C(87)-C(88)	1.358(7)
C(88)-C(89)	1.447(8)	C(89)-C(94)	1.352(8)
C(89)-C(90)	1.385(8)	C(90)-C(91)	1.31(1)
C(91)-C(92)	1.37(1)	C(92)-C(93)	1.41(1)
C(93)-C(94)	1.388(8)	S(1)-O(4)	1.310(7)
S(1)-O(5)#1	1.374(6)	S(1)-O(3)	1.70(1)
S(1)-C(95)#1	1.89(1)	O(5)-S(1)#1	1.374(6)
F(1)-C(95)#2	1.33(2)	F(2)-C(95)	1.26(2)
F(3)-C(95)	1.44(3)	C(95)-F(1)#2	1.33(2)
C(95)-S(1)#1	1.89(1)		

P(1)-Au(1)-P(3)	125.75(3)	P(1)-Au(1)-P(2)	120.58(3)
P(3)-Au(1)-P(2)	112.75(3)	C(22)-P(1)-C(25)	93.3(2)
C(22)-P(1)-C(2)	106.8(2)	C(25)-P(1)-C(2)	102.6(2)
C(22)-P(1)-Au(1)	116.5(1)	C(25)-P(1)-Au(1)	105.4(1)
C(2)-P(1)-Au(1)	126.0(1)	C(41)-P(2)-C(38)	92.7(2)
C(41)-P(2)-C(12)	105.1(2)	C(38)-P(2)-C(12)	107.1(2)
C(41)-P(2)-Au(1)	112.7(1)	C(38)-P(2)-Au(1)	116.0(1)
C(12)-P(2)-Au(1)	119.6(1)	C(49)-P(3)-C(72)	111.7(2)
C(49)-P(3)-C(69)	110.5(2)	C(72)-P(3)-C(69)	93.4(2)
C(49)-P(3)-Au(1)	119.0(1)	C(72)-P(3)-Au(1)	110.2(1)
C(69)-P(3)-Au(1)	109.0(1)	C(88)-P(4)-C(85)	91.8(2)
C(88)-P(4)-C(59)	105.7(2)	C(85)-P(4)-C(59)	102.6(2)
C(13)-O(1)-C(1)	115.6(3)	C(48)-O(2)-C(60)	117.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	124.0(3)	C(2)-C(1)-O(1)	117.0(3)
C(6)-C(1)-O(1)	118.9(3)	C(3)-C(2)-C(1)	118.0(3)
C(3)-C(2)-P(1)	120.0(3)	C(1)-C(2)-P(1)	121.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(4)	C(5)-C(4)-C(3)	122.4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(4)	C(1)-C(6)-C(5)	116.7(3)
C(1)-C(6)-C(7)	118.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	125.0(3)
C(14)-C(7)-C(8)	112.7(4)	C(14)-C(7)-C(15)	109.6(3)
C(8)-C(7)-C(15)	108.0(3)	C(14)-C(7)-C(6)	112.3(3)
C(8)-C(7)-C(6)	106.4(3)	C(15)-C(7)-C(6)	107.6(4)
C(13)-C(8)-C(9)	116.4(3)	C(13)-C(8)-C(7)	117.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	125.6(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.1(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8(4)	C(10)-C(11)-C(12)	120.3(3)
C(11)-C(12)-C(13)	116.9(3)	C(11)-C(12)-P(2)	123.2(2)
C(13)-C(12)-P(2)	119.9(3)	C(8)-C(13)-O(1)	120.2(3)
C(8)-C(13)-C(12)	124.2(3)	O(1)-C(13)-C(12)	115.7(3)
C(21)-C(16)-C(17)	120.6(6)	C(18)-C(17)-C(16)	122.3(7)
C(17)-C(18)-C(19)	118.1(7)	C(18)-C(19)-C(20)	122.4(7)
C(21)-C(20)-C(19)	118.2(6)	C(16)-C(21)-C(20)	118.4(5)
C(16)-C(21)-C(22)	121.6(4)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(4)
C(23)-C(22)-C(21)	128.5(4)	C(23)-C(22)-P(1)	107.7(3)
C(21)-C(22)-P(1)	123.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)	116.0(4)
C(25)-C(24)-C(23)	115.7(4)	C(24)-C(25)-C(26)	128.9(4)
C(24)-C(25)-P(1)	107.0(4)	C(26)-C(25)-P(1)	124.1(3)
C(31)-C(26)-C(27)	116.4(4)	C(31)-C(26)-C(25)	121.3(4)
C(27)-C(26)-C(25)	122.3(4)	C(28)-C(27)-C(26)	120.8(5)
C(29)-C(28)-C(27)	121.9(5)	C(28)-C(29)-C(30)	119.1(5)
C(29)-C(30)-C(31)	119.8(5)	C(26)-C(31)-C(30)	122.0(4)
C(33)-C(32)-C(37)	122.0(7)	C(32)-C(33)-C(34)	115(1)
C(35)-C(34)-C(33)	122.6(7)	C(36)-C(35)-C(34)	119(1)
C(35)-C(36)-C(37)	120(1)	C(32)-C(37)-C(36)	120.4(6)
C(32)-C(37)-C(38)	121.8(4)	C(36)-C(37)-C(38)	117.8(6)
C(39)-C(38)-C(37)	127.1(4)	C(39)-C(38)-P(2)	107.3(4)
C(37)-C(38)-P(2)	125.6(4)	C(38)-C(39)-C(40)	116.6(4)
C(41)-C(40)-C(39)	116.4(4)	C(40)-C(41)-C(42)	128.4(4)
C(40)-C(41)-P(2)	106.7(4)	C(42)-C(41)-P(2)	124.6(3)
C(47)-C(42)-C(43)	117.9(5)	C(47)-C(42)-C(41)	121.4(4)
C(43)-C(42)-C(41)	120.7(6)	C(42)-C(43)-C(44)	117.4(7)
C(43)-C(44)-C(45)	122.8(6)	C(46)-C(45)-C(44)	116.4(8)
C(45)-C(46)-C(47)	122.5(8)	C(42)-C(47)-C(46)	122.7(5)

O(2)-C(48)-C(53)	121.5(3)	O(2)-C(48)-C(49)	116.9(3)
C(53)-C(48)-C(49)	121.6(3)	C(50)-C(49)-C(48)	118.3(3)
C(50)-C(49)-P(3)	116.8(3)	C(48)-C(49)-P(3)	124.7(3)
C(51)-C(50)-C(49)	120.7(3)	C(52)-C(51)-C(50)	119.9(3)
C(51)-C(52)-C(53)	122.0(4)	C(48)-C(53)-C(52)	117.6(3)
C(48)-C(53)-C(54)	120.4(3)	C(52)-C(53)-C(54)	121.9(3)
C(53)-C(54)-C(55)	108.4(3)	C(53)-C(54)-C(61)	110.8(3)
C(55)-C(54)-C(61)	111.8(4)	C(53)-C(54)-C(62)	108.0(3)
C(55)-C(54)-C(62)	107.3(3)	C(61)-C(54)-C(62)	110.5(4)
C(56)-C(55)-C(60)	117.5(4)	C(56)-C(55)-C(54)	122.1(4)
C(60)-C(55)-C(54)	120.3(3)	C(57)-C(56)-C(55)	121.9(4)
C(58)-C(57)-C(56)	119.2(4)	C(57)-C(58)-C(59)	120.8(4)
C(60)-C(59)-C(58)	118.4(4)	C(60)-C(59)-P(4)	122.0(3)
C(58)-C(59)-P(4)	119.6(3)	O(2)-C(60)-C(59)	117.5(3)
O(2)-C(60)-C(55)	120.8(3)	C(59)-C(60)-C(55)	121.7(3)
C(68)-C(63)-C(64)	122.6(5)	C(65)-C(64)-C(63)	118.3(7)
C(64)-C(65)-C(66)	120.5(5)	C(67)-C(66)-C(65)	121.8(5)
C(66)-C(67)-C(68)	119.3(6)	C(63)-C(68)-C(67)	117.4(4)
C(63)-C(68)-C(69)	122.0(4)	C(67)-C(68)-C(69)	120.6(5)
C(70)-C(69)-C(68)	127.8(4)	C(70)-C(69)-P(3)	106.5(3)
C(68)-C(69)-P(3)	125.5(3)	C(69)-C(70)-C(71)	116.0(4)
C(72)-C(71)-C(70)	115.8(3)	C(71)-C(72)-C(73)	128.9(4)
C(71)-C(72)-P(3)	107.1(3)	C(73)-C(72)-P(3)	123.3(3)
C(78)-C(73)-C(74)	118.3(4)	C(78)-C(73)-C(72)	122.8(3)
C(74)-C(73)-C(72)	118.9(4)	C(73)-C(74)-C(75)	118.7(5)
C(76)-C(75)-C(74)	122.0(5)	C(75)-C(76)-C(77)	118.9(5)
C(78)-C(77)-C(76)	119.1(5)	C(73)-C(78)-C(77)	122.9(4)
C(80)-C(79)-C(84)	121.6(4)	C(79)-C(80)-C(81)	119.6(6)
C(80)-C(81)-C(82)	118.9(6)	C(83)-C(82)-C(81)	121.5(5)
C(82)-C(83)-C(84)	121.6(5)	C(83)-C(84)-C(79)	116.8(5)
C(83)-C(84)-C(85)	121.0(5)	C(79)-C(84)-C(85)	122.2(4)
C(86)-C(85)-C(84)	126.5(5)	C(86)-C(85)-P(4)	108.5(4)
C(84)-C(85)-P(4)	124.7(3)	C(85)-C(86)-C(87)	115.2(5)
C(88)-C(87)-C(86)	116.7(5)	C(87)-C(88)-C(89)	127.2(5)
C(87)-C(88)-P(4)	106.7(4)	C(89)-C(88)-P(4)	125.4(4)
C(94)-C(89)-C(90)	117.6(6)	C(94)-C(89)-C(88)	121.5(5)
C(90)-C(89)-C(88)	120.9(6)	C(91)-C(90)-C(89)	123(1)
C(90)-C(91)-C(92)	119.6(8)	C(91)-C(92)-C(93)	120.9(8)
C(94)-C(93)-C(92)	115.9(8)	C(89)-C(94)-C(93)	122.9(6)
O(4)-S(1)-O(5)#1	114.3(7)	O(4)-S(1)-O(3)	111.6(6)
O(5)#1-S(1)-O(3)	115.3(6)	O(4)-S(1)-C(95)#1	107.5(6)
O(5)#1-S(1)-C(95)#1	107.0(7)	O(3)-S(1)-C(95)#1	100(1)
F(2)-C(95)-F(1)#2	107(2)	F(2)-C(95)-F(3)	118(2)
F(1)#2-C(95)-F(3)	114(2)	F(2)-C(95)-S(1)#1	107(1)
F(1)#2-C(95)-S(1)#1	110(1)	F(3)-C(95)-S(1)#1	100(1)

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.
Symmetry operators ::
1: x, y, z 2: -x, y+1/2, -z+1/2 3: -x, -y, -z
4: x, -y-1/2, z-1/2

III.5. Complexe [Au2H(DPP-Xantphos)2][OTf] (P5)



Compound	gm702
Molecular formula	$C_{94}H_{73}Au_2O_2P_4,CF_3O_3S$
Molecular weight	1901.41

Crystal habit	Brown Needle
Crystal dimensions(mm)	0.50x0.12x0.12
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbcn
a(Å)	20.828(1)
b(Å)	15.631(1)
c(Å)	23.608(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å^3)	7685.9(7)
Z	4
d(g-cm^{-3})	1.643
F(000)	3776
μ(cm^{-1})	3.988
Absorption corrections	multi-scan ; 0.2404 min, 0.6461 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-29 20 ; -21 22 ; -30 33
Reflections measured	75831
Unique data	11204
Rint	0.0573
Reflections used	7885
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	499
Reflections / parameter	15
wR2	0.0849
R1	0.0316
Weights a, b	0.0370 ; 10.446
GoF	1.010
difference peak / hole (e Å^{-3})	2.173(0.113) / -1.318(0.113)

Table. Distances (A) et angles (deg)

Au(1)-P(1)	2.308(1)	Au(1)-P(2)	2.446(1)
Au(1)-Au(1)#4	2.7542(3	Au(1)-H(1)	1.70(3)
P(1)-C(25)	1.814(3)	P(1)-C(22)	1.814(3)
P(1)-C(2)	1.825(3)	P(2)-C(41)	1.807(3)
P(2)-C(12)	1.811(3)	P(2)-C(38)	1.818(3)
O(19)-C(1)	1.388(4)	O(19)-C(13)	1.391(4)
C(1)-C(6)	1.394(4)	C(1)-C(2)	1.398(4)
C(2)-C(3)	1.401(5)	C(3)-C(4)	1.374(5)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.385(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.388(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.522(5)
C(7)-C(15)	1.527(5)	C(7)-C(8)	1.531(5)
C(7)-C(14)	1.547(5)	C(8)-C(13)	1.391(4)
C(8)-C(9)	1.398(5)	C(9)-C(10)	1.384(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.377(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.395(5)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.396(5)

C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(21)	1.383(5)	C(16)-C(17)	1.393(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.388(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.377(7)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.378(6)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.403(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.466(5)
C(22)-C(23)	1.343(5)	C(23)-C(24)	1.447(5)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.346(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.470(5)
C(26)-C(31)	1.378(6)	C(26)-C(27)	1.380(5)
C(27)-C(28)	1.381(6)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.360(6)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.363(6)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.392(5)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.383(5)
C(32)-C(37)	1.401(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.365(5)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.380(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.377(6)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.387(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.478(5)	C(38)-C(39)	1.359(5)
C(39)-C(40)	1.444(5)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.351(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.470(5)	C(42)-C(43)	1.375(5)
C(42)-C(47)	1.402(5)	C(43)-C(44)	1.412(6)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.370(6)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.372(6)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.384(5)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
S(1)-O(3)	1.394(3)	S(1)-O(2)	1.421(4)
S(1)-O(4)	1.438(4)	S(1)-C(48)#5	1.622(4)
S(1)-S(1)#5	1.622(4)		

P(1)-Au(1)-P(2)	124.77(3)	P(1)-Au(1)-Au(1)#4	117.08(2)
P(2)-Au(1)-Au(1)#4	117.24(2)	P(1)-Au(1)-H(1)	144.9(8)
P(2)-Au(1)-H(1)	89(1)	Au(1)#4-Au(1)-H(1)	36(1)
C(25)-P(1)-C(22)	92.3(2)	C(25)-P(1)-C(2)	104.8(2)
C(22)-P(1)-C(2)	104.4(2)	C(25)-P(1)-Au(1)	111.8(1)
C(22)-P(1)-Au(1)	118.1(1)	C(2)-P(1)-Au(1)	121.1(1)
C(41)-P(2)-C(12)	108.4(2)	C(41)-P(2)-C(38)	92.8(2)
C(12)-P(2)-C(38)	111.6(2)	C(41)-P(2)-Au(1)	110.8(1)
C(12)-P(2)-Au(1)	123.1(1)	C(38)-P(2)-Au(1)	106.0(1)
C(1)-O(19)-C(13)	115.9(2)	O(19)-C(1)-C(6)	119.9(3)
O(19)-C(1)-C(2)	116.6(3)	C(6)-C(1)-C(2)	123.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)	117.1(3)	C(1)-C(2)-P(1)	123.5(2)
C(3)-C(2)-P(1)	119.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.7	C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(3)	C(3)-C(4)-H(4)	119.7
C(5)-C(4)-H(4)	119.7	C(4)-C(5)-C(6)	121.3(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.3	C(6)-C(5)-H(5)	119.3
C(5)-C(6)-C(1)	116.8(3)	C(5)-C(6)-C(7)	124.3(3)
C(1)-C(6)-C(7)	118.8(3)	C(6)-C(7)-C(15)	111.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)	108.2(3)	C(15)-C(7)-C(8)	111.6(3)
C(6)-C(7)-C(14)	108.6(3)	C(15)-C(7)-C(14)	109.6(3)
C(8)-C(7)-C(14)	107.3(3)	C(13)-C(8)-C(9)	117.1(3)
C(13)-C(8)-C(7)	118.5(3)	C(9)-C(8)-C(7)	124.3(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(3)	C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(8)-C(9)-H(9)	119.8	C(11)-C(10)-C(9)	121.2(3)
C(11)-C(10)-H(10)	119.4	C(9)-C(10)-H(10)	119.4
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	119.8	C(11)-C(12)-C(13)	117.5(3)
C(11)-C(12)-P(2)	122.7(3)	C(13)-C(12)-P(2)	119.8(2)
O(19)-C(13)-C(8)	120.1(3)	O(19)-C(13)-C(12)	116.5(3)
C(8)-C(13)-C(12)	123.4(3)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(21)-C(16)-C(17)	120.8(4)
C(21)-C(16)-H(16)	119.6	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(18)-C(17)-C(16)	119.3(4)	C(18)-C(17)-H(17)	120.3
C(16)-C(17)-H(17)	120.3	C(19)-C(18)-C(17)	120.2(4)

C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(18)-C(19)-C(20)	120.6(4)	C(18)-C(19)-H(19)	119.7
C(20)-C(19)-H(19)	119.7	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(4)
C(19)-C(20)-H(20)	119.9	C(21)-C(20)-H(20)	119.9
C(16)-C(21)-C(20)	118.9(4)	C(16)-C(21)-C(22)	122.4(3)
C(20)-C(21)-C(22)	118.7(4)	C(23)-C(22)-C(21)	126.4(3)
C(23)-C(22)-P(1)	108.0(3)	C(21)-C(22)-P(1)	125.5(3)
C(22)-C(23)-C(24)	115.8(3)	C(22)-C(23)-H(23)	122.1
C(24)-C(23)-H(23)	122.1	C(25)-C(24)-C(23)	115.8(3)
C(25)-C(24)-H(24)	122.1	C(23)-C(24)-H(24)	122.1
C(24)-C(25)-C(26)	126.6(3)	C(24)-C(25)-P(1)	107.9(3)
C(26)-C(25)-P(1)	125.5(3)	C(31)-C(26)-C(27)	117.8(3)
C(31)-C(26)-C(25)	122.3(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.9(3)
C(26)-C(27)-C(28)	121.4(4)	C(26)-C(27)-H(27)	119.3
C(28)-C(27)-H(27)	119.3	C(29)-C(28)-C(27)	119.9(4)
C(29)-C(28)-H(28)	120.1	C(27)-C(28)-H(28)	120.1
C(28)-C(29)-C(30)	120.2(4)	C(28)-C(29)-H(29)	119.9
C(30)-C(29)-H(29)	119.9	C(29)-C(30)-C(31)	120.0(4)
C(29)-C(30)-H(30)	120.0	C(31)-C(30)-H(30)	120.0
C(26)-C(31)-C(30)	120.7(4)	C(26)-C(31)-H(31)	119.6
C(30)-C(31)-H(31)	119.6	C(33)-C(32)-C(37)	120.3(4)
C(33)-C(32)-H(32)	119.8	C(37)-C(32)-H(32)	119.8
C(34)-C(33)-C(32)	121.0(4)	C(34)-C(33)-H(33)	119.5
C(32)-C(33)-H(33)	119.5	C(33)-C(34)-C(35)	119.2(4)
C(33)-C(34)-H(34)	120.4	C(35)-C(34)-H(34)	120.4
C(36)-C(35)-C(34)	120.6(4)	C(36)-C(35)-H(35)	119.7
C(34)-C(35)-H(35)	119.7	C(35)-C(36)-C(37)	121.0(4)
C(35)-C(36)-H(36)	119.5	C(37)-C(36)-H(36)	119.5
C(36)-C(37)-C(32)	117.8(3)	C(36)-C(37)-C(38)	120.5(3)
C(32)-C(37)-C(38)	121.5(3)	C(39)-C(38)-C(37)	127.1(3)
C(39)-C(38)-P(2)	106.6(3)	C(37)-C(38)-P(2)	126.2(3)
C(38)-C(39)-C(40)	116.3(3)	C(38)-C(39)-H(39)	121.9
C(40)-C(39)-H(39)	121.9	C(41)-C(40)-C(39)	115.4(3)
C(41)-C(40)-H(40)	122.3	C(39)-C(40)-H(40)	122.3
C(40)-C(41)-C(42)	126.4(3)	C(40)-C(41)-P(2)	107.6(3)
C(42)-C(41)-P(2)	125.5(3)	C(43)-C(42)-C(47)	118.2(3)
C(43)-C(42)-C(41)	119.8(3)	C(47)-C(42)-C(41)	122.0(3)
C(42)-C(43)-C(44)	120.8(4)	C(42)-C(43)-H(43)	119.6
C(44)-C(43)-H(43)	119.6	C(45)-C(44)-C(43)	120.1(4)
C(45)-C(44)-H(44)	119.9	C(43)-C(44)-H(44)	119.9
C(44)-C(45)-C(46)	119.3(4)	C(44)-C(45)-H(45)	120.4
C(46)-C(45)-H(45)	120.4	C(45)-C(46)-C(47)	121.3(4)
C(45)-C(46)-H(46)	119.4	C(47)-C(46)-H(46)	119.4
C(46)-C(47)-C(42)	120.3(4)	C(46)-C(47)-H(47)	119.8
C(42)-C(47)-H(47)	119.8	O(3)-S(1)-O(2)	110.8(2)
O(3)-S(1)-O(4)	108.5(2)	O(2)-S(1)-O(4)	106.1(3)
O(3)-S(1)-C(48)#5	112.0(3)	O(2)-S(1)-C(48)#5	109.4(3)
O(4)-S(1)-C(48)#5	109.7(3)	O(3)-S(1)-S(1)#5	112.0(3)
O(2)-S(1)-S(1)#5	109.4(3)	O(4)-S(1)-S(1)#5	109.7(3)
C(48)#5-S(1)-S(1)#5	0.0(2)		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: -x+1/2, -y+1/2, z+1/ 3: x+1/2, -y+1/2, -z

4: -x, y, -z+1/2 5: -x, -y, -z 6: x-1/2, y-1/2, -z-1/2

7: -x-1/2, y-1/2, z 8: x, -y, z-1/2

ANNEXE THEORIQUE

I. Partie I 362
I.1. Chapitre II 362
I.2. Chapitre III 365
I.3. Chapitre IV 382

II. Partie II 395
II.1. Petites molécules 395
II.2. Calculs avec DPPE-H 399
II.2.a. Mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine 399
II.2.b. Mécanisme faisant intervenir des complexes de platine(0) 419
II.3. Calculs avec Xantphos-H 428
II.3.a. Mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine 428
II.3.b. Mécanisme faisant intervenir des complexes de platine(0) 443
II.4. Calculs avec $[Pt(PH_3)_2]$ 464

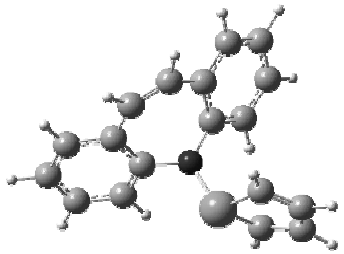
Référence GAUSSIAN complète :

Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

I. PARTIE I

I.1. Chapitre II

Géométrie optimisée et les trois fréquences les plus basses pour le **Phosphole-azaTROP I**

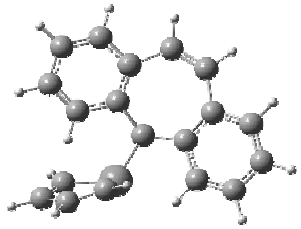


Center Number	Atomic Number	Forces (Hartrees/Bohr) X	Y	Z
1	6	-0.000004748	-0.000003274	-0.000009089
2	6	0.000001169	-0.000000449	-0.000009491
3	6	-0.000002351	0.000008581	0.000006835
4	1	0.000001817	0.000002067	-0.000000408
5	6	0.000001277	0.000000121	-0.000004044
6	1	-0.000010034	0.000001969	0.000005103
7	1	0.000002121	-0.000001152	0.000000554
8	1	-0.000002784	-0.000000721	-0.000002549
9	15	0.000005114	0.000003120	0.000010133
10	6	-0.000023648	-0.000002519	0.000009584
11	6	-0.000007953	0.000005299	0.000014815
12	6	-0.000009152	-0.000008944	0.000002515
13	6	0.000027017	-0.000002539	-0.000015031
14	6	-0.000018090	0.000019808	-0.000002037
15	6	-0.000009192	-0.000009073	-0.000008915
16	6	0.000015103	0.000000247	-0.000000311
17	1	-0.000000443	0.000005346	0.000011196
18	6	-0.000001229	0.000013106	0.000020655
19	6	0.000020473	-0.000005585	0.000004744
20	1	0.000002797	0.000000694	-0.000002874
21	6	0.000005003	0.000009078	0.000002924
22	6	-0.000014611	-0.000011202	-0.000007489
23	1	0.000002039	-0.000003633	0.000001767
24	1	0.000001272	-0.000002249	-0.000002856
25	6	-0.000012063	-0.000006783	-0.000009397
26	1	-0.000002697	0.000001875	-0.000001614
27	1	0.000000161	0.000003289	-0.000001937
28	1	0.000003253	0.000000557	0.000001372
29	1	-0.000001232	0.000000877	-0.000001326
30	6	-0.000018431	0.000002478	0.000005946
31	6	0.000005653	-0.000014243	-0.000001767
32	1	0.000003880	0.000002579	0.000001687
33	1	0.000003676	-0.000000184	0.000002133
34	7	0.000036831	-0.000008541	-0.000020827

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	21.3767	56.3964	62.1094
Red. masses --	4.6493	4.9993	5.0154

Frc consts	--	0.0013			0.0094			0.0114		
IR Inten	--	0.2884			0.4738			0.4277		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.16	-0.04	-0.01	0.02	0.14	-0.06	-0.07	0.15	0.04
2	6	-0.05	0.10	0.11	0.01	0.05	-0.02	0.04	-0.09	0.03
3	6	0.18	0.01	0.11	0.02	0.25	-0.06	-0.09	0.22	-0.02
4	1	0.23	-0.11	-0.07	0.03	0.17	-0.08	-0.11	0.24	0.06
5	6	0.06	0.10	0.17	0.00	0.19	-0.04	-0.03	0.07	-0.03
6	1	-0.14	0.17	0.14	0.00	0.00	0.00	0.09	-0.20	0.03
7	1	0.27	0.00	0.14	0.01	0.36	-0.07	-0.15	0.36	-0.05
8	1	0.06	0.16	0.26	-0.01	0.26	-0.03	-0.04	0.11	-0.06
9	15	-0.02	0.00	-0.05	0.01	0.01	-0.03	0.03	-0.05	0.11
10	6	-0.02	0.00	-0.06	0.03	-0.03	-0.05	0.01	-0.05	0.03
11	6	-0.05	-0.01	-0.08	-0.01	-0.03	-0.03	0.02	-0.08	0.02
12	6	0.03	0.05	-0.10	0.06	-0.10	-0.01	-0.01	0.02	-0.02
13	6	-0.03	-0.04	0.04	0.02	0.01	-0.06	0.00	-0.01	0.01
14	6	-0.07	-0.05	0.03	-0.03	-0.03	0.03	0.00	-0.08	0.05
15	6	-0.01	0.03	-0.15	-0.02	-0.05	0.01	0.04	-0.07	-0.06
16	6	0.07	0.06	-0.06	0.07	-0.12	0.02	-0.03	0.15	-0.10
17	1	0.03	0.07	-0.17	0.06	-0.13	0.00	0.00	-0.01	0.00
18	6	0.01	-0.02	0.08	0.03	0.00	-0.04	-0.02	0.11	-0.08
19	6	-0.05	-0.06	0.05	-0.09	-0.08	0.16	0.01	-0.07	0.00
20	1	0.01	0.07	-0.24	0.00	-0.03	-0.04	0.06	-0.08	-0.08
21	6	0.00	0.03	-0.13	-0.08	-0.09	0.15	0.05	-0.06	-0.11
22	6	0.06	0.03	0.03	0.06	-0.07	0.01	-0.03	0.20	-0.14
23	1	0.11	0.10	-0.10	0.09	-0.18	0.06	-0.03	0.21	-0.15
24	1	0.01	-0.05	0.15	0.02	0.03	-0.04	-0.02	0.14	-0.10
25	6	-0.02	-0.01	-0.02	-0.12	-0.11	0.23	0.03	-0.06	-0.08
26	1	-0.07	-0.09	0.13	-0.11	-0.09	0.21	-0.01	-0.07	0.02
27	1	0.03	0.07	-0.19	-0.10	-0.11	0.19	0.07	-0.05	-0.17
28	1	0.09	0.04	0.07	0.07	-0.09	0.03	-0.05	0.30	-0.21
29	1	-0.01	-0.02	0.00	-0.16	-0.14	0.34	0.03	-0.06	-0.12
30	6	-0.08	-0.09	0.10	0.01	0.04	-0.08	-0.01	-0.08	0.06
31	6	-0.10	-0.10	0.09	-0.01	0.00	-0.04	-0.01	-0.10	0.09
32	1	-0.10	-0.13	0.16	0.02	0.08	-0.11	-0.01	-0.10	0.07
33	1	-0.13	-0.14	0.15	0.00	0.01	-0.05	-0.03	-0.14	0.13
34	7	-0.07	-0.01	-0.11	0.01	-0.02	-0.08	0.03	-0.08	0.06

Géométrie optimisée et les trois fréquences les plus basses pour le Phosphole-TROP II



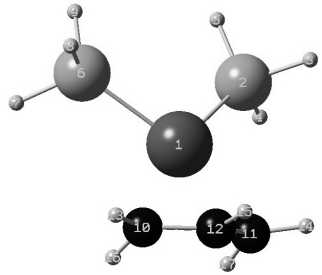
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.730149	-0.856015	1.458949
2	6	0	2.133290	-2.070196	-0.724505
3	6	0	3.806859	-1.195796	0.699435
4	1	0	2.775910	-0.341854	2.412566
5	6	0	3.470272	-1.894520	-0.524916
6	1	0	1.706154	-2.616537	-1.558196
7	1	0	4.836439	-0.982866	0.976858
8	1	0	4.233445	-2.260539	-1.208137
9	15	0	1.257761	-1.619608	0.781626
10	6	0	-0.020851	-0.257416	0.588338
11	6	0	-1.349903	-0.753710	0.052808
12	6	0	0.366272	1.058188	-0.061707

13	6	0	-1.472854	-1.867718	-0.780683
14	6	0	-2.518096	-0.069427	0.460630
15	6	0	-0.364799	2.206188	0.324961
16	6	0	1.418862	1.194179	-0.968036
17	6	0	-2.721040	-2.338346	-1.179464
18	1	0	-0.581301	-2.393001	-1.110877
19	6	0	-3.771707	-0.578721	0.078650
20	6	0	0.040471	3.463724	-0.156966
21	1	0	1.975848	0.311210	-1.265577
22	6	0	1.779869	2.443272	-1.465672
23	6	0	-3.878058	-1.697565	-0.736470
24	1	0	-2.789220	-3.214672	-1.818723
25	1	0	-4.670053	-0.065024	0.414477
26	6	0	1.097108	3.586396	-1.048570
27	1	0	-0.508013	4.348209	0.160503
28	1	0	2.610547	2.525428	-2.162098
29	1	0	-4.857347	-2.067498	-1.028673
30	1	0	1.386935	4.566537	-1.418560
31	6	0	-2.477436	1.164304	1.240459
32	6	0	-1.546346	2.145861	1.181338
33	1	0	-0.204751	-0.022397	1.650428
34	1	0	-3.359289	1.358679	1.850460
35	1	0	-1.754090	3.052361	1.749679

		1			2			3		
		A			A			A		
Frequencies	--	53.0890			61.5240			73.7237		
Red. masses	--	4.6282			4.8335			4.5637		
Frc consts	--	0.0077			0.0108			0.0146		
IR Inten	--	0.0750			0.3346			0.0933		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.11	-0.10	0.06	-0.10	0.13	0.00	0.06	0.16	-0.03
2	6	-0.10	0.06	0.08	0.11	-0.15	0.02	-0.03	0.01	0.04
3	6	0.10	-0.04	0.16	-0.09	0.10	-0.10	0.04	0.28	0.01
4	1	0.20	-0.17	0.04	-0.19	0.26	0.01	0.10	0.22	-0.07
5	6	-0.03	0.05	0.17	0.03	-0.07	-0.09	-0.01	0.18	0.05
6	1	-0.19	0.12	0.07	0.20	-0.28	0.05	-0.08	-0.08	0.08
7	1	0.16	-0.06	0.23	-0.16	0.18	-0.18	0.07	0.44	0.00
8	1	-0.05	0.09	0.25	0.06	-0.12	-0.15	-0.03	0.25	0.08
9	15	-0.03	-0.04	-0.04	0.04	-0.02	0.14	0.00	-0.03	0.00
10	6	-0.04	-0.02	-0.02	0.04	-0.04	0.08	0.01	-0.06	-0.06
11	6	-0.01	0.01	-0.01	0.00	-0.02	0.05	0.02	-0.05	-0.04
12	6	-0.02	-0.02	-0.03	0.04	-0.04	0.04	-0.01	-0.06	-0.05
13	6	-0.02	0.09	-0.08	-0.05	0.04	0.02	0.07	-0.09	-0.03
14	6	0.01	-0.02	0.06	-0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	-0.04
15	6	-0.01	-0.04	0.02	0.03	-0.04	0.04	-0.04	-0.06	0.06
16	6	0.00	0.00	-0.14	0.05	-0.05	-0.04	-0.01	-0.08	-0.11
17	6	0.00	0.14	-0.08	-0.11	0.13	-0.06	0.09	-0.05	-0.03
18	1	-0.04	0.12	-0.13	-0.04	0.03	0.05	0.10	-0.15	-0.02
19	6	0.03	0.03	0.06	-0.07	0.09	-0.06	0.01	0.06	-0.05
20	6	0.01	-0.03	-0.05	0.04	-0.04	-0.03	-0.08	-0.07	0.16
21	1	-0.01	0.01	-0.16	0.05	-0.05	-0.05	0.02	-0.08	-0.21
22	6	0.02	0.01	-0.21	0.05	-0.05	-0.12	-0.04	-0.09	-0.02
23	6	0.02	0.11	-0.01	-0.13	0.16	-0.10	0.06	0.03	-0.04
24	1	0.00	0.21	-0.14	-0.15	0.19	-0.09	0.14	-0.08	-0.02
25	1	0.04	0.00	0.12	-0.08	0.10	-0.09	-0.01	0.12	-0.06
26	6	0.03	-0.01	-0.16	0.04	-0.04	-0.11	-0.08	-0.09	0.13
27	1	0.01	-0.04	-0.01	0.03	-0.03	-0.03	-0.10	-0.07	0.26
28	1	0.04	0.03	-0.29	0.06	-0.05	-0.19	-0.04	-0.10	-0.07
29	1	0.03	0.14	-0.01	-0.18	0.23	-0.17	0.07	0.07	-0.05
30	1	0.05	0.00	-0.22	0.05	-0.04	-0.18	-0.10	-0.10	0.22
31	6	-0.01	-0.07	0.13	0.02	-0.04	0.06	-0.03	0.01	-0.02
32	6	-0.02	-0.07	0.12	0.03	-0.05	0.08	-0.04	-0.04	0.04
33	1	-0.05	-0.03	0.00	0.06	-0.01	0.06	0.00	-0.04	-0.05
34	1	-0.01	-0.10	0.20	0.02	-0.07	0.06	-0.03	0.03	-0.03
35	1	-0.04	-0.10	0.18	0.03	-0.07	0.10	-0.04	-0.05	0.07

I.2. Chapitre III

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, thermochimie et énergie PCM pour **I**.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	0.103756	-0.000001	0.010722
2	15	0	-1.371487	-1.820919	-0.020022
3	1	0	-1.279160	-2.702263	-1.114803
4	1	0	-1.275602	-2.746377	1.037598
5	1	0	-2.764185	-1.606611	-0.013805
6	15	0	-1.371468	1.820932	-0.020022
7	1	0	-1.275609	2.746358	1.037628
8	1	0	-1.279096	2.702308	-1.114774
9	1	0	-2.764168	1.606638	-0.013858
10	6	0	1.920411	1.213705	0.204309
11	6	0	1.920401	-1.213722	0.204309
12	6	0	2.252514	-0.000010	-0.429165
13	1	0	2.022280	2.148336	-0.340817
14	1	0	2.022262	-2.148354	-0.340817
15	1	0	2.502545	-0.000011	-1.489218
16	1	0	1.951181	1.291616	1.291799
17	1	0	1.951169	-1.291633	1.291799

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	39.9076	44.0503	96.9501
Red. masses --	1.0221	1.0264	2.6349
Frc consts --	0.0010	0.0012	0.0146
IR Inten --	0.3283	0.0028	0.0969

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	15	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.08
3	1	0.25	-0.25	0.23	-0.26	0.24	-0.21	-0.11	-0.03	0.10
4	1	-0.26	0.24	0.24	0.26	-0.23	-0.22	0.11	0.03	0.10
5	1	0.00	0.01	-0.37	0.00	-0.01	0.39	0.00	0.00	0.22
6	15	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.08
7	1	-0.26	-0.24	0.24	-0.26	-0.23	0.22	-0.11	0.03	-0.10
8	1	0.25	0.25	0.23	0.26	0.24	0.21	0.11	-0.03	-0.10
9	1	0.00	-0.01	-0.37	0.00	-0.01	-0.39	0.00	0.00	-0.22
10	6	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.02	0.01	-0.03	0.23
11	6	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.02	-0.01	-0.03	-0.23
12	6	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.09	0.00
13	1	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.04	0.03	0.08	0.42
14	1	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.04	-0.03	0.08	-0.42
15	1	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.29	0.00
16	1	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.03	-0.03	-0.04	-0.25	0.24
17	1	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.03	0.03	0.04	-0.25	-0.24

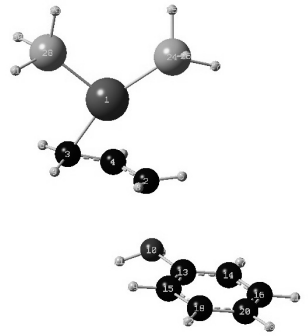
thermodynamics:


```
Sum of electronic and zero-point Energies=           -929.964760

Sum of electronic and thermal Enthalpies=            -929.952678

Sum of electronic and thermal Free Energies=         -930.003252
 Total free energy in solution:
  with all non electrostatic terms            (a.u.) =    -930.157872
```

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et thermochimie pour **I_TS_II**.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	-2.000370	-0.011904	-0.105778
2	6	0	0.623947	-0.303817	-0.604600
3	6	0	-1.226809	-1.959896	-0.436794
4	6	0	-0.420261	-1.061568	-1.189022
5	1	0	0.992631	0.584714	-1.107495
6	1	0	-1.889591	-2.640338	-0.966564
7	1	0	-0.583631	-0.968099	-2.261842
8	1	0	0.779435	-0.329046	0.470749
9	1	0	-0.876206	-2.323990	0.530037
10	7	0	2.444193	-1.253170	-0.912066
11	1	0	2.287321	-2.188928	-0.543192
12	1	0	2.529253	-1.316818	-1.924608
13	6	0	3.545154	-0.585285	-0.299945
14	6	0	4.233852	0.407874	-1.003065
15	6	0	3.877566	-0.870535	1.027891
16	6	0	5.263672	1.106403	-0.375065
17	1	0	3.979913	0.625265	-2.039105
18	6	0	4.909144	-0.165967	1.645878
19	1	0	3.345854	-1.648625	1.572870
20	6	0	5.603443	0.824161	0.948890
21	1	0	5.806005	1.869051	-0.927145
22	1	0	5.174088	-0.398068	2.673719
23	1	0	6.409825	1.367860	1.432447
24	15	0	-2.109397	2.348399	-0.123184
25	1	0	-3.350797	2.964751	-0.392693
26	1	0	-1.810455	3.039087	1.071939
27	1	0	-1.322727	3.134350	-0.994996
28	15	0	-3.979488	-0.632002	0.961674
29	1	0	-4.886371	0.317230	1.482707
30	1	0	-4.903301	-1.394204	0.215557
31	1	0	-3.898551	-1.468576	2.095516

	1	2	3
	A	A	A

Frequencies --	-217.2535			20.1981			27.9448		
Red. masses --	6.8173			4.5277			2.3936		
Frc consts --	0.1896			0.0011			0.0011		
IR Inten --	842.2229			0.4299			1.0328		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 46	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02	0.00	0.01	-0.03	0.01	0.00
2 6	0.51	-0.17	0.02	0.01	-0.02	0.11	0.00	0.06	0.03
3 6	0.13	0.07	-0.01	-0.03	0.00	-0.04	0.03	0.03	0.04
4 6	0.15	0.13	0.08	0.02	0.02	0.04	0.01	0.04	0.03
5 1	0.26	0.03	0.18	0.05	-0.01	0.17	0.00	0.05	0.02
6 1	0.15	0.10	-0.08	-0.02	0.04	-0.11	0.04	0.01	0.04
7 1	0.17	0.18	0.08	0.07	0.07	0.03	0.02	0.03	0.03
8 1	0.23	-0.02	0.07	-0.04	-0.07	0.12	0.00	0.06	0.03
9 1	0.09	-0.01	-0.02	-0.09	-0.04	-0.04	0.03	0.05	0.04
10 7	-0.27	0.14	0.07	0.00	-0.05	0.14	0.01	0.05	0.02
11 1	-0.24	0.11	0.03	0.01	-0.02	0.21	0.00	0.05	0.01
12 1	-0.28	0.12	0.06	-0.04	-0.12	0.14	0.00	0.06	0.02
13 6	-0.11	0.05	0.02	0.03	-0.02	0.05	0.04	0.01	0.01
14 6	-0.08	0.00	-0.01	0.03	-0.10	-0.06	0.05	0.01	0.02
15 6	-0.07	0.00	0.00	0.05	0.10	0.07	0.07	-0.03	-0.01
16 6	-0.03	-0.04	-0.03	0.07	-0.06	-0.15	0.09	-0.03	0.00
17 1	-0.11	0.03	0.00	0.01	-0.19	-0.07	0.02	0.05	0.03
18 6	-0.03	-0.04	-0.03	0.08	0.13	-0.02	0.11	-0.08	-0.02
19 1	-0.09	0.03	0.02	0.05	0.16	0.15	0.07	-0.03	-0.01
20 6	-0.02	-0.05	-0.04	0.09	0.05	-0.13	0.12	-0.08	-0.01
21 1	-0.02	-0.06	-0.04	0.07	-0.13	-0.24	0.09	-0.03	0.01
22 1	-0.01	-0.06	-0.04	0.10	0.22	-0.01	0.14	-0.11	-0.03
23 1	0.00	-0.07	-0.05	0.12	0.08	-0.20	0.15	-0.11	-0.02
24 15	0.01	-0.01	-0.03	0.03	0.00	0.13	-0.11	0.01	-0.05
25 1	0.01	0.01	-0.02	0.05	0.05	0.12	-0.15	-0.04	0.04
26 1	-0.03	-0.03	0.00	0.00	-0.07	0.19	-0.03	0.06	-0.09
27 1	0.00	0.08	0.04	0.08	0.04	0.21	-0.21	0.01	-0.14
28 15	0.00	0.00	0.03	-0.10	-0.02	-0.16	-0.02	-0.04	-0.01
29 1	-0.04	-0.04	0.03	-0.12	-0.04	-0.17	-0.26	-0.06	-0.40
30 1	0.00	0.01	0.01	-0.06	0.03	-0.27	0.20	-0.47	0.15
31 1	-0.07	-0.03	0.02	-0.20	-0.09	-0.20	0.05	0.33	0.26

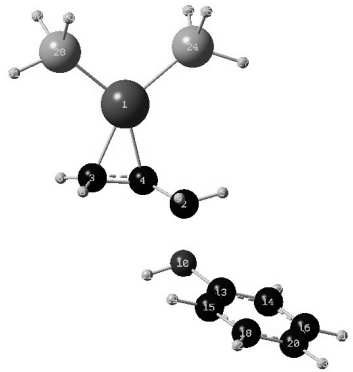
thermodynamics:

Sum of electronic and zero-point Energies= -1217.340180

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1217.321277

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1217.390823

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et thermochimie pour **II**.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	-2.062178	-0.029312	-0.113536
2	6	0	0.967751	0.077055	-0.411882
3	6	0	-0.881818	-1.562017	-0.969138
4	6	0	-0.237208	-0.314410	-1.192075
5	1	0	1.175735	1.149626	-0.406836
6	1	0	-1.410766	-2.052953	-1.783797
7	1	0	-0.332759	0.157861	-2.171973
8	1	0	-0.525095	-2.237201	-0.188345
9	1	0	0.963492	-0.294453	0.615439
10	7	0	2.245848	-0.564922	-1.046688
11	1	0	2.071011	-1.574574	-1.093700
12	1	0	2.292526	-0.255165	-2.022828
13	6	0	3.516607	-0.287114	-0.363671
14	6	0	4.257472	0.827193	-0.746229
15	6	0	3.916309	-1.120373	0.676995
16	6	0	5.440595	1.109167	-0.063609
17	1	0	3.930534	1.466067	-1.564420
18	6	0	5.101637	-0.826322	1.350268
19	1	0	3.324744	-1.988652	0.960504
20	6	0	5.860629	0.285579	0.981838
21	1	0	6.034417	1.970523	-0.354989
22	1	0	5.431882	-1.471184	2.159301
23	1	0	6.784737	0.507817	1.507485
24	15	0	-2.502988	2.230488	0.370599
25	1	0	-3.540453	2.863953	-0.352050
26	1	0	-2.930274	2.625313	1.660000
27	1	0	-1.544244	3.259236	0.203194
28	15	0	-3.941784	-1.134966	0.750293
29	1	0	-4.394923	-0.882249	2.066048
30	1	0	-5.186517	-0.960499	0.102513
31	1	0	-3.985049	-2.546056	0.825590

	1			2			3		
	A			A			A		
Frequencies --	24.5254			26.4998			33.2198		
Red. masses --	2.4582			1.2430			4.6107		
Frc consts --	0.0009			0.0005			0.0030		
IR Inten --	0.0957			0.2859			0.0928		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 46	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.02	-0.01	0.02
2 6	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.01	0.00	0.02	-0.09	0.12
3 6	0.00	-0.02	0.02	0.00	0.01	-0.03	-0.02	-0.05	0.08
4 6	0.00	-0.02	-0.01	0.00	0.01	-0.01	0.02	-0.07	0.10
5 1	-0.02	0.00	-0.03	0.01	-0.01	0.01	0.02	-0.09	0.14
6 1	0.00	-0.04	0.03	0.00	0.02	-0.03	0.00	-0.04	0.06
7 1	-0.01	-0.04	-0.02	0.01	0.02	0.00	0.05	-0.06	0.10
8 1	0.01	0.00	0.03	-0.01	-0.01	-0.04	-0.07	-0.05	0.10
9 1	0.01	0.00	-0.02	-0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.12	0.11
10 7	0.00	0.01	-0.02	0.00	-0.01	0.00	0.01	-0.07	0.09
11 1	0.01	0.01	-0.03	0.00	-0.01	0.00	0.05	-0.07	0.12
12 1	0.01	0.02	-0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.03	-0.09	0.08
13 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.01	0.03
14 6	-0.07	0.08	0.11	0.03	-0.03	-0.04	-0.06	0.05	0.02
15 6	0.05	-0.09	-0.10	-0.03	0.04	0.05	0.15	-0.02	-0.02
16 6	-0.08	0.07	0.13	0.03	-0.03	-0.04	-0.03	0.09	-0.05
17 1	-0.11	0.16	0.18	0.05	-0.07	-0.08	-0.15	0.05	0.06
18 6	0.04	-0.10	-0.08	-0.03	0.05	0.05	0.18	0.02	-0.09
19 1	0.10	-0.15	-0.19	-0.05	0.07	0.08	0.22	-0.07	-0.01
20 6	-0.02	-0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	0.09	0.08	-0.10
21 1	-0.13	0.14	0.22	0.05	-0.05	-0.08	-0.10	0.14	-0.05
22 1	0.08	-0.17	-0.15	-0.05	0.08	0.08	0.27	0.01	-0.14
23 1	-0.03	-0.02	0.05	0.00	0.02	0.00	0.11	0.12	-0.16
24 15	-0.01	0.01	-0.08	0.01	-0.01	0.03	0.05	0.00	0.02
25 1	-0.07	-0.04	-0.04	-0.08	-0.03	0.14	0.02	0.02	0.08
26 1	0.08	0.06	-0.07	0.13	-0.01	0.07	0.12	0.01	0.05

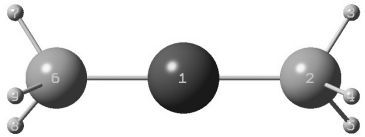
27	1	-0.04	0.02	-0.20	-0.03	0.01	-0.07	0.06	-0.02	-0.02
28	15	0.02	0.03	0.08	-0.01	0.00	-0.01	-0.15	0.07	-0.16
29	1	0.34	-0.20	0.23	0.36	-0.35	0.19	-0.16	-0.03	-0.14
30	1	-0.10	0.32	0.39	-0.13	0.42	0.35	-0.11	0.28	-0.17
31	1	-0.14	0.01	-0.22	-0.22	-0.01	-0.46	-0.30	0.07	-0.31

thermodynamics:
Sum of electronic and zero-point Energies= -1217.347583

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1217.328749

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1217.397877

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, thermochimie et énergie PCM pour **III**.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	0.000007	0.000428	-0.000187
2	15	0	2.273412	-0.000420	0.000222
3	1	0	3.006101	1.175614	-0.300091
4	1	0	3.004093	-0.329455	1.169795
5	1	0	3.003899	-0.849811	-0.868608
6	15	0	-2.273432	-0.000450	0.000287
7	1	0	-3.005356	1.173850	-0.308598
8	1	0	-3.003694	-0.855673	-0.863095
9	1	0	-3.005044	-0.321145	1.171553

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	41.7406	42.5360	50.4654
Red. masses --	5.3000	5.3247	1.0081
Frc consts --	0.0054	0.0057	0.0015
IR Inten --	1.6359	1.6305	0.0005

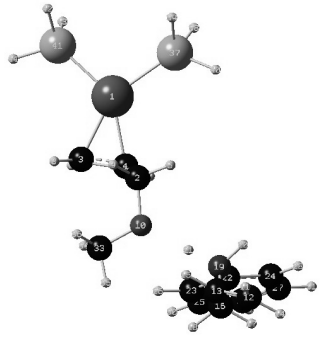
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	46	0.00	0.10	0.09	0.00	-0.09	0.10	0.00	0.00	0.00
2	15	0.00	-0.14	-0.14	0.00	0.14	-0.14	0.00	0.00	0.00
3	1	0.13	-0.24	-0.22	-0.21	0.24	-0.25	0.00	-0.10	-0.40
4	1	0.12	-0.26	-0.24	0.22	0.24	-0.25	0.00	0.39	0.11
5	1	-0.25	-0.24	-0.25	-0.01	0.24	-0.25	0.00	-0.30	0.28
6	15	0.00	-0.14	-0.14	0.00	0.14	-0.14	0.00	0.00	0.00
7	1	-0.13	-0.25	-0.26	0.21	0.24	-0.25	0.00	0.10	0.39
8	1	0.25	-0.26	-0.23	0.01	0.24	-0.24	0.00	0.29	-0.29
9	1	-0.12	-0.23	-0.24	-0.22	0.24	-0.25	0.00	-0.39	-0.11

thermodynamics:
Sum of electronic and zero-point Energies= -812.980793

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -812.972273

Sum of electronic and thermal Free Energies= -813.014577
Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -813.036098

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et thermochimie pour **IVa**.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	-2.917571	0.085764	0.060334
2	6	0	-0.224603	-1.328040	-0.307045
3	6	0	-1.771577	0.110303	-1.734330
4	6	0	-0.880503	-0.026164	-0.647058
5	1	0	-0.021883	-1.422664	0.764219
6	1	0	-1.888204	1.072487	-2.230959
7	1	0	-0.349366	0.861543	-0.297135
8	1	0	-2.032526	-0.754899	-2.344961
9	1	0	-0.836917	-2.184065	-0.617459
10	8	0	1.096128	-1.496501	-0.921383
11	1	0	4.731714	-4.595688	1.368728
12	6	0	4.934794	-3.551146	1.149392
13	6	0	4.176315	-2.862959	0.292192
14	1	0	5.795839	-3.107152	1.646378
15	1	0	3.331847	-3.341807	-0.202360
16	6	0	4.442420	-1.433804	-0.061389
17	1	0	5.340394	-1.047898	0.428210
18	1	0	4.541974	-1.276298	-1.139944
19	7	0	3.284641	-0.551065	0.376351
20	1	0	3.109022	-0.745491	1.367020
21	1	0	2.404191	-0.863859	-0.139486
22	6	0	3.515191	0.888457	0.194791
23	6	0	3.213899	1.472579	-1.032038
24	6	0	4.059341	1.622956	1.245103
25	6	0	3.466730	2.833438	-1.205806
26	1	0	2.778463	0.886371	-1.836756
27	6	0	4.305150	2.983008	1.059090
28	1	0	4.289065	1.150852	2.198695
29	6	0	4.011314	3.586303	-0.164693
30	1	0	3.231893	3.303919	-2.156202
31	1	0	4.724988	3.568301	1.871976
32	1	0	4.204069	4.645937	-0.305785
33	6	0	1.061857	-1.686718	-2.332235
34	1	0	0.648336	-0.810173	-2.843285
35	1	0	2.089491	-1.860055	-2.664427
36	1	0	0.457697	-2.568666	-2.579619
37	15	0	-3.064609	-0.046244	2.392197
38	1	0	-3.558049	1.070140	3.110408
39	1	0	-3.908890	-1.005208	3.003629
40	1	0	-1.954485	-0.278418	3.245537
41	15	0	-5.139824	0.331864	-0.648251
42	1	0	-6.148358	-0.562860	-0.215231
43	1	0	-5.845928	1.520646	-0.343893
44	1	0	-5.483069	0.295753	-2.021108

1	2	3

		A			A			A	
Frequencies --		3.3419			9.5048			15.8077	
Red. masses --		3.6525			3.9142			1.2045	
Frc consts --		0.0000			0.0002			0.0002	
IR Inten --		0.5362			0.0472			0.4961	
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	46	-0.03	0.00	-0.02	-0.04	-0.02	0.01	-0.01	-0.01	0.00
2	6	0.01	0.05	0.06	0.00	0.05	-0.01	0.00	0.02	0.00
3	6	-0.05	-0.10	-0.03	-0.02	0.05	0.02	-0.02	-0.01	-0.01
4	6	-0.03	0.01	-0.03	-0.03	0.04	0.02	-0.02	0.01	-0.01
5	1	0.03	0.13	0.06	0.00	0.03	-0.01	0.00	0.03	0.00
6	1	-0.08	-0.14	-0.10	-0.04	0.06	0.04	-0.03	-0.02	-0.02
7	1	-0.05	0.05	-0.10	-0.05	0.05	0.05	-0.02	0.02	-0.02
8	1	-0.03	-0.15	0.04	0.00	0.06	-0.01	-0.02	-0.02	0.00
9	1	0.02	0.01	0.13	0.02	0.04	-0.03	0.01	0.01	0.01
10	8	0.00	0.04	0.05	0.00	0.09	-0.01	0.00	0.03	0.00
11	1	0.08	-0.04	-0.16	-0.16	0.00	0.09	-0.02	0.00	-0.01
12	6	0.08	-0.04	-0.14	-0.12	-0.01	0.08	-0.01	-0.01	-0.01
13	6	0.04	-0.01	-0.09	-0.08	0.01	0.06	-0.01	0.00	-0.01
14	1	0.10	-0.05	-0.16	-0.11	-0.03	0.08	-0.01	-0.01	-0.01
15	1	0.03	0.00	-0.07	-0.09	0.03	0.05	-0.02	0.01	0.00
16	6	0.03	0.00	-0.06	-0.02	-0.01	0.04	0.00	0.00	0.00
17	1	0.05	-0.02	-0.08	-0.01	-0.04	0.04	0.00	-0.01	0.00
18	1	0.00	0.02	-0.06	-0.01	-0.03	0.03	0.00	0.00	0.00
19	7	0.05	-0.01	0.00	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.00
20	1	0.08	-0.04	0.00	0.00	0.07	0.01	0.01	0.01	0.00
21	1	0.03	0.00	0.02	0.01	0.07	0.01	0.00	0.02	0.00
22	6	0.04	-0.01	0.03	0.07	0.03	-0.01	0.02	0.01	0.01
23	6	0.01	0.02	0.05	0.06	0.03	-0.01	0.01	0.02	0.01
24	6	0.07	-0.04	0.03	0.15	0.02	-0.04	0.04	0.00	0.00
25	6	0.00	0.02	0.08	0.12	0.02	-0.04	0.02	0.01	0.01
26	1	-0.01	0.04	0.05	0.00	0.04	0.01	-0.01	0.02	0.02
27	6	0.07	-0.03	0.06	0.21	0.00	-0.07	0.05	0.00	0.00
28	1	0.10	-0.06	0.01	0.16	0.02	-0.05	0.05	-0.01	0.00
29	6	0.03	0.00	0.08	0.19	0.00	-0.07	0.04	0.00	0.01
30	1	-0.02	0.05	0.09	0.11	0.02	-0.03	0.01	0.02	0.02
31	1	0.09	-0.05	0.06	0.27	-0.01	-0.09	0.07	-0.01	0.00
32	1	0.03	0.00	0.10	0.24	-0.01	-0.08	0.05	0.00	0.01
33	6	-0.01	-0.04	0.06	0.01	0.12	-0.01	0.00	0.02	0.00
34	1	-0.03	-0.08	0.01	0.00	0.12	0.00	-0.01	0.01	0.00
35	1	-0.02	-0.04	0.05	0.01	0.14	-0.01	0.00	0.03	0.00
36	1	0.00	-0.07	0.11	0.02	0.11	-0.03	0.01	0.01	0.01
37	15	-0.01	0.17	0.00	-0.06	-0.08	0.00	0.01	0.01	0.00
38	1	-0.25	0.12	-0.09	-0.27	-0.19	0.02	0.30	0.14	0.00
39	1	0.18	0.04	0.06	0.10	-0.25	-0.05	-0.21	0.23	0.04
40	1	0.03	0.46	0.02	-0.04	0.09	0.02	-0.03	-0.25	-0.03
41	15	-0.04	-0.12	-0.01	-0.04	-0.06	0.00	-0.01	-0.03	0.00
42	1	0.06	-0.29	-0.12	0.05	-0.25	-0.20	-0.14	0.29	0.35
43	1	-0.19	-0.24	0.14	-0.17	-0.20	0.22	0.18	0.19	-0.41
44	1	-0.03	0.01	-0.01	-0.01	0.17	-0.02	-0.06	-0.47	0.02

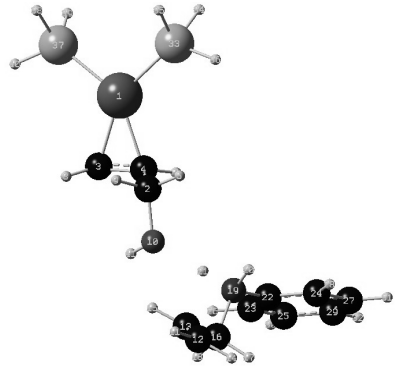
thermodynamics:

Sum of electronic and zero-point Energies= -1449.582394

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1449.555433

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1449.648294

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et thermochimie pour **IVb**.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	3.072761	-0.112297	-0.042930
2	6	0	0.242325	1.061885	-0.101547
3	6	0	1.887652	0.146731	-1.794127
4	6	0	1.024041	-0.064898	-0.692659
5	1	0	-0.040441	0.881534	0.939264
6	1	0	2.081524	-0.656605	-2.502837
7	1	0	0.586291	-1.055248	-0.554361
8	1	0	2.040273	1.152746	-2.189036
9	1	0	0.788305	2.009583	-0.158531
10	8	0	-1.040719	1.255596	-0.801234
11	1	0	-4.344446	5.002338	0.940413
12	6	0	-4.693167	3.994628	0.732214
13	6	0	-3.972211	3.151642	-0.011672
14	1	0	-5.663917	3.720043	1.141791
15	1	0	-3.012232	3.460596	-0.423766
16	6	0	-4.434737	1.769303	-0.348523
17	1	0	-5.431096	1.557841	0.048318
18	1	0	-4.442053	1.578811	-1.426326
19	7	0	-3.493911	0.732329	0.245004
20	1	0	-3.390081	0.946290	1.241637
21	1	0	-2.528263	0.869288	-0.179276
22	6	0	-3.940651	-0.658367	0.087162
23	6	0	-3.690729	-1.315512	-1.114197
24	6	0	-4.629067	-1.270795	1.130592
25	6	0	-4.146583	-2.624432	-1.269040
26	1	0	-3.144063	-0.825746	-1.915839
27	6	0	-5.076919	-2.581255	0.964257
28	1	0	-4.815981	-0.742937	2.064115
29	6	0	-4.837858	-3.255546	-0.233709
30	1	0	-3.955605	-3.151014	-2.199609
31	1	0	-5.611094	-3.072030	1.772576
32	1	0	-5.188302	-4.275896	-0.359880
33	15	0	3.243336	-0.488728	2.260858
34	1	0	3.806800	-1.706551	2.712746
35	1	0	4.035633	0.358388	3.073679
36	1	0	2.126333	-0.517142	3.134711
37	15	0	5.294114	0.024182	-0.781868
38	1	0	6.235828	0.858872	-0.132748
39	1	0	6.095150	-1.142950	-0.785416
40	1	0	5.608357	0.433322	-2.099820
41	1	0	-0.855116	1.158934	-1.749531

	1	2	3
	A	A	A

Frequencies --		7.0892			9.1491			19.7524	
Red. masses --		4.8581			5.3782			4.2531	
Frc consts --		0.0001			0.0003			0.0010	
IR Inten --		0.2788			0.0413			0.0244	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	46	-0.04	-0.01	0.01	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	0.01	-0.01
2	6	0.01	0.09	-0.07	0.00	0.06	0.03	-0.01	-0.04	-0.09
3	6	-0.03	-0.10	-0.01	-0.01	0.12	-0.01	0.07	0.03	-0.05
4	6	-0.04	0.02	0.01	-0.02	0.08	-0.03	0.03	-0.01	-0.09
5	1	0.01	0.18	-0.05	-0.02	0.01	0.02	-0.03	-0.07	-0.10
6	1	-0.07	-0.15	0.05	-0.02	0.16	-0.05	0.11	0.05	-0.06
7	1	-0.08	0.04	0.08	-0.05	0.08	-0.09	0.04	-0.02	-0.13
8	1	0.01	-0.13	-0.08	0.02	0.14	0.05	0.06	0.04	-0.02
9	1	0.04	0.07	-0.15	0.02	0.05	0.09	-0.03	-0.03	-0.06
10	8	0.00	0.08	-0.07	0.01	0.13	0.03	0.00	-0.06	-0.11
11	1	-0.01	-0.03	0.13	-0.20	0.04	-0.13	0.11	0.01	-0.01
12	6	0.00	-0.03	0.12	-0.15	0.02	-0.11	0.09	0.01	0.01
13	6	-0.01	0.01	0.07	-0.11	0.04	-0.08	0.04	0.00	-0.02
14	1	0.03	-0.06	0.16	-0.14	-0.01	-0.11	0.10	0.02	0.06
15	1	-0.04	0.04	0.04	-0.12	0.07	-0.08	0.02	-0.01	-0.07
16	6	0.00	0.00	0.06	-0.04	0.00	-0.04	0.01	0.00	0.01
17	1	0.02	-0.03	0.09	-0.03	-0.03	-0.05	0.02	0.01	0.06
18	1	-0.04	0.03	0.05	-0.02	-0.03	-0.04	-0.05	0.00	0.01
19	7	0.05	0.01	-0.01	0.00	0.07	0.00	0.02	-0.01	-0.03
20	1	0.08	-0.01	-0.01	-0.02	0.10	-0.01	0.08	0.00	-0.04
21	1	0.03	0.04	-0.04	0.00	0.10	0.00	0.01	-0.02	-0.08
22	6	0.07	0.00	-0.03	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00
23	6	0.00	0.06	-0.07	0.13	0.02	0.05	-0.17	0.03	-0.05
24	6	0.17	-0.06	0.01	0.09	0.03	0.03	0.15	-0.03	0.09
25	6	0.02	0.05	-0.08	0.20	-0.01	0.08	-0.19	0.03	-0.01
26	1	-0.08	0.10	-0.10	0.12	0.02	0.05	-0.29	0.05	-0.12
27	6	0.20	-0.06	-0.01	0.16	0.01	0.06	0.14	-0.03	0.12
28	1	0.23	-0.10	0.04	0.04	0.05	0.01	0.29	-0.05	0.12
29	6	0.13	-0.01	-0.05	0.21	-0.01	0.08	-0.03	0.00	0.07
30	1	-0.04	0.09	-0.12	0.24	-0.03	0.10	-0.32	0.05	-0.05
31	1	0.28	-0.11	0.02	0.17	0.00	0.06	0.25	-0.05	0.19
32	1	0.15	-0.02	-0.06	0.27	-0.04	0.11	-0.05	0.00	0.10
33	15	-0.05	0.16	0.04	-0.07	-0.17	-0.03	-0.10	-0.08	-0.01
34	1	-0.13	0.15	0.13	-0.14	-0.24	-0.11	-0.18	-0.12	-0.04
35	1	0.00	0.17	-0.03	-0.03	-0.28	0.03	-0.09	-0.15	0.06
36	1	-0.05	0.29	0.05	-0.08	-0.17	-0.04	-0.13	-0.06	-0.06
37	15	-0.04	-0.15	-0.01	-0.02	-0.02	0.02	0.03	0.09	0.10
38	1	0.03	-0.23	-0.01	-0.02	-0.06	0.07	-0.03	0.10	0.17
39	1	-0.12	-0.21	-0.04	-0.04	-0.03	-0.01	0.07	0.11	0.11
40	1	-0.03	-0.16	-0.01	0.00	0.03	0.05	0.09	0.14	0.13
41	1	-0.01	0.03	-0.06	0.01	0.19	0.03	0.01	-0.08	-0.10

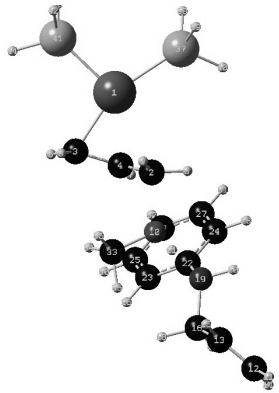
thermodynamics:

Sum of electronic and zero-point Energies= -1410.323165

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1410.297703

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1410.386132

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et thermochimie pour **IVa _TS_Ia**.



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	-2.656207	-0.196414	0.024369
2	6	0	-0.109373	-1.274985	0.332927
3	6	0	-1.447962	-0.592677	-1.660902
4	6	0	-0.563000	-0.286695	-0.590528
5	1	0	0.247823	-0.951346	1.305865
6	1	0	-1.570947	0.127283	-2.467382
7	1	0	-0.119838	0.705714	-0.523926
8	1	0	-1.618703	-1.631281	-1.947047
9	1	0	-0.584869	-2.252382	0.329399
10	8	0	1.538275	-1.959805	-0.134148
11	1	0	6.714181	-2.902791	1.609782
12	6	0	6.396425	-1.962626	1.167031
13	6	0	5.245204	-1.860666	0.498950
14	1	0	7.069969	-1.115247	1.283034
15	1	0	4.599604	-2.734539	0.399567
16	6	0	4.769570	-0.596060	-0.151709
17	1	0	5.508077	0.207045	-0.028017
18	1	0	4.631778	-0.753254	-1.227826
19	7	0	3.460854	-0.183309	0.424267
20	1	0	3.541636	-0.241342	1.439204
21	1	0	2.275727	-1.256010	0.057059
22	6	0	2.979476	1.119258	0.069656
23	6	0	2.989804	1.558752	-1.258859
24	6	0	2.434131	1.942175	1.062285
25	6	0	2.461490	2.809324	-1.582099
26	1	0	3.412608	0.938839	-2.044549
27	6	0	1.901656	3.187193	0.729864
28	1	0	2.441924	1.617311	2.102021
29	6	0	1.912519	3.627439	-0.594353
30	1	0	2.485852	3.144722	-2.615743
31	1	0	1.493957	3.820728	1.513442
32	1	0	1.510179	4.603185	-0.851523
33	6	0	1.615777	-2.413987	-1.489148
34	1	0	1.306519	-1.629384	-2.188097
35	1	0	2.644050	-2.721111	-1.699786
36	1	0	0.959557	-3.281525	-1.587804
37	15	0	-3.146538	0.217921	2.298277
38	1	0	-4.111419	1.194406	2.633163
39	1	0	-3.678567	-0.832951	3.079299
40	1	0	-2.158248	0.635425	3.219837
41	15	0	-4.764153	-0.193724	-0.978051
42	1	0	-5.665698	-1.238289	-0.673712
43	1	0	-5.646575	0.886299	-0.752233

44	1	0	-4.889148	-0.244474	-2.383785				

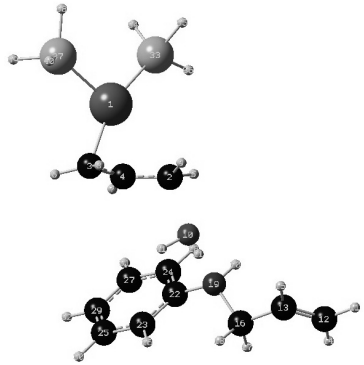
	1			2			3		
	A			A			A		
Frequencies --	-251.9504			9.8915			18.6480		
Red. masses --	7.4445			4.9179			5.4840		
Frc consts --	0.2784			0.0003			0.0011		
IR Inten --	914.0954			0.2450			0.3176		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 46	0.00	0.01	-0.01	0.02	0.02	-0.02	-0.04	-0.03	-0.01
2 6	0.49	-0.27	-0.12	0.01	0.00	0.04	-0.02	0.06	0.02
3 6	0.09	-0.04	0.07	0.01	-0.10	0.00	-0.05	-0.08	0.00
4 6	0.02	-0.08	0.12	0.02	-0.05	-0.02	-0.05	0.00	-0.03
5 1	0.10	-0.24	0.03	0.01	0.05	0.02	-0.01	0.12	0.00
6 1	0.09	0.01	0.11	0.02	-0.14	-0.04	-0.08	-0.12	-0.04
7 1	0.02	-0.08	0.15	0.03	-0.05	-0.07	-0.07	0.01	-0.08
8 1	0.08	-0.02	0.00	0.00	-0.11	0.06	-0.02	-0.10	0.05
9 1	0.23	-0.15	-0.05	0.00	0.00	0.09	0.00	0.05	0.07
10 8	-0.21	0.29	0.01	0.00	-0.04	0.07	-0.01	0.05	0.03
11 1	0.01	0.01	-0.02	0.16	0.07	-0.18	-0.04	-0.12	-0.12
12 6	-0.01	0.01	0.00	0.11	0.05	-0.17	-0.02	-0.10	-0.10
13 6	-0.01	-0.01	0.00	0.06	0.02	-0.10	-0.03	-0.04	-0.07
14 1	-0.03	0.02	0.01	0.09	0.07	-0.21	0.02	-0.13	-0.09
15 1	0.02	-0.04	-0.01	0.08	0.00	-0.05	-0.06	-0.02	-0.07
16 6	-0.05	-0.02	0.01	-0.01	0.00	-0.08	0.00	-0.01	-0.03
17 1	-0.11	0.02	0.07	-0.02	0.02	-0.13	0.03	-0.04	-0.02
18 1	0.00	0.01	0.00	-0.07	-0.01	-0.07	-0.02	0.02	-0.03
19 7	-0.11	-0.07	-0.03	0.02	-0.03	0.00	0.03	0.02	0.00
20 1	-0.10	-0.06	-0.03	0.07	-0.04	-0.01	0.04	0.00	-0.01
21 1	-0.03	0.28	0.07	0.01	-0.04	0.04	0.00	0.05	0.01
22 6	-0.04	0.00	-0.01	-0.04	-0.04	0.04	0.07	0.05	0.03
23 6	-0.02	-0.01	-0.01	-0.04	0.02	0.06	0.03	0.05	0.03
24 6	0.00	-0.01	0.00	-0.08	-0.10	0.07	0.17	0.08	0.06
25 6	0.00	0.00	0.00	-0.10	0.01	0.10	0.08	0.08	0.06
26 1	-0.04	-0.02	-0.01	0.00	0.07	0.04	-0.05	0.02	0.00
27 6	0.02	0.00	0.01	-0.14	-0.11	0.11	0.23	0.11	0.09
28 1	-0.02	-0.02	0.00	-0.08	-0.14	0.05	0.21	0.08	0.06
29 6	0.02	0.00	0.01	-0.15	-0.06	0.13	0.19	0.11	0.09
30 1	0.00	0.01	0.00	-0.10	0.05	0.12	0.05	0.08	0.06
31 1	0.02	0.00	0.01	-0.17	-0.16	0.13	0.31	0.13	0.11
32 1	0.01	0.00	0.01	-0.19	-0.07	0.17	0.23	0.14	0.11
33 6	-0.09	0.06	0.04	0.00	-0.11	0.09	-0.01	0.02	0.04
34 1	-0.02	-0.02	-0.06	0.01	-0.13	0.05	-0.02	0.01	0.02
35 1	-0.05	0.05	0.28	-0.01	-0.13	0.11	-0.01	0.03	0.03
36 1	-0.07	0.04	0.13	-0.02	-0.10	0.13	-0.01	0.02	0.06
37 15	0.03	0.01	-0.02	0.03	0.18	-0.05	-0.04	0.11	-0.04
38 1	0.02	0.00	0.00	0.09	0.26	-0.12	-0.04	0.12	-0.10
39 1	-0.02	0.00	-0.05	-0.05	0.26	0.01	-0.03	0.15	0.03
40 1	-0.04	-0.03	0.08	0.05	0.17	-0.06	-0.04	0.17	-0.07
41 15	-0.02	-0.02	0.01	0.02	-0.02	-0.02	-0.06	-0.18	0.01
42 1	-0.10	0.02	-0.06	0.02	0.00	0.05	-0.02	-0.18	0.11
43 1	-0.03	-0.01	-0.03	0.02	-0.01	-0.07	-0.09	-0.19	-0.07
44 1	-0.03	0.00	0.00	0.01	-0.10	-0.01	-0.07	-0.30	0.02

thermodynamics:
Sum of electronic and zero-point Energies= -1449.567205

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1449.540472

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1449.630391

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et thermochimie pour **IVb_TS_Ib**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	-2.794128	-0.073953	-0.042674
2	6	0	-0.225975	-1.090582	-0.410728
3	6	0	-1.638096	0.497017	-1.718912
4	6	0	-0.727685	0.222619	-0.660259
5	1	0	0.176560	-1.314785	0.572352
6	1	0	-1.784986	1.527761	-2.034459
7	1	0	-0.288926	1.046130	-0.099136
8	1	0	-1.802592	-0.246889	-2.499945
9	1	0	-0.695264	-1.933155	-0.910015
10	8	0	1.382973	-1.344331	-1.272397
11	1	0	5.483959	-4.553890	0.392142
12	6	0	5.543219	-3.470130	0.337310
13	6	0	4.647287	-2.756758	-0.349062
14	1	0	6.378046	-2.999723	0.854274
15	1	0	3.830297	-3.261436	-0.866125
16	6	0	4.698955	-1.263638	-0.476700
17	1	0	5.599787	-0.858708	0.001668
18	1	0	4.724900	-0.975526	-1.533626
19	7	0	3.482695	-0.652445	0.133081
20	1	0	3.369326	-1.062561	1.060171
21	1	0	2.221557	-1.053554	-0.688850
22	6	0	3.477175	0.780360	0.253545
23	6	0	3.770422	1.590997	-0.848094
24	6	0	3.117126	1.369861	1.469566
25	6	0	3.707212	2.979359	-0.724692
26	1	0	4.059419	1.151251	-1.799226
27	6	0	3.048473	2.758286	1.582509
28	1	0	2.905478	0.745135	2.336413
29	6	0	3.344081	3.569107	0.486423
30	1	0	3.947803	3.601053	-1.583097
31	1	0	2.777936	3.204601	2.535884
32	1	0	3.301877	4.650716	0.577754
33	15	0	-3.231486	-0.918272	2.116089
34	1	0	-4.061234	-0.164328	2.975964
35	1	0	-3.919967	-2.146848	2.231648
36	1	0	-2.216439	-1.197885	3.060360
37	15	0	-4.917385	0.413858	-0.883140
38	1	0	-6.109004	-0.010984	-0.253322
39	1	0	-5.257471	1.777132	-1.022914
40	1	0	-5.242841	0.000108	-2.193363
41	1	0	1.348943	-0.752782	-2.043610

1 2 3

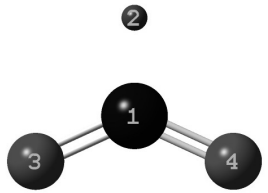
			A			A			A		
Frequencies --			-277.7423			8.6791			11.5339		
Red. masses --			7.6111			5.7989			4.8569		
Frc consts --			0.3459			0.0003			0.0004		
IR Inten --			1255.9385			0.1985			0.0216		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	46	0.00	0.02	0.00	-0.05	-0.03	0.00	-0.02	0.00	-0.02	
2	6	0.49	-0.15	-0.22	-0.01	0.08	-0.01	0.01	0.06	0.03	
3	6	0.10	-0.07	0.03	-0.06	0.07	0.03	-0.07	-0.11	-0.09	
4	6	0.03	-0.13	0.07	-0.05	0.07	0.03	-0.04	0.02	-0.08	
5	1	0.09	-0.20	-0.06	0.00	0.06	-0.02	0.03	0.16	0.05	
6	1	0.10	-0.05	0.08	-0.09	0.07	0.06	-0.11	-0.15	-0.18	
7	1	0.03	-0.13	0.07	-0.09	0.07	0.05	-0.06	0.08	-0.16	
8	1	0.08	-0.03	0.00	-0.02	0.08	0.00	-0.06	-0.19	-0.02	
9	1	0.21	-0.10	-0.06	0.03	0.08	-0.04	0.02	-0.01	0.12	
10	8	-0.20	0.21	0.24	0.00	0.17	-0.02	0.00	0.03	0.02	
11	1	0.03	0.01	-0.01	-0.23	-0.07	0.06	0.02	-0.02	-0.15	
12	6	-0.01	0.01	0.00	-0.16	-0.07	0.06	0.02	-0.02	-0.12	
13	6	-0.02	-0.01	-0.01	-0.10	-0.02	0.04	0.01	0.00	-0.08	
14	1	-0.03	0.03	0.02	-0.14	-0.12	0.07	0.04	-0.04	-0.13	
15	1	0.01	-0.05	-0.03	-0.13	0.03	0.03	-0.01	0.02	-0.07	
16	6	-0.07	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02	0.03	0.01	0.00	-0.05	
17	1	-0.14	0.04	0.08	0.00	-0.07	0.04	0.02	-0.01	-0.06	
18	1	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.03	0.03	-0.01	0.03	-0.04	
19	7	-0.15	-0.03	-0.09	0.02	0.05	0.01	0.03	-0.01	-0.01	
20	1	-0.16	-0.02	-0.08	-0.02	0.07	0.02	0.04	-0.03	-0.02	
21	1	0.09	0.19	0.29	0.00	0.12	0.00	0.01	0.02	0.01	
22	6	-0.05	0.01	-0.03	0.10	0.05	0.00	0.04	-0.01	0.03	
23	6	-0.02	0.00	-0.02	0.16	0.03	-0.01	0.03	0.02	0.06	
24	6	-0.01	-0.02	-0.01	0.11	0.09	-0.02	0.05	-0.04	0.05	
25	6	0.01	0.00	0.00	0.23	0.03	-0.03	0.04	0.02	0.10	
26	1	-0.05	0.01	-0.03	0.15	0.00	0.00	0.03	0.05	0.04	
27	6	0.02	-0.01	0.01	0.19	0.09	-0.03	0.05	-0.05	0.09	
28	1	-0.04	-0.02	-0.02	0.06	0.11	-0.01	0.05	-0.07	0.04	
29	6	0.01	-0.01	0.01	0.25	0.06	-0.04	0.05	-0.02	0.12	
30	1	0.01	0.01	0.00	0.28	0.01	-0.03	0.04	0.04	0.11	
31	1	0.02	-0.02	0.01	0.20	0.12	-0.04	0.06	-0.07	0.11	
32	1	0.02	-0.01	0.02	0.31	0.07	-0.05	0.06	-0.02	0.15	
33	15	0.03	0.01	-0.01	-0.04	-0.11	-0.02	0.04	0.20	0.07	
34	1	0.01	-0.02	0.00	-0.05	-0.14	0.00	0.12	0.33	0.04	
35	1	-0.01	0.02	-0.04	-0.02	-0.12	-0.06	-0.03	0.25	0.22	
36	1	-0.05	-0.05	0.06	-0.04	-0.12	-0.03	0.07	0.23	0.05	
37	15	-0.02	-0.02	0.00	-0.06	-0.09	0.00	-0.05	-0.17	-0.04	
38	1	-0.08	0.04	-0.06	-0.05	-0.16	-0.02	-0.02	-0.27	-0.05	
39	1	0.00	-0.01	0.00	-0.11	-0.10	0.04	-0.17	-0.19	-0.02	
40	1	-0.06	0.04	-0.02	-0.03	-0.07	-0.01	-0.01	-0.18	-0.04	
41	1	-0.22	0.11	0.15	0.00	0.23	0.03	0.00	0.02	0.02	

thermodynamics:

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1410.307039
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1410.281961
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1410.368621

Calculs sur l'hydrogénolyse

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et énergie PCM pour le **formiate**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.316710	0.000000
2	1	0	-0.000536	1.454519	0.000000
3	8	0	-1.140229	-0.209993	0.000000
4	8	0	1.140296	-0.209355	0.000000

		1			2			3		
		A'			A			A'		
Frequencies --		740.3683			1042.6440			1363.0424		
Red. masses --		11.5779			1.8543			11.6454		
Frc consts --		3.7392			1.1877			12.7474		
IR Inten --		24.1653			2.0176			139.8757		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.62	0.00
2	1	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	-0.96	0.01	0.43	0.00
3	8	0.46	-0.21	0.00	0.00	0.00	-0.07	-0.39	-0.25	0.00
4	8	-0.46	-0.21	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.39	-0.25	0.00

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -189.239213

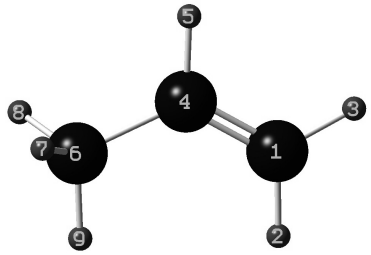
Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et énergie PCM pour **CO_2**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000551	0.000000
2	8	0	1.150237	0.227126	0.000000
3	8	0	-1.150237	-0.227539	0.000000

		1			2			3		
		A'			A'			A'		
Frequencies --		670.5208			1351.5984			2393.8933		
Red. masses --		12.8774			15.9949			12.8774		
Frc consts --		3.4112			17.2158			43.4797		
IR Inten --		31.5855			0.0004			646.5080		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-0.17	0.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.87	0.17	0.00
2	8	0.06	-0.33	0.00	0.69	0.14	0.00	-0.33	-0.06	0.00
3	8	0.06	-0.32	0.00	-0.69	-0.14	0.00	-0.32	-0.06	0.00

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -188.515703

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et énergie PCM pour le **propène**



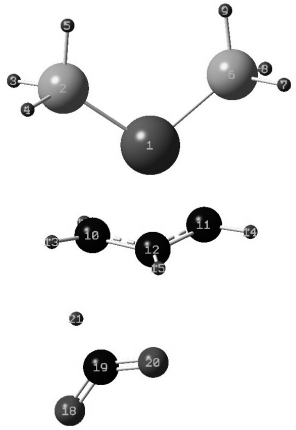
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.283780	0.220154	-0.000011
2	1	0	1.308088	1.309124	0.000117
3	1	0	2.243992	-0.290133	-0.000106
4	6	0	0.130927	-0.455023	0.000016
5	1	0	0.162602	-1.546349	0.000024
6	6	0	-1.233813	0.163427	-0.000006
7	1	0	-1.809951	-0.150856	-0.880832
8	1	0	-1.809812	-0.150781	0.880912
9	1	0	-1.180285	1.257647	-0.000111

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	203.9297	421.7777	587.9188
Red. masses --	1.1608	1.9599	1.1957
Frc consts --	0.0284	0.2054	0.2435
IR Inten --	0.6848	0.8767	15.8167

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.07	-0.15	0.06	0.00	0.00	0.00	0.03
2	1	0.00	0.00	0.23	-0.55	0.07	0.00	0.00	0.00	-0.43
3	1	0.00	0.00	0.05	0.03	0.41	0.00	0.00	0.00	0.65
4	6	0.00	0.00	-0.10	0.01	-0.19	0.00	0.00	0.00	-0.13
5	1	0.00	0.00	-0.24	0.04	-0.19	0.00	0.00	0.00	0.36
6	6	0.00	0.00	0.01	0.14	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01
7	1	-0.26	-0.39	0.33	0.03	0.27	-0.01	-0.25	0.15	0.12
8	1	0.26	0.39	0.33	0.03	0.27	0.01	0.25	-0.15	0.12
9	1	0.00	0.00	-0.47	0.50	0.04	0.00	0.00	0.00	0.23

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -117.863897

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et énergie PCM pour **I_TS_II$_{propène}$**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	0.884549	-0.016099	-0.002832
2	15	0	1.832403	2.125336	0.103974
3	1	0	1.628264	2.994754	-0.991145
4	1	0	1.427725	3.017923	1.122366
5	1	0	3.226018	2.330574	0.234802
6	15	0	2.669115	-1.511302	-0.133516
7	1	0	2.816220	-2.451821	0.910278
8	1	0	2.719004	-2.424612	-1.210893
9	1	0	4.021084	-1.096745	-0.189005
10	6	0	-1.307302	0.796462	-0.246974
11	6	0	-0.664000	-1.538031	-0.099837
12	6	0	-1.273892	-0.412181	0.488341
13	1	0	-1.503578	1.744352	0.242110
14	1	0	-0.554257	-2.446360	0.487014
15	1	0	-1.466288	-0.392014	1.554864
16	1	0	-1.253622	0.797390	-1.333425
17	1	0	-0.752480	-1.687197	-1.176624
18	8	0	-5.210704	0.491392	-0.442743
19	6	0	-4.101045	0.078392	-0.097324
20	8	0	-3.693408	-0.883747	0.586761
21	1	0	-3.209754	0.734756	-0.494299

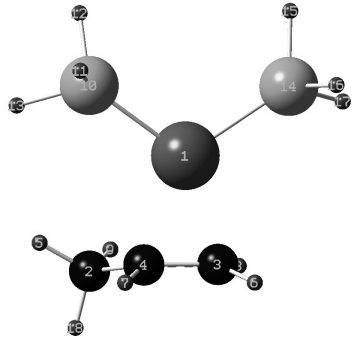
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-260.9561	38.8915	48.3300
Red. masses --	7.6866	6.6314	1.0242
Frc consts --	0.3084	0.0059	0.0014
IR Inten --	448.4362	1.4827	0.5518

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	46	-0.04	0.01	-0.01	0.01	-0.03	-0.04	0.00	0.00	0.00
2	15	0.01	-0.01	-0.01	-0.12	0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.01
3	1	-0.05	0.00	0.02	-0.09	-0.02	-0.03	0.20	-0.10	-0.12
4	1	-0.06	-0.12	0.04	-0.25	0.01	-0.04	-0.17	0.10	-0.16
5	1	0.00	0.03	0.00	-0.14	0.11	0.11	-0.03	0.00	0.22
6	15	-0.02	0.01	0.03	0.11	0.06	0.18	0.01	0.01	0.00
7	1	0.02	-0.05	-0.03	0.14	0.23	0.32	-0.28	-0.36	-0.29
8	1	-0.09	0.10	-0.04	0.21	-0.10	0.32	0.26	0.37	-0.30
9	1	-0.04	0.06	0.00	0.08	0.15	0.16	0.03	0.00	0.48
10	6	0.54	-0.02	0.12	0.01	-0.08	-0.10	0.00	-0.01	-0.02
11	6	0.00	-0.03	-0.01	0.04	-0.08	-0.16	0.00	-0.01	0.01

12	6	-0.20	-0.11	0.01	0.00	-0.11	-0.15	0.00	0.00	0.00
13	1	0.22	-0.07	0.09	0.00	-0.10	-0.06	0.00	0.00	-0.03
14	1	0.01	-0.07	-0.06	0.04	-0.10	-0.20	0.00	0.00	0.02
15	1	-0.19	-0.13	0.01	-0.03	-0.16	-0.15	0.00	0.01	0.00
16	1	0.15	-0.05	0.10	0.01	-0.04	-0.10	0.00	-0.02	-0.02
17	1	0.02	0.02	-0.02	0.11	-0.04	-0.18	0.00	-0.02	0.01
18	8	-0.18	-0.18	0.11	-0.02	0.27	0.29	0.00	0.01	0.01
19	6	0.02	0.13	-0.11	-0.02	0.08	0.05	0.00	0.00	0.00
20	8	0.20	0.14	-0.08	-0.03	-0.03	-0.09	0.00	0.01	0.01
21	1	-0.37	0.20	-0.27	0.00	-0.02	-0.06	0.00	-0.01	-0.01

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1119.382771

Géométrie optimisée, les trois plus basses fréquences, et énergie PCM pour **II**$_{propène}$



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	46	0	-0.109218	-0.067850	-0.087161
2	6	0	2.897416	-0.370094	0.712217
3	6	0	1.114620	-1.841454	-0.378433
4	6	0	1.959005	-0.726867	-0.416374
5	1	0	3.052530	0.712066	0.793277
6	1	0	0.785600	-2.317132	-1.301237
7	1	0	2.247905	-0.345080	-1.397471
8	1	0	1.073986	-2.471067	0.510710
9	1	0	2.519131	-0.728611	1.676218
10	15	0	-0.071218	2.251096	-0.041032
11	1	0	-0.425547	2.965802	-1.215117
12	1	0	-0.886735	3.024847	0.827868
13	1	0	1.110393	3.000007	0.209285
14	15	0	-2.279231	-0.844698	0.236671
15	1	0	-3.308496	-0.128064	0.906022
16	1	0	-3.068478	-1.159523	-0.900277
17	1	0	-2.531383	-2.069497	0.909046
18	1	0	3.885613	-0.828134	0.552023

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	35.9954	51.7809	63.2533
Red. masses --	1.0909	1.1316	2.8774
Frc consts --	0.0008	0.0018	0.0068
IR Inten --	0.2579	0.3572	0.3920
Atom AN	X Y Z	X Y Z	X Y Z

1	46	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	-0.04
2	6	-0.01	-0.03	0.00	0.01	0.00	-0.01	-0.10	-0.16	0.20
3	6	-0.03	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	0.04	-0.02	0.02	-0.15
4	6	-0.01	-0.01	0.00	0.00	-0.03	0.01	0.02	0.00	0.05
5	1	0.01	-0.04	0.01	0.02	0.00	-0.04	-0.09	-0.17	0.35
6	1	-0.03	0.01	-0.02	-0.01	-0.04	0.05	0.04	0.15	-0.23
7	1	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.05	-0.01	0.13	0.10	0.13
8	1	-0.03	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	0.06	-0.10	-0.09	-0.23
9	1	-0.01	-0.04	0.00	0.02	0.02	0.00	-0.21	-0.27	0.11
10	15	0.01	0.01	0.01	-0.03	0.00	0.01	-0.04	0.02	-0.04
11	1	-0.02	0.02	0.02	-0.62	0.04	0.21	-0.22	-0.01	0.00
12	1	0.02	0.00	0.03	0.31	-0.10	0.42	0.03	-0.01	0.05
13	1	0.01	0.02	-0.01	0.03	0.07	-0.50	-0.05	0.08	-0.19
14	15	0.01	-0.03	0.00	0.00	0.03	-0.02	0.05	-0.03	0.11
15	1	-0.19	0.12	-0.47	-0.01	0.03	-0.04	0.13	-0.09	0.30
16	1	0.23	-0.61	0.01	0.02	0.04	-0.04	-0.11	0.02	0.20
17	1	0.07	0.23	0.48	-0.03	0.03	-0.03	0.17	-0.08	0.07
18	1	-0.01	-0.05	-0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.08	-0.15	0.25

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -930.913777

I.3. Chapitre IV

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie pour **I**

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	2.533631	4.935603	-0.454062
2	1	0	-2.533465	4.935742	-0.453176
3	6	0	-0.000025	3.973414	-0.979251
4	6	0	2.473039	3.852947	-0.365609
5	6	0	-2.472914	3.853075	-0.364822
6	1	0	4.564464	3.616964	0.096908
7	6	0	1.246911	3.225300	-0.577026
8	6	0	-1.246882	3.225370	-0.576655
9	1	0	-4.564209	3.617190	0.098321
10	6	0	3.614340	3.113944	-0.058351
11	6	0	-3.614169	3.114119	-0.057290
12	6	0	1.184181	1.835425	-0.448304
13	6	0	-1.184193	1.835490	-0.448032
14	6	0	3.531982	1.729827	0.055812
15	8	0	-0.000053	1.174434	-0.658193
16	6	0	-3.531884	1.729976	0.056662

17	6	0	2.312415	1.068386	-0.125870
18	1	0	4.414835	1.147840	0.305795
19	6	0	-2.312413	1.068489	-0.125439
20	1	0	-4.414703	1.148009	0.306806
21	6	0	3.319905	-1.474975	-1.140922
22	6	0	-3.319743	-1.474362	-1.141618
23	15	0	2.194442	-0.755035	0.083508
24	15	0	-2.194439	-0.754993	0.083324
25	6	0	4.352033	-2.061623	-0.503053
26	1	0	5.136866	-2.619378	-1.008559
27	6	0	-4.351908	-2.061400	-0.504181
28	1	0	-5.136696	-2.618871	-1.010068
29	6	0	3.297651	-1.200952	1.445405
30	6	0	4.336473	-1.910928	0.960436
31	6	0	-3.297776	-1.201687	1.444856
32	6	0	-4.336463	-1.911529	0.959397
33	1	0	5.103976	-2.360980	1.585897
34	1	0	-5.103933	-2.362048	1.584564
35	1	0	0.000072	4.977609	-0.538838
36	1	0	-0.000185	4.118237	-2.071798
37	1	0	3.074360	-0.995182	2.484143
38	1	0	3.121341	-1.492772	-2.204510
39	1	0	-3.074574	-0.996532	2.483737
40	1	0	-3.121129	-1.491451	-2.205208
41	28	0	-0.000016	-1.197417	0.163168
42	35	0	-0.000208	-0.402821	2.375188
43	35	0	0.000117	-2.132813	-1.970687

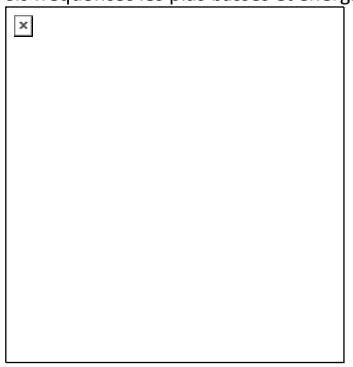
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	24.7510	27.8383	49.1166
Red. masses --	14.0703	5.4244	10.8942
Frc consts --	0.0051	0.0025	0.0155
IR Inten --	0.1369	0.0033	2.7796

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.03	0.05	0.23	-0.02	0.02	0.19	0.01	0.04	-0.15
2	1	0.03	0.05	0.23	-0.02	-0.02	-0.19	-0.01	0.04	-0.15
3	6	0.00	0.05	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.08
4	6	-0.02	0.05	0.17	-0.02	0.02	0.16	0.00	0.04	-0.10
5	6	0.02	0.05	0.17	-0.02	-0.02	-0.17	0.00	0.04	-0.10
6	1	-0.04	0.04	0.25	-0.05	0.03	0.29	0.01	0.05	-0.12
7	6	-0.01	0.05	0.08	0.00	0.01	0.08	0.00	0.04	-0.06
8	6	0.01	0.05	0.08	0.00	-0.01	-0.08	0.00	0.04	-0.06
9	1	0.04	0.04	0.25	-0.05	-0.03	-0.29	-0.01	0.05	-0.12
10	6	-0.03	0.04	0.19	-0.03	0.02	0.22	0.00	0.05	-0.08
11	6	0.03	0.04	0.18	-0.03	-0.02	-0.22	0.00	0.05	-0.08
12	6	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.06	0.00	0.04	-0.01
13	6	0.00	0.04	0.01	0.01	-0.01	-0.06	0.00	0.04	-0.01
14	6	-0.03	0.03	0.11	-0.02	0.02	0.18	0.00	0.06	-0.03
15	8	0.00	0.05	-0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04
16	6	0.03	0.03	0.11	-0.02	-0.02	-0.18	0.00	0.06	-0.03
17	6	-0.01	0.03	0.03	0.00	0.01	0.09	0.00	0.05	0.01
18	1	-0.03	0.03	0.13	-0.03	0.02	0.21	0.00	0.06	-0.02
19	6	0.01	0.03	0.03	0.00	-0.01	-0.09	0.00	0.05	0.01
20	1	0.03	0.03	0.13	-0.03	-0.02	-0.21	0.00	0.06	-0.02
21	6	-0.02	0.09	-0.10	-0.03	0.07	-0.08	-0.02	0.12	-0.07
22	6	0.02	0.09	-0.10	-0.03	-0.07	0.08	0.02	0.12	-0.07
23	15	-0.01	0.03	-0.05	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.05	0.00
24	15	0.01	0.03	-0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00
25	6	-0.02	0.05	-0.14	-0.02	0.03	-0.13	0.05	0.17	-0.13
26	1	-0.02	0.08	-0.18	-0.03	0.06	-0.18	0.06	0.23	-0.19
27	6	0.02	0.05	-0.14	-0.02	-0.03	0.13	-0.05	0.17	-0.13
28	1	0.02	0.08	-0.18	-0.03	-0.06	0.18	-0.06	0.23	-0.19
29	6	0.00	-0.05	-0.09	0.03	-0.09	-0.06	0.09	0.07	-0.06
30	6	-0.01	-0.03	-0.13	0.01	-0.07	-0.12	0.11	0.14	-0.13
31	6	0.00	-0.04	-0.09	0.03	0.09	0.06	-0.09	0.07	-0.06
32	6	0.01	-0.03	-0.13	0.01	0.07	0.12	-0.11	0.14	-0.13
33	1	0.00	-0.06	-0.17	0.02	-0.11	-0.17	0.17	0.17	-0.18

34	1	0.00	-0.06	-0.16	0.02	0.11	0.17	-0.17	0.17	-0.18
35	1	0.00	0.05	0.07	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.11
36	1	0.00	0.04	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.09
37	1	0.01	-0.10	-0.07	0.05	-0.16	-0.04	0.13	0.03	-0.05
38	1	-0.03	0.14	-0.10	-0.04	0.14	-0.07	-0.07	0.14	-0.06
39	1	-0.01	-0.10	-0.07	0.05	0.16	0.04	-0.13	0.03	-0.05
40	1	0.03	0.14	-0.10	-0.04	-0.14	0.07	0.07	0.14	-0.06
41	28	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.05
42	35	0.00	0.14	-0.08	0.04	0.00	0.00	0.00	-0.22	0.11
43	35	0.00	-0.28	0.10	-0.03	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.09

E=-6879.540429 a.u.

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie pour **II**



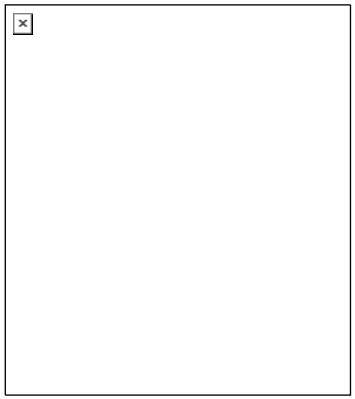
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	35	0	3.578068	-0.004254	-0.109018
2	35	0	-0.011005	0.004057	2.581187
3	28	0	1.349331	-0.000879	0.641335
4	8	0	-1.551662	-0.000943	-0.990861
5	6	0	-1.338729	-2.261019	-0.354020
6	6	0	-3.557957	1.242010	-0.529528
7	6	0	-2.170153	-1.171141	-0.619802
8	6	0	-4.360135	0.000783	-0.840067
9	6	0	-1.336280	2.260608	-0.359449
10	6	0	-1.931898	3.480149	-0.020258
11	6	0	-1.935434	-3.478920	-0.011019
12	6	0	-2.168760	1.170970	-0.622920
13	6	0	-3.559352	-1.240402	-0.525850
14	6	0	-4.123611	-2.462021	-0.158919
15	6	0	-4.121056	2.465265	-0.166372
16	6	0	-3.321848	-3.576306	0.086089
17	6	0	-3.318226	3.579434	0.075702
18	1	0	-5.204770	-2.540584	-0.068501
19	1	0	-3.778174	-4.521724	0.364953
20	1	0	-1.309377	-4.341214	0.196388
21	1	0	-5.202165	2.545195	-0.076539
22	1	0	-3.773654	4.526152	0.351604
23	1	0	-1.304943	4.342226	0.185378
24	1	0	-5.301155	0.002165	-0.278084
25	1	0	-4.637208	-0.000666	-1.906667
26	6	0	1.256165	3.420721	0.363277
27	6	0	1.077027	2.446562	-2.037624
28	6	0	2.024283	4.040477	-0.560490
29	1	0	1.223452	3.639263	1.423946
30	6	0	1.918367	3.495803	-1.915558

31	1	0	0.877750	1.889395	-2.944750
32	1	0	2.691236	4.867596	-0.330664
33	1	0	2.491141	3.909354	-2.741812
34	6	0	1.254955	-3.425312	0.358424
35	6	0	1.069713	-2.443079	-2.038748
36	6	0	2.019965	-4.042516	-0.569633
37	1	0	1.225357	-3.647590	1.418410
38	6	0	1.910603	-3.493333	-1.922588
39	1	0	0.868002	-1.882764	-2.943388
40	1	0	2.686992	-4.870843	-0.344420
41	1	0	2.480706	-3.904618	-2.751811
42	15	0	0.466319	-1.993908	-0.395449
43	15	0	0.468732	1.992262	-0.397508

	1			2			3		
	A			A			A		
Frequencies --	18.2291			22.4288			31.2403		
Red. masses --	7.4223			6.1680			12.1341		
Frc consts --	0.0015			0.0018			0.0070		
IR Inten --	0.7281			0.0204			0.1528		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 35	0.02	0.00	0.14	0.00	-0.07	0.00	0.00	-0.17	0.00
2 35	-0.08	0.00	-0.02	0.00	0.10	0.00	0.00	0.25	0.00
3 28	-0.02	0.00	0.03	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
4 8	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.01	0.00
5 6	0.02	0.00	0.00	0.01	-0.03	0.06	0.01	-0.02	-0.10
6 6	0.01	0.00	0.07	0.00	-0.04	-0.05	-0.01	-0.04	0.08
7 6	0.01	0.00	0.02	0.00	-0.04	0.04	0.01	-0.02	-0.06
8 6	0.00	0.00	0.10	0.00	-0.05	0.00	0.00	-0.02	0.00
9 6	0.02	0.00	0.00	-0.01	-0.03	-0.06	-0.01	-0.02	0.10
10 6	0.03	0.00	0.02	-0.01	-0.02	-0.12	-0.02	-0.05	0.19
11 6	0.03	0.00	0.01	0.02	-0.02	0.12	0.02	-0.05	-0.19
12 6	0.01	0.00	0.02	0.00	-0.04	-0.04	-0.01	-0.02	0.06
13 6	0.01	0.00	0.07	0.00	-0.04	0.05	0.01	-0.04	-0.09
14 6	0.03	0.00	0.08	0.01	-0.03	0.11	0.01	-0.07	-0.18
15 6	0.03	0.00	0.09	-0.01	-0.03	-0.10	-0.01	-0.07	0.17
16 6	0.04	0.00	0.06	0.02	-0.01	0.14	0.02	-0.07	-0.23
17 6	0.04	0.00	0.06	-0.02	-0.01	-0.14	-0.02	-0.07	0.23
18 1	0.03	0.00	0.12	0.01	-0.03	0.12	0.01	-0.08	-0.20
19 1	0.05	0.00	0.07	0.02	0.00	0.18	0.02	-0.10	-0.31
20 1	0.04	0.00	-0.01	0.02	-0.01	0.14	0.02	-0.06	-0.22
21 1	0.03	0.00	0.12	-0.01	-0.03	-0.11	-0.01	-0.08	0.20
22 1	0.05	0.00	0.08	-0.02	0.00	-0.18	-0.02	-0.10	0.31
23 1	0.04	0.00	0.00	-0.02	-0.01	-0.14	-0.03	-0.06	0.22
24 1	0.02	0.00	0.13	0.00	-0.03	0.00	0.00	-0.06	0.00
25 1	-0.04	0.00	0.11	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.05	0.00
26 6	0.06	0.01	-0.16	-0.05	-0.05	0.12	0.02	0.00	-0.02
27 6	-0.03	-0.14	-0.09	0.08	0.09	0.05	-0.10	0.02	-0.02
28 6	0.04	-0.06	-0.22	-0.01	0.01	0.20	-0.03	0.01	-0.05
29 1	0.10	0.08	-0.17	-0.11	-0.11	0.13	0.07	-0.02	-0.01
30 6	-0.01	-0.14	-0.18	0.06	0.09	0.16	-0.10	0.02	-0.05
31 1	-0.07	-0.19	-0.05	0.13	0.15	0.01	-0.15	0.03	-0.01
32 1	0.06	-0.06	-0.29	-0.02	0.00	0.28	-0.03	0.01	-0.08
33 1	-0.02	-0.20	-0.22	0.11	0.14	0.21	-0.15	0.03	-0.08
34 6	0.06	-0.01	-0.15	0.05	-0.05	-0.12	-0.02	0.00	0.01
35 6	-0.02	0.13	-0.09	-0.08	0.10	-0.05	0.10	0.02	0.02
36 6	0.04	0.06	-0.21	0.01	0.01	-0.20	0.03	0.01	0.05
37 1	0.09	-0.08	-0.16	0.11	-0.11	-0.14	-0.07	-0.02	0.01
38 6	0.00	0.14	-0.17	-0.07	0.09	-0.16	0.10	0.02	0.05
39 1	-0.06	0.18	-0.05	-0.13	0.15	-0.01	0.15	0.03	0.01
40 1	0.06	0.06	-0.28	0.03	0.01	-0.29	0.02	0.01	0.07
41 1	-0.02	0.20	-0.22	-0.11	0.15	-0.22	0.14	0.03	0.07
42 15	0.01	0.02	-0.04	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.00	-0.01
43 15	0.01	-0.02	-0.04	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.01

E=-6879.544210 a.u.

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie pour **III**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.202998	3.154453	-0.175037
2	1	0	5.810875	-1.880257	-0.229728
3	6	0	4.638770	0.525159	0.457887
4	6	0	4.134320	2.961988	-0.106364
5	6	0	4.727192	-1.948860	-0.160628
6	1	0	3.580906	5.006721	-0.503278
7	6	0	3.696748	1.670566	0.179526
8	6	0	3.995595	-0.805108	0.152019
9	1	0	4.674817	-4.057206	-0.604015
10	6	0	3.225173	4.002984	-0.288810
11	6	0	4.091060	-3.171706	-0.369057
12	6	0	2.320357	1.437789	0.253270
13	6	0	2.603777	-0.908403	0.226309
14	6	0	1.859497	3.751869	-0.201987
15	8	0	1.846707	0.187514	0.543597
16	6	0	2.704894	-3.254186	-0.281838
17	6	0	1.383093	2.461855	0.057772
18	1	0	1.145762	4.556971	-0.353905
19	6	0	1.935732	-2.120784	0.005212
20	1	0	2.202049	-4.201883	-0.454245
21	6	0	-1.089542	3.174422	1.426975
22	6	0	-0.299667	-3.429729	1.340629
23	15	0	-0.424810	2.125354	0.105696
24	15	0	0.099260	-2.220708	0.050580
25	6	0	-1.865956	4.136749	0.888540
26	1	0	-2.431409	4.857196	1.475254
27	6	0	-0.833735	-4.529301	0.771458
28	1	0	-1.216932	-5.377010	1.335124
29	6	0	-1.166651	3.176525	-1.168054
30	6	0	-1.912098	4.136012	-0.580527
31	6	0	-0.377832	-3.377803	-1.254984
32	6	0	-0.882060	-4.497787	-0.697612
33	1	0	-2.518653	4.851767	-1.131127
34	1	0	-1.311590	-5.316957	-1.270016
35	1	0	5.563509	0.643160	-0.119554
36	1	0	4.935307	0.549346	1.519220
37	1	0	-1.072562	2.982025	-2.228671
38	1	0	-0.940683	2.976967	2.480533
39	1	0	-0.343161	-3.132904	-2.308532
40	1	0	-0.197126	-3.232625	2.399722
41	28	0	-0.690519	-0.109074	0.064992

42	35	0	-0.141166	-0.005517	-2.237268
43	35	0	-0.994892	-0.169422	2.403263
44	8	0	-3.098800	-0.730042	-0.486909
45	6	0	-3.741425	0.027715	-1.521578
46	6	0	-4.047662	-1.074082	0.525632
47	6	0	-5.223663	0.107602	-1.143105
48	6	0	-5.176859	-0.062838	0.377837
49	1	0	-3.564265	-0.461113	-2.485466
50	1	0	-3.278041	1.021319	-1.555409
51	1	0	-4.413495	-2.099134	0.353980
52	1	0	-3.531261	-1.036556	1.488056
53	1	0	-6.121941	-0.409633	0.808426
54	1	0	-4.900968	0.880908	0.863729
55	1	0	-5.785179	-0.717932	-1.597919
56	1	0	-5.686749	1.045923	-1.465518

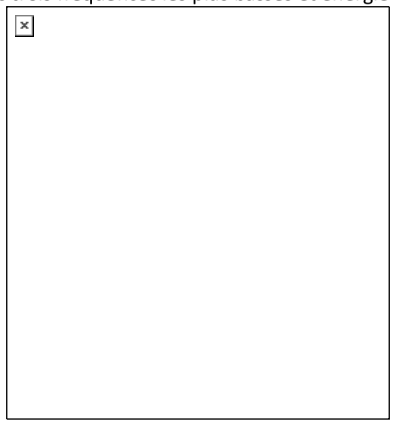
1	2	3
A	A	A
Frequencies --	18.7027	25.7142	28.3207
Red. masses --	3.8948	6.0820	5.4384
Frc consts --	0.0008	0.0024	0.0026
IR Inten --	0.7710	0.2855	0.0915

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.02	0.03	0.10	0.03	-0.03	0.06	0.02	0.01	0.22
2	1	0.01	0.02	0.07	-0.01	-0.05	0.22	-0.02	0.00	-0.13
3	6	-0.02	0.02	0.05	-0.01	-0.02	0.08	0.00	-0.03	0.02
4	6	-0.02	0.02	0.08	0.03	-0.02	0.03	0.02	0.01	0.19
5	6	0.01	0.02	0.05	-0.01	-0.04	0.17	-0.02	0.00	-0.12
6	1	-0.03	0.02	0.09	0.06	-0.02	0.00	0.03	0.04	0.32
7	6	-0.02	0.01	0.05	0.01	-0.01	0.03	0.01	-0.01	0.09
8	6	0.00	0.01	0.04	-0.01	-0.02	0.10	-0.01	-0.01	-0.05
9	1	0.03	0.02	0.05	-0.01	-0.06	0.24	-0.03	0.02	-0.22
10	6	-0.03	0.02	0.07	0.04	-0.01	0.00	0.02	0.02	0.24
11	6	0.02	0.01	0.04	-0.01	-0.04	0.19	-0.03	0.01	-0.17
12	6	-0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.06
13	6	0.00	0.00	0.01	-0.02	-0.01	0.04	-0.01	-0.01	-0.05
14	6	-0.03	0.00	0.04	0.04	0.00	-0.03	0.02	0.02	0.18
15	8	-0.02	0.00	-0.01	-0.02	0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01
16	6	0.02	0.00	0.02	-0.02	-0.02	0.12	-0.02	0.01	-0.14
17	6	-0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	-0.03	0.01	0.00	0.09
18	1	-0.03	0.00	0.04	0.05	0.01	-0.04	0.03	0.03	0.22
19	6	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.01	0.05	-0.01	0.00	-0.08
20	1	0.03	0.00	0.01	-0.02	-0.02	0.13	-0.03	0.02	-0.17
21	6	-0.07	-0.02	-0.06	0.03	0.03	-0.02	-0.07	0.03	-0.07
22	6	0.00	-0.01	-0.02	-0.11	0.00	-0.09	0.04	0.04	0.03
23	15	-0.02	-0.02	-0.03	0.01	0.03	-0.03	0.01	0.01	-0.01
24	15	0.01	-0.02	-0.02	-0.02	0.02	-0.04	-0.01	0.01	-0.01
25	6	-0.06	-0.02	-0.08	0.03	0.03	-0.01	-0.03	0.03	-0.13
26	1	-0.08	-0.03	-0.10	0.04	0.04	-0.01	-0.06	0.04	-0.17
27	6	0.01	-0.02	-0.03	-0.09	0.01	-0.14	0.00	0.03	0.08
28	1	0.01	-0.02	-0.03	-0.14	0.01	-0.18	0.02	0.04	0.11
29	6	0.01	-0.03	-0.06	0.02	0.04	-0.02	0.09	0.00	-0.07
30	6	-0.02	-0.03	-0.08	0.03	0.04	-0.01	0.06	0.02	-0.13
31	6	0.03	-0.02	-0.02	0.04	0.05	-0.09	-0.08	-0.02	0.04
32	6	0.03	-0.02	-0.03	-0.01	0.04	-0.14	-0.06	0.00	0.08
33	1	0.00	-0.03	-0.10	0.03	0.05	-0.01	0.11	0.01	-0.18
34	1	0.04	-0.03	-0.03	0.02	0.05	-0.18	-0.10	-0.01	0.12
35	1	-0.01	0.03	0.06	0.00	-0.04	0.09	0.00	0.00	0.02
36	1	-0.03	0.01	0.05	-0.03	0.01	0.08	0.01	-0.10	0.02
37	1	0.04	-0.03	-0.05	0.00	0.04	-0.02	0.16	-0.01	-0.07
38	1	-0.10	-0.02	-0.05	0.03	0.02	-0.02	-0.14	0.04	-0.06
39	1	0.04	-0.02	-0.02	0.10	0.06	-0.09	-0.12	-0.04	0.03
40	1	-0.01	-0.01	-0.02	-0.17	-0.02	-0.08	0.08	0.05	0.03
41	28	0.00	-0.02	-0.03	0.00	0.03	-0.03	0.00	0.01	-0.01
42	35	0.00	-0.03	-0.03	-0.05	0.04	-0.04	-0.01	-0.03	-0.01
43	35	0.02	-0.01	-0.02	0.08	0.02	-0.02	0.03	0.05	0.00
44	8	-0.02	-0.03	0.00	0.00	-0.07	0.07	0.01	-0.03	0.04
45	6	-0.02	0.06	0.06	-0.05	-0.12	0.07	-0.01	-0.07	0.02

46	6	0.00	0.00	0.03	0.04	-0.08	0.11	0.02	-0.03	0.05
47	6	0.02	0.23	0.19	-0.05	-0.20	0.09	-0.02	-0.14	0.00
48	6	0.11	0.15	0.17	-0.02	-0.15	0.09	-0.02	-0.09	0.01
49	1	-0.16	0.05	0.04	-0.04	-0.13	0.08	0.02	-0.08	0.03
50	1	0.09	0.00	0.03	-0.11	-0.10	0.05	-0.06	-0.05	0.00
51	1	-0.12	0.06	-0.02	0.09	-0.11	0.15	0.07	-0.05	0.08
52	1	0.07	-0.12	0.00	0.06	-0.03	0.09	0.02	0.02	0.05
53	1	0.10	0.24	0.23	0.01	-0.19	0.12	-0.01	-0.12	0.01
54	1	0.27	0.08	0.21	-0.06	-0.12	0.06	-0.07	-0.06	-0.02
55	1	-0.13	0.33	0.19	-0.01	-0.24	0.12	0.03	-0.18	0.02
56	1	0.11	0.31	0.27	-0.11	-0.23	0.07	-0.06	-0.17	-0.03

E=-7111.9078265 a.u.

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie pour **IV**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.563362	-2.216659	-0.011258
2	1	0	5.268587	2.853943	-0.019124
3	6	0	4.534509	0.266796	0.098459
4	6	0	4.475490	-2.242856	-0.013013
5	6	0	4.185048	2.753151	-0.019421
6	1	0	4.367514	-4.394402	-0.079415
7	6	0	3.781889	-1.033332	0.027531
8	6	0	3.636897	1.471075	0.024896
9	1	0	3.827737	4.877274	-0.090925
10	6	0	3.809767	-3.462895	-0.049567
11	6	0	3.381781	3.887455	-0.057797
12	6	0	2.384584	-1.061944	0.021142
13	6	0	2.246195	1.338275	0.019836
14	6	0	2.420274	-3.475003	-0.044815
15	8	0	1.641629	0.098820	0.051968
16	6	0	2.000163	3.738228	-0.050262
17	6	0	1.689786	-2.283002	-0.011087
18	1	0	1.880959	-4.418016	-0.069020
19	6	0	1.413772	2.469580	-0.012562
20	1	0	1.353325	4.610925	-0.075398
21	6	0	-0.632597	-3.512685	-1.303674
22	6	0	-1.041754	3.408680	-1.297743
23	15	0	-0.140496	-2.364680	-0.002168
24	15	0	-0.412118	2.326103	0.000313
25	6	0	-1.230981	-4.588125	-0.743074
26	1	0	-1.700957	-5.385184	-1.315008

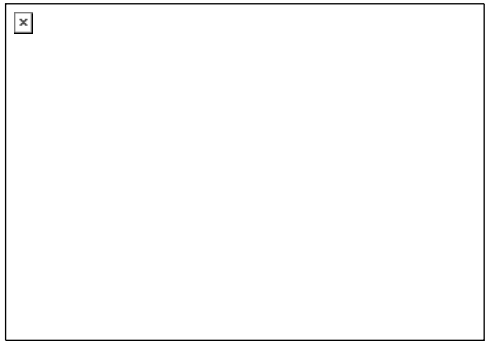
27	6	0	-1.763370	4.403047	-0.733779
28	1	0	-2.327291	5.138714	-1.303057
29	6	0	-0.616632	-3.529582	1.290701
30	6	0	-1.222311	-4.597531	0.723811
31	6	0	-1.021457	3.423035	1.296780
32	6	0	-1.752248	4.410967	0.733536
33	1	0	-1.685995	-5.401631	1.290978
34	1	0	-2.308008	5.152416	1.303311
35	1	0	5.112465	0.301119	1.034256
36	1	0	5.275252	0.308635	-0.712331
37	1	0	-0.524203	-3.316971	2.348443
38	1	0	-0.551073	-3.286791	-2.359510
39	1	0	-0.903553	3.219609	2.353718
40	1	0	-0.937861	3.194980	-2.354079
41	28	0	-0.706139	-0.044531	0.012808
42	35	0	-0.445808	-0.028568	2.517796
43	35	0	-0.383821	-0.021988	-2.489035
44	8	0	-2.826186	-0.090801	-0.013153
45	6	0	-3.596863	-0.440256	-1.173214
46	6	0	-3.622310	-0.470410	1.119102
47	6	0	-5.036371	-0.023616	0.741914
48	6	0	-5.034387	-0.049490	-0.807703
49	1	0	-3.161579	0.090508	-2.019118
50	1	0	-3.502007	-1.520973	-1.349363
51	1	0	-5.283807	0.935719	-1.212693
52	1	0	-5.753228	-0.766502	-1.216039
53	1	0	-5.227167	0.988803	1.110565
54	1	0	-5.793849	-0.683669	1.175493
55	1	0	-3.186402	0.012250	1.993106
56	1	0	-3.560902	-1.560639	1.248514

1		2			3				
A		A			A				
Frequencies --		12.3338			20.4097			25.3511	
Red. masses --		5.2759			2.6858			4.0279	
Frc consts --		0.0005			0.0007			0.0015	
IR Inten --		0.8686			0.1222			0.8087	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 1	0.00	-0.01	0.14	-0.01	-0.01	0.01	0.03	0.04	-0.04
2 1	0.00	0.01	0.17	0.01	-0.01	0.04	-0.02	0.03	0.04
3 6	0.01	0.00	-0.16	0.00	-0.01	-0.02	0.00	0.02	0.03
4 6	0.00	0.00	0.11	-0.01	-0.01	0.01	0.03	0.03	-0.03
5 6	0.00	0.01	0.14	0.01	-0.01	0.03	-0.02	0.02	0.03
6 1	0.00	-0.01	0.28	-0.02	-0.01	0.02	0.05	0.03	-0.08
7 6	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.02	0.02	-0.01
8 6	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.02	0.03
9 1	-0.01	0.02	0.33	0.01	0.00	0.06	-0.04	0.02	0.04
10 6	0.00	-0.01	0.19	-0.01	-0.01	0.01	0.04	0.02	-0.06
11 6	-0.01	0.01	0.23	0.01	0.00	0.04	-0.03	0.01	0.03
12 6	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01
13 6	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.02
14 6	0.00	-0.01	0.15	-0.01	0.00	0.01	0.04	0.01	-0.05
15 8	0.00	0.00	-0.12	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.01
16 6	-0.01	0.01	0.18	0.01	0.00	0.03	-0.03	0.00	0.02
17 6	0.00	0.00	0.05	-0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	-0.02
18 1	0.00	-0.01	0.20	-0.02	0.00	0.02	0.05	0.00	-0.06
19 6	0.00	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01	-0.02	-0.01	0.01
20 1	-0.01	0.01	0.24	0.01	0.00	0.04	-0.04	-0.01	0.01
21 6	0.05	-0.02	-0.01	-0.02	0.00	0.01	0.03	-0.03	0.01
22 6	0.04	0.02	-0.01	0.02	0.01	-0.02	-0.01	-0.04	-0.02
23 15	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.01	0.01	0.03	-0.02	0.00
24 15	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01
25 6	0.03	-0.01	-0.01	-0.02	0.01	0.01	0.06	-0.04	0.02
26 1	0.05	-0.02	-0.02	-0.02	0.01	0.02	0.07	-0.05	0.02
27 6	0.02	0.00	-0.02	0.02	0.01	-0.03	-0.02	-0.04	-0.03
28 1	0.03	0.01	-0.03	0.03	0.01	-0.04	-0.02	-0.04	-0.04
29 6	-0.04	0.01	-0.01	-0.01	0.01	0.01	0.07	-0.03	0.01
30 6	-0.02	0.01	-0.01	-0.02	0.01	0.01	0.08	-0.04	0.02

31	6	-0.05	-0.03	-0.01	-0.01	0.01	-0.02	-0.04	-0.02	-0.02
32	6	-0.04	-0.02	-0.02	0.00	0.01	-0.03	-0.04	-0.03	-0.03
33	1	-0.03	0.01	-0.02	-0.02	0.02	0.02	0.11	-0.05	0.02
34	1	-0.06	-0.03	-0.03	0.00	0.02	-0.04	-0.05	-0.03	-0.04
35	1	0.21	0.01	-0.29	0.02	-0.01	-0.03	-0.02	0.02	0.05
36	1	-0.16	0.00	-0.32	-0.02	-0.01	-0.04	0.03	0.04	0.06
37	1	-0.07	0.03	-0.01	-0.01	0.01	0.01	0.08	-0.03	0.01
38	1	0.07	-0.03	-0.01	-0.02	0.00	0.01	0.01	-0.03	0.01
39	1	-0.09	-0.04	-0.01	-0.02	0.01	-0.02	-0.05	-0.02	-0.02
40	1	0.08	0.03	-0.01	0.04	0.01	-0.02	0.01	-0.04	-0.02
41	28	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.01	-0.01	0.00	-0.03	0.00
42	35	0.07	0.00	-0.05	0.01	0.03	-0.01	-0.02	-0.01	0.00
43	35	-0.07	-0.01	-0.05	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.05	0.00
44	8	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.01
45	6	-0.03	-0.04	0.04	-0.01	0.13	-0.02	-0.06	0.17	-0.01
46	6	0.02	0.06	0.04	0.03	-0.20	-0.03	-0.04	0.02	-0.01
47	6	0.02	0.07	0.05	-0.01	-0.25	0.05	0.01	0.21	0.03
48	6	-0.02	0.00	0.06	0.00	0.09	0.04	-0.01	0.32	0.03
49	1	-0.04	-0.08	0.01	-0.02	0.23	0.03	0.00	0.17	0.02
50	1	-0.05	-0.05	0.09	-0.01	0.15	-0.15	-0.19	0.17	-0.08
51	1	-0.01	-0.01	0.02	0.05	0.19	0.26	0.12	0.39	0.11
52	1	-0.04	-0.01	0.10	-0.02	0.21	-0.13	-0.10	0.45	-0.02
53	1	0.04	0.09	0.01	-0.12	-0.35	0.27	0.12	0.20	0.11
54	1	0.01	0.11	0.10	0.06	-0.42	-0.10	-0.06	0.26	-0.01
55	1	0.04	0.09	0.01	0.01	-0.28	0.03	0.03	-0.09	0.01
56	1	0.00	0.07	0.09	0.11	-0.21	-0.17	-0.16	0.00	-0.09

E=-7111.927115 a.u.

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie pour **V**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	35	0	-0.000013	-2.718451	0.274803
2	35	0	-0.000003	1.539173	1.969160
3	28	0	-0.000005	-0.438242	0.666725
4	15	0	-2.180245	-0.178146	0.129738
5	15	0	2.180235	-0.178142	0.129773
6	8	0	0.000050	1.368057	-1.284601
7	6	0	-2.843072	-1.265138	-1.192561
8	6	0	-2.297036	1.502001	-0.614438
9	6	0	1.236115	3.357084	-1.808827
10	6	0	4.818273	-0.465863	1.124506
11	6	0	-5.767420	-0.538424	2.141687
12	6	0	4.027646	-0.239404	3.788274
13	6	0	2.935639	-0.836654	-2.521619

14	6	0	-1.180335	2.085310	-1.234458
15	6	0	5.767346	-0.538708	2.141774
16	6	0	3.218825	-2.578501	-0.871216
17	6	0	0.000072	3.881159	-2.492284
18	6	0	2.297076	1.502049	-0.614261
19	6	0	2.843070	-1.265030	-1.192613
20	6	0	3.481882	2.245391	-0.572957
21	6	0	-3.481870	2.245311	-0.573277
22	6	0	1.180412	2.085341	-1.234364
23	6	0	-1.236021	3.357045	-1.808945
24	6	0	-2.429981	4.072503	-1.737423
25	6	0	2.430048	4.072577	-1.737169
26	6	0	5.373166	-0.424155	3.474893
27	6	0	-3.551533	3.522057	-1.124123
28	6	0	-3.464033	-0.265607	1.433656
29	6	0	3.693985	-3.434506	-1.860090
30	6	0	3.463987	-0.265757	1.433712
31	6	0	3.403671	-1.701270	-3.510781
32	6	0	3.551554	3.522157	-1.123761
33	6	0	-5.373271	-0.423767	3.474807
34	6	0	-4.027750	-0.239049	3.788204
35	6	0	-3.219020	-2.578519	-0.871022
36	6	0	-2.935406	-0.836946	-2.521642
37	6	0	-3.403426	-1.701644	-3.510737
38	6	0	-3.785889	-2.999950	-3.182286
39	6	0	3.073803	-0.162162	2.775014
40	6	0	3.785923	-2.999673	-3.182471
41	6	0	-3.694161	-3.434608	-1.859833
42	6	0	-3.073877	-0.161944	2.774961
43	6	0	-4.818318	-0.465703	1.124437
44	1	0	-2.476106	5.069014	-2.171286
45	1	0	-4.477750	4.086908	-1.068713
46	1	0	-4.353439	1.827203	-0.079418
47	1	0	2.476189	5.069096	-2.171011
48	1	0	4.477744	4.087039	-1.068242
49	1	0	4.353416	1.827287	-0.079031
50	1	0	2.026133	-0.007236	3.014909
51	1	0	3.714280	-0.158876	4.825859
52	1	0	6.114124	-0.486847	4.268032
53	1	0	6.814003	-0.693599	1.892161
54	1	0	5.128286	-0.583736	0.089673
55	1	0	2.650061	0.175982	-2.789490
56	1	0	3.472155	-1.353845	-4.538615
57	1	0	4.152750	-3.672436	-3.953637
58	1	0	3.984170	-4.448363	-1.596968
59	1	0	3.137002	-2.932255	0.151572
60	1	0	-3.137355	-2.932141	0.151824
61	1	0	-2.649650	0.175611	-2.789623
62	1	0	-3.471730	-1.354362	-4.538631
63	1	0	-4.152711	-3.672775	-3.953400
64	1	0	-3.984494	-4.448395	-1.596605
65	1	0	-2.026210	-0.007027	3.014871
66	1	0	-3.714408	-0.158430	4.825789
67	1	0	-6.114251	-0.486367	4.267932
68	1	0	-6.814075	-0.693305	1.892059
69	1	0	-5.128310	-0.583670	0.089608
70	1	0	0.000054	4.976918	-2.501553
71	1	0	0.000128	3.561975	-3.547508

1	2	3	
A	A	A	
Frequencies --	16.4030	22.5101	34.7950
Red. masses --	8.2312	5.6588	7.5141
Frc consts --	0.0013	0.0017	0.0054
IR Inten --	0.5855	0.0079	0.1883

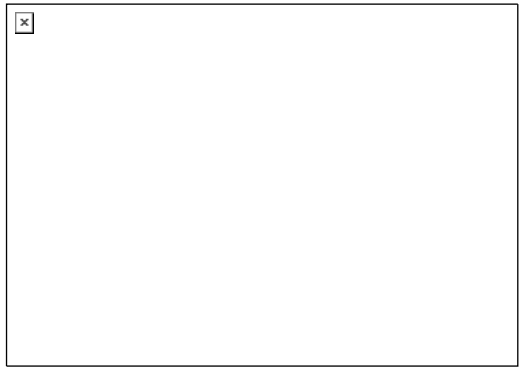
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	35	0.00	-0.01	0.18	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
2	35	0.00	0.03	0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.07	-0.07

3	28	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.03
4	15	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	-0.03
5	15	-0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.02	-0.03
6	8	0.00	0.02	0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.04
7	6	0.08	0.00	-0.04	0.00	0.05	-0.04	-0.01	0.02	-0.02
8	6	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.01	-0.02
9	6	0.00	0.03	0.03	0.00	-0.02	-0.04	0.00	0.01	-0.04
10	6	0.01	-0.05	-0.07	0.01	0.02	0.00	-0.04	-0.02	0.04
11	6	-0.02	-0.06	-0.09	0.02	-0.07	0.01	0.08	-0.09	0.07
12	6	0.07	0.00	-0.05	0.04	0.18	-0.01	-0.14	-0.17	0.03
13	6	-0.15	-0.01	-0.04	0.01	-0.09	0.03	0.09	0.04	-0.01
14	6	0.00	0.02	0.01	-0.01	0.02	0.03	0.00	0.01	-0.04
15	6	0.02	-0.06	-0.09	0.02	0.07	-0.01	-0.08	-0.09	0.07
16	6	-0.07	-0.01	-0.05	-0.01	-0.04	0.08	-0.04	0.00	-0.03
17	6	0.00	0.04	0.04	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04
18	6	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.04	0.00	0.01	-0.02
19	6	-0.08	0.00	-0.04	0.00	-0.05	0.04	0.01	0.02	-0.02
20	6	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.04	-0.09	-0.01	0.02	-0.01
21	6	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.09	0.01	0.02	-0.01
22	6	0.00	0.02	0.01	-0.01	-0.02	-0.03	0.00	0.01	-0.04
23	6	0.00	0.03	0.03	0.00	0.02	0.04	0.00	0.01	-0.04
24	6	-0.01	0.02	0.03	0.01	0.04	0.08	0.00	0.01	-0.03
25	6	0.01	0.02	0.03	0.01	-0.04	-0.08	0.00	0.01	-0.03
26	6	0.05	-0.04	-0.08	0.04	0.15	-0.01	-0.13	-0.16	0.06
27	6	-0.01	0.00	0.01	0.02	0.05	0.11	0.01	0.02	-0.02
28	6	-0.02	-0.02	-0.04	0.01	-0.04	0.00	0.05	-0.02	0.00
29	6	-0.13	-0.01	-0.08	-0.01	-0.08	0.12	-0.01	0.01	-0.02
30	6	0.02	-0.02	-0.04	0.01	0.04	0.00	-0.05	-0.02	0.00
31	6	-0.21	-0.02	-0.07	0.01	-0.13	0.06	0.12	0.05	0.00
32	6	0.01	0.00	0.01	0.02	-0.05	-0.11	-0.01	0.02	-0.02
33	6	-0.05	-0.04	-0.08	0.04	-0.15	0.01	0.13	-0.16	0.07
34	6	-0.07	0.00	-0.05	0.04	-0.18	0.01	0.14	-0.17	0.03
35	6	0.07	-0.01	-0.05	-0.01	0.04	-0.08	0.04	0.00	-0.03
36	6	0.15	-0.01	-0.04	0.01	0.09	-0.03	-0.09	0.04	-0.01
37	6	0.21	-0.02	-0.07	0.01	0.13	-0.06	-0.12	0.05	0.00
38	6	0.20	-0.02	-0.08	0.00	0.12	-0.10	-0.07	0.04	-0.01
39	6	0.05	0.01	-0.04	0.03	0.12	0.00	-0.10	-0.09	-0.01
40	6	-0.20	-0.02	-0.08	0.00	-0.12	0.10	0.07	0.04	-0.01
41	6	0.13	-0.01	-0.08	-0.01	0.08	-0.12	0.01	0.01	-0.02
42	6	-0.05	0.01	-0.04	0.03	-0.12	0.00	0.10	-0.09	-0.01
43	6	-0.01	-0.05	-0.07	0.01	-0.02	0.00	0.04	-0.02	0.04
44	1	-0.01	0.02	0.04	0.01	0.04	0.09	0.00	0.01	-0.03
45	1	-0.01	0.00	0.01	0.03	0.07	0.14	0.01	0.02	-0.01
46	1	-0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.05	0.10	0.01	0.02	0.00
47	1	0.01	0.02	0.04	0.01	-0.04	-0.09	0.00	0.01	-0.03
48	1	0.01	0.00	0.01	0.03	-0.07	-0.14	-0.01	0.02	-0.01
49	1	0.01	-0.01	-0.01	0.02	-0.05	-0.10	-0.01	0.02	-0.01
50	1	0.05	0.04	-0.02	0.03	0.14	0.00	-0.10	-0.10	-0.04
51	1	0.09	0.02	-0.05	0.05	0.24	-0.01	-0.17	-0.23	0.02
52	1	0.07	-0.05	-0.09	0.04	0.20	-0.02	-0.16	-0.22	0.09
53	1	0.02	-0.09	-0.11	0.01	0.05	-0.02	-0.07	-0.09	0.10
54	1	-0.02	-0.07	-0.07	-0.01	-0.04	0.00	0.00	0.03	0.05
55	1	-0.15	-0.01	-0.03	0.02	-0.10	-0.01	0.13	0.06	0.00
56	1	-0.26	-0.02	-0.07	0.02	-0.16	0.05	0.19	0.07	0.01
57	1	-0.25	-0.02	-0.10	0.00	-0.15	0.13	0.10	0.04	0.00
58	1	-0.13	-0.02	-0.09	-0.02	-0.07	0.15	-0.05	0.00	-0.03
59	1	-0.02	0.00	-0.05	-0.02	-0.01	0.10	-0.10	-0.01	-0.04
60	1	0.02	0.00	-0.05	-0.02	0.01	-0.10	0.10	-0.01	-0.04
61	1	0.15	-0.01	-0.03	0.02	0.10	0.01	-0.13	0.06	-0.01
62	1	0.26	-0.02	-0.07	0.02	0.16	-0.05	-0.18	0.07	0.01
63	1	0.25	-0.02	-0.10	0.00	0.15	-0.13	-0.10	0.04	0.00
64	1	0.13	-0.02	-0.09	-0.02	0.07	-0.15	0.04	0.00	-0.03
65	1	-0.05	0.04	-0.02	0.03	-0.14	0.00	0.10	-0.10	-0.04
66	1	-0.09	0.02	-0.05	0.05	-0.24	0.01	0.17	-0.23	0.02
67	1	-0.07	-0.05	-0.09	0.04	-0.20	0.02	0.16	-0.22	0.09
68	1	-0.02	-0.09	-0.11	0.01	-0.05	0.02	0.07	-0.08	0.10
69	1	0.02	-0.07	-0.07	-0.01	0.04	0.00	0.00	0.03	0.05
70	1	0.00	0.04	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05

```
71   1      0.00    0.07    0.03     -0.05    0.00    0.00      0.00   -0.01   -0.04

E=-7496.2966845
```

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie pour **VI**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	35	0	0.000503	-2.901319	-1.488550
2	35	0	-0.000462	1.363459	-2.640612
3	28	0	-0.000144	-0.537935	-1.197129
4	15	0	1.986344	-0.112257	0.097411
5	15	0	-1.986504	-0.112728	0.097522
6	8	0	-0.000460	1.734427	1.111203
7	6	0	2.183131	-0.976120	1.699423
8	6	0	2.264769	1.657975	0.467879
9	6	0	-1.242219	3.792571	1.107469
10	6	0	-4.576097	-1.208156	-0.303965
11	6	0	5.666430	-1.561406	-1.097459
12	6	0	-4.523993	-0.725111	-3.052029
13	6	0	-2.674038	-0.329314	2.841692
14	6	0	1.171412	2.416574	0.897721
15	6	0	-5.664117	-1.567783	-1.097827
16	6	0	-1.855109	-2.337560	1.764489
17	6	0	-0.000781	4.510972	1.579403
18	6	0	-2.265390	1.657626	0.466937
19	6	0	-2.182889	-0.975435	1.700190
20	6	0	-3.482025	2.317289	0.265662
21	6	0	3.481434	2.317828	0.267362
22	6	0	-1.172338	2.416414	0.897196
23	6	0	1.241010	3.792732	1.108148
24	6	0	2.465346	4.422403	0.882782
25	6	0	-2.466513	4.422070	0.881367
26	6	0	-5.639697	-1.327195	-2.470952
27	6	0	3.580931	3.692514	0.476185
28	6	0	3.454392	-0.600445	-0.883878
29	6	0	-2.034649	-3.041222	2.952936
30	6	0	-3.454275	-0.601977	-0.883629
31	6	0	-2.839477	-1.037626	4.030983
32	6	0	-3.581783	3.692005	0.474217
33	6	0	5.640650	-1.323515	-2.471039
34	6	0	4.523212	-0.725176	-3.052628
35	6	0	1.860455	-2.339592	1.761374
36	6	0	2.669547	-0.329599	2.842694

37	6	0	2.835360	-1.038794	4.031425
38	6	0	2.525487	-2.396782	4.085542
39	6	0	-3.431526	-0.366132	-2.266170
40	6	0	-2.524465	-2.394352	4.087420
41	6	0	2.040381	-3.044080	2.949257
42	6	0	3.430355	-0.367231	-2.266821
43	6	0	4.578000	-1.202858	-0.303687
44	1	0	2.543211	5.497389	1.030775
45	1	0	4.528024	4.197243	0.308144
46	1	0	4.344006	1.754597	-0.075638
47	1	0	-2.544597	5.497059	1.029218
48	1	0	-4.528837	4.196610	0.305585
49	1	0	-4.344346	1.753894	-0.077706
50	1	0	-2.560897	0.099826	-2.722971
51	1	0	-4.496084	-0.541818	-4.122856
52	1	0	-6.487277	-1.614000	-3.088390
53	1	0	-6.529802	-2.040994	-0.641236
54	1	0	-4.597655	-1.406225	0.763828
55	1	0	-2.931146	0.725441	2.802116
56	1	0	-3.219259	-0.527335	4.912614
57	1	0	-2.657426	-2.945820	5.014868
58	1	0	-1.783312	-4.097921	2.992481
59	1	0	-1.455388	-2.838605	0.885232
60	1	0	1.464111	-2.840996	0.880791
61	1	0	2.922834	0.726144	2.804951
62	1	0	3.211467	-0.528161	4.914432
63	1	0	2.658798	-2.948927	5.012536
64	1	0	1.793100	-4.101810	2.986935
65	1	0	2.558515	0.096089	-2.723976
66	1	0	4.494281	-0.543965	-4.123781
67	1	0	6.488561	-1.609489	-3.088409
68	1	0	6.533505	-2.031670	-0.640459
69	1	0	4.600606	-1.398880	0.764469
70	1	0	-0.000744	5.548241	1.224693
71	1	0	-0.001092	4.561687	2.680420

		1			2			3		
		A			A			A		
Frequencies --				19.5112			26.3013			31.2829
Red. masses --				5.4833			6.5599			5.9560
Frc consts --				0.0012			0.0027			0.0034
IR Inten --				0.0789			0.3947			0.4176
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	35	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.09	0.01	0.03	-0.01
2	35	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.02	0.00	0.09	0.08
3	28	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.03	0.00	0.03	0.01
4	15	-0.01	-0.01	0.01	-0.02	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.01
5	15	-0.01	0.01	-0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02
6	8	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
7	6	0.00	-0.07	-0.02	-0.08	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01
8	6	-0.01	-0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	6	0.00	0.01	-0.04	0.00	0.01	-0.02	0.00	0.01	-0.03
10	6	0.01	-0.04	0.01	0.01	0.00	0.08	0.09	-0.17	-0.05
11	6	0.02	0.08	-0.02	0.00	-0.03	0.11	-0.12	-0.20	-0.08
12	6	0.00	-0.08	0.01	-0.03	-0.10	0.06	0.06	0.01	-0.02
13	6	-0.05	0.09	-0.02	0.17	0.00	0.04	-0.05	0.00	0.00
14	6	-0.01	-0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01
15	6	0.02	-0.08	0.02	0.00	-0.03	0.11	0.13	-0.23	-0.09
16	6	0.08	0.09	0.08	0.06	-0.01	-0.03	0.05	0.01	0.04
17	6	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.03	0.00	0.02	-0.05
18	6	-0.01	0.02	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
19	6	0.00	0.07	0.02	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
20	6	0.01	0.03	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00
21	6	0.01	-0.03	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.02
22	6	-0.01	0.01	-0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01
23	6	0.00	-0.02	0.04	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.04
24	6	0.01	-0.03	0.09	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.05
25	6	0.01	0.03	-0.09	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.04

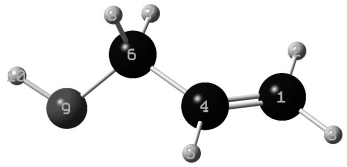
26	6	0.01	-0.09	0.02	-0.02	-0.08	0.10	0.12	-0.14	-0.07
27	6	0.02	-0.04	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04
28	6	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.02	0.04	-0.04	-0.03	-0.01
29	6	0.10	0.13	0.11	0.12	-0.01	-0.02	0.04	0.02	0.04
30	6	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.02	0.04	0.04	-0.03	-0.01
31	6	-0.04	0.13	0.01	0.23	-0.01	0.04	-0.05	0.00	0.00
32	6	0.02	0.04	-0.12	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.02
33	6	0.01	0.10	-0.02	0.02	-0.07	0.10	-0.12	-0.15	-0.07
34	6	-0.01	0.08	-0.01	0.03	-0.09	0.06	-0.07	-0.04	-0.03
35	6	0.08	-0.09	-0.08	-0.07	-0.01	-0.03	-0.01	0.01	0.02
36	6	-0.05	-0.09	0.02	-0.16	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01
37	6	-0.03	-0.13	-0.01	-0.22	-0.01	0.04	0.00	0.01	0.01
38	6	0.04	-0.15	-0.07	-0.20	-0.02	0.01	-0.01	0.01	0.02
39	6	-0.01	-0.04	0.00	-0.02	-0.07	0.03	0.02	0.06	0.01
40	6	0.04	0.15	0.07	0.20	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
41	6	0.10	-0.13	-0.11	-0.12	-0.02	-0.02	-0.02	0.01	0.02
42	6	-0.01	0.04	0.00	0.02	-0.07	0.03	-0.03	0.02	0.00
43	6	0.01	0.04	-0.01	-0.01	-0.01	0.08	-0.08	-0.14	-0.05
44	1	0.02	-0.03	0.10	0.01	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.07
45	1	0.03	-0.05	0.16	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.05
46	1	0.01	-0.04	0.13	0.00	-0.01	0.01	0.00	-0.01	-0.01
47	1	0.02	0.03	-0.10	-0.01	0.01	-0.03	0.00	0.01	-0.06
48	1	0.03	0.05	-0.16	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.03
49	1	0.01	0.04	-0.13	0.00	-0.01	0.01	0.00	-0.01	0.01
50	1	-0.02	-0.03	-0.01	-0.02	-0.09	0.00	-0.01	0.17	0.04
51	1	-0.01	-0.09	0.00	-0.04	-0.14	0.05	0.05	0.08	-0.01
52	1	0.02	-0.12	0.02	-0.03	-0.10	0.12	0.15	-0.18	-0.10
53	1	0.03	-0.09	0.03	0.01	-0.01	0.14	0.17	-0.34	-0.12
54	1	0.02	-0.02	0.02	0.03	0.03	0.09	0.10	-0.24	-0.07
55	1	-0.11	0.07	-0.07	0.18	0.00	0.06	-0.08	-0.01	-0.01
56	1	-0.08	0.15	-0.02	0.29	-0.01	0.07	-0.09	-0.01	-0.01
57	1	0.05	0.19	0.10	0.25	-0.02	0.02	-0.01	0.01	0.02
58	1	0.16	0.15	0.16	0.10	-0.02	-0.05	0.08	0.03	0.05
59	1	0.12	0.07	0.11	0.01	-0.01	-0.05	0.08	0.02	0.05
60	1	0.12	-0.07	-0.11	-0.01	-0.01	-0.05	-0.02	0.00	0.02
61	1	-0.11	-0.08	0.07	-0.18	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00
62	1	-0.08	-0.15	0.02	-0.28	-0.01	0.07	0.01	0.01	0.01
63	1	0.06	-0.19	-0.10	-0.25	-0.02	0.01	-0.01	0.02	0.02
64	1	0.16	-0.15	-0.16	-0.11	-0.02	-0.05	-0.02	0.01	0.03
65	1	-0.02	0.03	0.01	0.02	-0.08	0.01	-0.01	0.10	0.03
66	1	-0.01	0.09	0.00	0.05	-0.13	0.06	-0.07	0.01	-0.02
67	1	0.01	0.12	-0.02	0.03	-0.10	0.12	-0.15	-0.20	-0.09
68	1	0.03	0.09	-0.03	-0.01	-0.02	0.14	-0.15	-0.29	-0.11
69	1	0.02	0.02	-0.02	-0.03	0.03	0.08	-0.08	-0.19	-0.06
70	1	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.04	0.00	0.01	-0.08
71	1	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.03	0.01	0.05	-0.05

E=-7496.319634 a.u.

II. PARTIE II

II.1. Petites molécules

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour l'**alcool allylique**



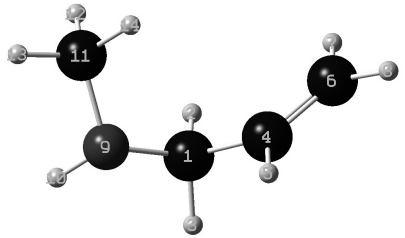
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.840349	0.078411	-0.212304
2	1	0	1.952039	1.079034	-0.627371
3	1	0	2.732684	-0.542090	-0.187944
4	6	0	0.667641	-0.364012	0.245849
5	1	0	0.577351	-1.375384	0.642841
6	6	0	-0.586364	0.451408	0.282604
7	1	0	-0.429302	1.411035	-0.233304
8	1	0	-0.845544	0.670539	1.332262
9	8	0	-1.630601	-0.298594	-0.331633
10	1	0	-2.472173	0.150778	-0.170314

	1	2	3
A	A	A	
Frequencies --	114.9738	261.7225	330.7050
Red. masses --	2.7366	1.0825	2.1670
Frc consts --	0.0213	0.0437	0.1396
IR Inten --	2.0584	143.8978	11.2576

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.11	0.04	0.17	-0.02	0.02	-0.01	-0.02	0.10	0.01
2	1	0.25	0.15	0.47	-0.03	0.04	0.03	-0.36	0.03	-0.24
3	1	0.07	0.00	0.20	-0.01	0.03	-0.06	0.20	0.43	0.21
4	6	-0.01	-0.04	-0.21	0.00	-0.01	-0.01	0.08	-0.14	0.06
5	1	-0.14	-0.13	-0.49	0.01	-0.03	-0.05	0.30	-0.04	0.36
6	6	0.02	0.02	-0.15	0.00	-0.01	0.03	0.07	-0.13	-0.08
7	1	-0.02	-0.06	-0.32	0.01	-0.02	0.01	0.23	-0.19	-0.13
8	1	0.20	0.19	-0.14	0.01	0.01	0.03	0.12	-0.01	-0.09
9	8	-0.11	-0.03	0.15	0.01	-0.03	0.05	-0.13	0.10	-0.01
10	1	-0.05	0.07	0.15	0.13	0.52	-0.83	-0.01	0.29	0.12

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -193.046154

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour l'**allylméthylamine**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.022235	0.841742	0.327317
2	1	0	0.100410	0.585041	1.402433
3	1	0	0.124177	1.933526	0.248283
4	6	0	1.155658	0.198309	-0.421429
5	1	0	1.139878	0.350225	-1.501754

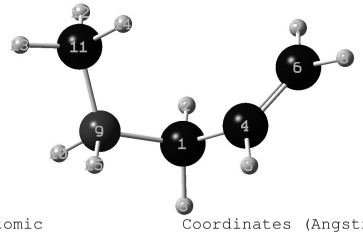
6	6	0	2.139595	-0.508392	0.140418
7	1	0	2.173606	-0.686912	1.214571
8	1	0	2.949730	-0.929779	-0.450086
9	7	0	-1.270442	0.488164	-0.250012
10	1	0	-1.977357	1.140384	0.076311
11	6	0	-1.687634	-0.876034	0.033761
12	1	0	-1.730989	-1.114859	1.113612
13	1	0	-2.677541	-1.051030	-0.400718
14	1	0	-0.987943	-1.577500	-0.432970

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	97.0082	134.8804	217.3573
Red. masses --	2.5492	1.7342	1.1770
Frc consts --	0.0141	0.0186	0.0328
IR Inten --	0.1126	2.4916	0.4397

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.01	-0.11	0.02	0.01	0.07	-0.04	0.00	-0.04	-0.03
2	1	0.00	-0.15	0.02	0.07	0.20	-0.01	-0.01	-0.08	-0.04
3	1	0.10	-0.12	0.06	0.06	0.06	-0.18	-0.03	-0.03	0.03
4	6	-0.03	-0.16	0.00	-0.07	-0.10	-0.01	0.06	0.05	-0.01
5	1	-0.22	-0.40	-0.03	-0.16	-0.32	-0.04	0.18	0.17	0.01
6	6	0.20	0.17	0.01	-0.04	0.00	0.05	0.01	0.01	0.03
7	1	0.41	0.43	0.05	0.04	0.22	0.09	-0.11	-0.10	0.01
8	1	0.19	0.18	-0.02	-0.10	-0.14	0.08	0.09	0.08	0.08
9	7	-0.02	0.03	0.02	-0.04	0.06	0.08	0.00	-0.03	-0.03
10	1	0.04	0.08	0.06	-0.05	-0.05	0.30	0.03	0.00	-0.02
11	6	-0.16	0.05	-0.05	0.13	-0.03	-0.09	-0.06	0.00	0.03
12	1	-0.19	0.00	-0.07	0.46	-0.27	-0.13	0.42	-0.09	0.02
13	1	-0.17	0.17	-0.07	0.01	0.01	0.16	-0.30	0.20	0.49
14	1	-0.22	0.01	-0.08	0.03	0.11	-0.44	-0.40	-0.07	-0.38

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -212.480062

Géométrie optimisés, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour l'**allylméthylammonium**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.098859	-0.884741	0.394804
2	1	0	-0.116558	-0.574391	1.442985
3	1	0	-0.114037	-1.979473	0.349299
4	6	0	-1.207749	-0.275708	-0.399656
5	1	0	-1.320737	-0.620814	-1.428399
6	6	0	-2.086312	0.588438	0.115700
7	1	0	-2.031235	0.926232	1.149106
8	1	0	-2.911984	0.970651	-0.477958
9	7	0	1.268903	-0.474967	-0.149419
10	1	0	1.990962	-1.040301	0.310086
11	6	0	1.604140	0.976471	0.007075
12	1	0	1.628691	1.212505	1.072019
13	1	0	2.580629	1.162637	-0.443600
14	1	0	0.833454	1.564849	-0.491161
15	1	0	1.311177	-0.723888	-1.143982

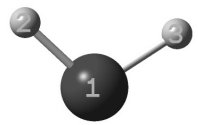
	1	2	3

	A	A	A
Frequencies --	100.7614	113.5803	220.8753
Red. masses --	1.9089	2.0868	1.2216
Frc consts --	0.0114	0.0159	0.0351
IR Inten --	2.8472	0.4514	0.8127

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-0.02	0.04	-0.03	0.00	-0.12	-0.05	0.00	0.03	-0.02
2	1	-0.06	-0.03	-0.01	-0.05	-0.26	-0.01	0.02	0.05	-0.03
3	1	-0.09	0.04	-0.09	0.02	-0.11	-0.20	0.03	0.02	0.02
4	6	0.05	0.15	-0.04	0.03	-0.01	-0.01	-0.07	-0.06	0.01
5	1	0.23	0.41	-0.14	-0.04	0.03	-0.01	-0.18	-0.18	0.07
6	6	-0.12	-0.10	0.08	0.16	0.09	0.04	-0.02	0.00	0.01
7	1	-0.30	-0.37	0.17	0.24	0.06	0.05	0.09	0.12	-0.03
8	1	-0.09	-0.05	0.07	0.18	0.22	0.08	-0.09	-0.08	0.06
9	7	0.04	-0.04	0.08	0.02	-0.02	0.07	0.00	0.03	-0.04
10	1	-0.02	0.01	0.24	0.02	0.12	0.23	-0.03	-0.02	-0.06
11	6	0.04	-0.02	-0.10	-0.18	0.04	-0.06	0.08	0.00	0.03
12	1	-0.17	0.16	-0.13	-0.50	0.21	-0.09	-0.41	0.07	0.02
13	1	0.14	-0.12	0.07	-0.08	0.08	0.18	0.32	-0.14	0.49
14	1	0.16	-0.08	-0.34	-0.11	-0.11	-0.35	0.39	0.07	-0.39
15	1	0.16	-0.18	0.12	0.18	-0.12	0.10	-0.01	0.07	-0.05

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -212.908038

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **H_2O**



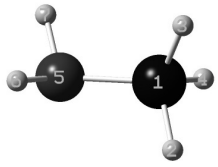
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.117169
2	1	0	0.000000	0.768778	-0.468677
3	1	0	0.000000	-0.768778	-0.468677

	1	2	3
	A1	A1	B2
Frequencies --	1674.7347	3765.6572	3892.9487
Red. masses --	1.0833	1.0446	1.0827
Frc consts --	1.7901	8.7273	9.6678
IR Inten --	100.1900	8.1389	56.0877

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	8	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00
2	1	0.00	-0.42	-0.56	0.00	0.59	-0.39	0.00	-0.56	0.43
3	1	0.00	0.42	-0.56	0.00	-0.59	-0.39	0.00	-0.56	-0.43

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -76.398371

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour la **méthylamine**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.705665	0.000000	0.017872
2	1	0	-1.112285	0.881605	-0.489107
3	1	0	-1.081426	-0.000027	1.055425
4	1	0	-1.112291	-0.881577	-0.489155
5	7	0	0.747646	0.000000	-0.120311
6	1	0	1.153235	0.816721	0.328890
7	1	0	1.153236	-0.816723	0.328890

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	320.6655	852.8192	982.6267
Red. masses --	1.0294	1.2040	1.0509
Frc consts --	0.0624	0.5159	0.5978
IR Inten --	45.7991	196.7206	0.1438

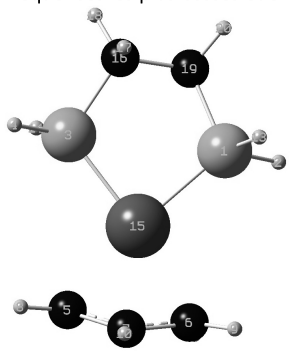
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	-0.01	0.00	-0.06	0.00
2	1	-0.08	-0.20	-0.30	-0.13	0.02	0.12	0.46	0.15	-0.01
3	1	0.00	0.31	0.00	0.25	0.00	0.08	0.00	0.27	0.00
4	1	0.08	-0.20	0.30	-0.13	-0.02	0.12	-0.46	0.15	0.01
5	7	0.00	0.04	0.00	0.08	0.00	-0.09	0.00	-0.01	0.00
6	1	0.04	-0.25	0.50	-0.35	-0.10	0.54	-0.43	0.13	0.15
7	1	-0.04	-0.25	-0.50	-0.35	0.10	0.54	0.43	0.13	-0.15

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -95.826326

II.2. Calculs avec DPPE-H

II.2.a. Mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **I**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	1.235278	-1.563254	0.053940
2	1	0	1.231709	-2.661159	-0.827151
3	15	0	1.234298	1.564515	-0.046981
4	1	0	1.209966	2.666027	0.829017
5	6	0	-2.254886	1.218836	-0.225468

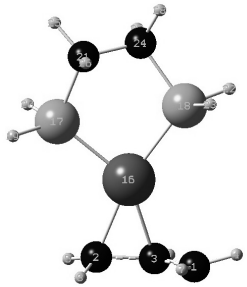
6	6	0	-2.253969	-1.227402	-0.164374
7	6	0	-2.588048	0.011632	0.438075
8	1	0	-2.359496	2.157558	0.311588
9	1	0	-2.359274	-2.137855	0.419165
10	1	0	-2.820526	0.038462	1.502244
11	1	0	-2.344242	1.287585	-1.310596
12	1	0	-2.344322	-1.350719	-1.244586
13	1	0	1.430034	-2.219056	1.286310
14	1	0	1.456155	2.217333	-1.276740
15	78	0	-0.447905	-0.000918	-0.006418
16	6	0	2.838494	0.706028	0.329639
17	1	0	2.921731	0.655764	1.422119
18	1	0	3.687086	1.294484	-0.034616
19	6	0	2.847824	-0.701756	-0.280526
20	1	0	3.687580	-1.288731	0.105831
21	1	0	2.960056	-0.651034	-1.370427

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	61.6115	101.2650	120.7073
Red. masses --	3.3585	2.7003	4.4292
Frc consts --	0.0075	0.0163	0.0380
IR Inten --	1.4251	0.8237	7.2836

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	0.00	-0.01	-0.06	0.01	0.00	-0.07	0.08	0.01	0.03
2	1	0.08	0.09	-0.18	-0.02	0.08	-0.17	0.19	-0.04	0.09
3	15	0.00	-0.01	-0.07	-0.01	0.01	0.07	-0.08	0.01	0.00
4	1	-0.07	0.09	-0.19	-0.06	-0.07	0.17	-0.16	0.01	-0.01
5	6	-0.02	0.00	0.15	0.01	-0.01	-0.22	0.18	0.18	0.07
6	6	-0.02	0.00	0.14	-0.01	0.00	0.23	-0.19	0.18	-0.06
7	6	0.05	0.00	0.18	0.00	0.12	0.00	0.01	0.20	0.01
8	1	0.04	0.00	0.16	0.02	0.10	-0.40	0.34	0.17	0.13
9	1	0.04	0.00	0.15	-0.02	0.11	0.40	-0.33	0.16	-0.11
10	1	0.15	0.00	0.21	0.01	0.32	0.00	0.02	0.18	0.02
11	1	-0.14	0.00	0.16	0.06	-0.22	-0.24	0.16	0.26	0.08
12	1	-0.13	0.01	0.15	-0.07	-0.20	0.25	-0.19	0.26	-0.07
13	1	-0.14	-0.15	-0.11	0.05	-0.11	-0.14	0.12	0.10	0.07
14	1	0.15	-0.15	-0.12	0.03	0.13	0.14	-0.15	0.02	-0.01
15	78	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.06	-0.01
16	6	-0.05	0.01	0.20	-0.02	0.00	0.05	-0.02	0.12	-0.02
17	1	-0.23	0.01	0.21	-0.04	-0.08	0.05	0.00	0.15	-0.02
18	1	0.00	0.01	0.33	-0.01	0.02	0.11	-0.06	0.16	-0.06
19	6	0.05	0.01	0.20	0.00	0.04	-0.05	0.03	0.11	0.01
20	1	-0.01	0.01	0.34	0.01	0.02	-0.10	0.07	0.16	0.01
21	1	0.23	0.01	0.22	-0.02	0.12	-0.05	0.02	0.10	0.00

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -999.993789

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **I_TS_II**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.381049	0.382259	-0.068722
2	6	0	1.197305	-1.828688	-0.171886
3	6	0	1.814908	-0.684332	-0.803496
4	1	0	2.538708	1.340021	-0.553069
5	1	0	0.968165	-2.688761	-0.797724
6	1	0	1.886900	-0.647686	-1.889836
7	1	0	2.310440	0.399884	1.014708
8	1	0	1.488826	-2.092305	0.846645
9	7	0	4.473805	0.095466	0.072326
10	1	0	4.578683	-0.845494	0.447561
11	1	0	4.811650	0.071199	-0.888296
12	6	0	5.203888	1.083324	0.874974
13	1	0	6.280947	0.881614	0.919425
14	1	0	5.052936	2.077910	0.446020
15	1	0	4.806972	1.082796	1.894019
16	78	0	-0.201005	-0.254882	-0.141644
17	15	0	-2.208209	-1.118381	0.492095
18	15	0	-1.292892	1.783953	-0.245284
19	1	0	-2.338694	-1.942353	1.628661
20	1	0	-2.876944	-1.916556	-0.460065
21	6	0	-3.397058	0.276132	0.821763
22	1	0	-1.212823	2.661326	-1.348093
23	1	0	-1.073526	2.715756	0.794178
24	6	0	-3.123162	1.448767	-0.129101
25	1	0	-4.433213	-0.066809	0.731855
26	1	0	-3.243541	0.581630	1.864101
27	1	0	-3.463604	1.207780	-1.143648
28	1	0	-3.665158	2.344229	0.192143

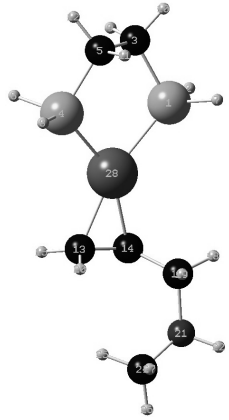
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-248.3259	31.0082	42.5315
Red. masses --	5.9134	2.8393	3.8378
Frc consts --	0.2148	0.0016	0.0041
IR Inten --	692.0517	0.1290	4.8863

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.50	-0.01	0.11	-0.01	0.04	-0.07	-0.03	-0.03	0.02
2	6	0.06	0.09	0.01	0.02	0.02	0.00	-0.01	-0.05	-0.01
3	6	0.03	0.17	0.08	0.00	0.01	-0.04	0.01	-0.05	0.00
4	1	0.21	0.09	0.17	-0.01	0.03	-0.10	-0.03	-0.04	0.01
5	1	0.10	0.12	-0.04	0.02	0.01	0.03	0.00	-0.04	-0.02
6	1	0.05	0.19	0.08	-0.02	-0.01	-0.05	0.04	-0.05	0.00
7	1	0.20	0.05	0.09	0.00	0.06	-0.07	-0.08	-0.02	0.01

8	1	0.06	0.02	0.00	0.04	0.05	0.00	-0.04	-0.05	-0.01
9	7	-0.28	-0.02	-0.04	0.00	0.03	-0.05	-0.05	0.05	0.13
10	1	-0.32	-0.03	-0.05	-0.03	-0.05	-0.26	-0.01	0.10	0.25
11	1	-0.34	-0.03	-0.06	0.06	0.26	-0.03	0.00	-0.04	0.15
12	6	-0.15	-0.05	-0.06	-0.05	-0.16	0.23	-0.16	0.19	0.06
13	1	-0.18	-0.19	-0.17	-0.06	-0.17	0.25	-0.15	0.27	0.14
14	1	-0.10	-0.05	-0.06	-0.02	-0.05	0.45	-0.20	0.13	-0.07
15	1	-0.08	-0.05	-0.04	-0.12	-0.40	0.20	-0.22	0.28	0.03
16	78	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.02	0.00	-0.03	-0.04
17	15	0.00	0.01	0.02	0.04	0.00	0.10	-0.01	0.04	0.03
18	15	0.01	-0.01	-0.02	-0.04	-0.01	-0.07	0.07	0.01	-0.01
19	1	-0.08	0.00	0.02	0.11	0.05	0.14	0.01	0.00	0.00
20	1	-0.01	0.02	0.01	0.01	-0.05	0.17	-0.13	0.13	0.04
21	6	-0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	0.10	0.09	0.10	0.17
22	1	-0.05	0.05	0.02	-0.10	-0.08	-0.13	0.02	-0.02	-0.03
23	1	-0.01	-0.02	0.00	0.00	0.05	-0.14	0.20	0.02	-0.04
24	6	0.00	0.00	0.00	-0.03	-0.04	0.03	0.06	0.10	0.16
25	1	-0.01	0.01	0.00	0.04	-0.02	0.17	0.07	0.15	0.26
26	1	-0.02	0.01	0.00	0.09	0.05	0.08	0.21	0.07	0.16
27	1	-0.01	0.00	0.00	-0.07	-0.09	0.06	-0.05	0.13	0.19
28	1	0.00	0.01	0.00	-0.02	-0.03	0.02	0.14	0.12	0.23

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.802046

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **II**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-1.570317	1.671103	-0.005537
2	1	0	-1.621424	2.720279	-0.951481
3	6	0	-3.329505	1.044953	-0.043242
4	15	0	-2.024686	-1.414360	0.222656
5	6	0	-3.438571	-0.293383	0.698496
6	1	0	-2.555599	-2.142217	-0.866480
7	1	0	-1.562568	2.463673	1.167478
8	1	0	-2.095947	-2.423911	1.207326
9	1	0	-3.594009	0.917690	-1.100421
10	1	0	-4.019050	1.783506	0.378757
11	1	0	-3.366364	-0.136795	1.782042
12	1	0	-4.404007	-0.771539	0.502312
13	6	0	1.583364	-1.281283	-0.388049
14	6	0	1.896339	0.129086	-0.577815
15	1	0	1.577883	-1.938031	-1.257983
16	6	0	2.652264	0.910562	0.439726

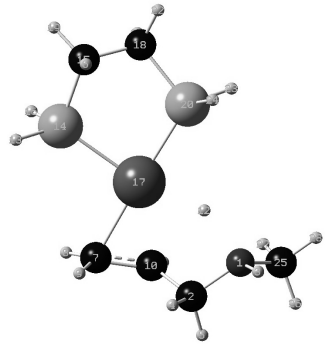
17	1	0	2.031796	0.489250	-1.602187
18	1	0	2.441569	1.983410	0.393599
19	1	0	2.492777	0.554691	1.461236
20	1	0	1.899872	-1.782285	0.529605
21	7	0	4.193521	0.822954	0.220020
22	1	0	4.658245	1.517391	0.813980
23	1	0	4.377211	1.105621	-0.747819
24	6	0	4.799239	-0.519734	0.458677
25	1	0	4.305596	-1.238635	-0.194603
26	1	0	5.868757	-0.474901	0.243452
27	1	0	4.637000	-0.792346	1.502710
28	78	0	-0.147181	-0.145998	-0.148528

1	2	3	
A	A	A	
Frequencies --	41.3809	55.6041	65.9187
Red. masses --	3.9550	4.4086	2.4681
Frc consts --	0.0040	0.0080	0.0063
IR Inten --	6.6264	10.0865	4.2767

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	0.02	0.00	0.00	-0.11	-0.02	-0.06	0.02	0.01	-0.08
2	1	-0.07	-0.03	-0.04	-0.19	-0.08	-0.12	0.01	-0.07	-0.15
3	6	0.01	0.03	0.22	-0.07	-0.15	-0.03	0.01	0.02	0.02
4	15	0.01	0.01	0.04	0.10	-0.04	0.09	-0.01	0.02	0.03
5	6	0.08	0.03	0.23	0.03	-0.12	0.05	0.03	0.05	0.07
6	1	-0.12	0.07	0.06	0.12	-0.17	0.16	-0.07	0.01	0.07
7	1	0.16	0.05	-0.03	-0.18	0.04	-0.10	0.06	0.10	-0.14
8	1	0.08	-0.03	0.01	0.22	0.02	0.17	0.01	0.03	0.05
9	1	-0.13	0.04	0.25	-0.05	-0.24	-0.02	-0.04	-0.01	0.04
10	1	0.07	0.04	0.31	-0.12	-0.18	-0.08	0.03	0.04	0.02
11	1	0.22	0.02	0.22	0.03	-0.05	0.04	0.08	0.08	0.06
12	1	0.05	0.04	0.34	0.06	-0.19	0.09	0.01	0.06	0.14
13	6	0.01	-0.01	-0.03	-0.02	0.05	-0.06	0.01	0.00	0.01
14	6	0.01	-0.01	-0.03	0.02	0.05	-0.01	0.01	0.01	0.06
15	1	0.03	-0.01	-0.03	-0.05	0.08	-0.08	0.03	0.03	-0.01
16	6	-0.05	0.02	-0.01	0.05	-0.04	0.03	-0.04	-0.04	0.14
17	1	0.03	-0.01	-0.03	0.04	0.08	0.00	0.05	0.05	0.08
18	1	-0.05	0.02	-0.05	0.14	-0.02	0.06	-0.09	-0.04	0.24
19	1	-0.12	0.05	-0.01	0.00	-0.05	0.01	-0.04	-0.14	0.10
20	1	-0.02	0.00	-0.02	-0.01	0.01	-0.08	0.01	-0.03	0.00
21	7	-0.04	0.01	0.10	0.05	-0.16	0.07	-0.04	0.06	0.14
22	1	-0.08	0.06	0.07	0.09	-0.24	0.13	-0.07	-0.08	0.34
23	1	0.02	-0.07	0.08	0.11	-0.11	0.10	-0.02	0.32	0.22
24	6	-0.05	0.03	0.25	-0.07	-0.22	0.00	0.00	0.02	-0.20
25	1	0.00	-0.03	0.28	-0.09	-0.14	-0.08	0.04	0.18	-0.40
26	1	-0.03	0.02	0.32	-0.06	-0.29	0.07	0.01	0.12	-0.16
27	1	-0.12	0.12	0.27	-0.15	-0.29	-0.03	-0.01	-0.27	-0.28
28	78	0.00	-0.01	-0.06	0.00	0.06	-0.01	0.00	-0.01	-0.01

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.822962

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **II_TS_III**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	7	0	2.915369	0.909764	0.616069
2	6	0	3.029313	-0.552538	0.545558
3	1	0	3.211223	1.260456	1.524811
4	1	0	2.849070	-0.958448	1.545437
5	1	0	4.035132	-0.859387	0.226520
6	1	0	-3.367121	0.320209	1.494039
7	6	0	1.095797	-2.127869	-0.116367
8	1	0	0.719550	-2.768748	-0.910383
9	1	0	1.094132	-2.570019	0.880108
10	6	0	2.001362	-1.094543	-0.427707
11	1	0	2.217765	-0.926754	-1.483807
12	1	0	1.392807	0.793930	0.291232
13	1	0	-2.552444	-2.179590	0.907607
14	15	0	-2.167046	-1.164931	0.007770
15	6	0	-3.342557	0.224187	0.401728
16	1	0	-2.690609	-1.706260	-1.186529
17	78	0	0.016808	-0.237703	-0.045076
18	6	0	-2.865906	1.530658	-0.244591
19	1	0	-4.358172	-0.020488	0.074045
20	15	0	-1.045689	1.780781	0.041170
21	1	0	-3.011481	1.499095	-1.331421
22	1	0	-3.435176	2.385967	0.134945
23	1	0	-0.712274	2.811512	-0.859344
24	1	0	-0.984542	2.493455	1.257285
25	6	0	3.565686	1.653431	-0.466317
26	1	0	4.634063	1.416700	-0.552228
27	1	0	3.073916	1.418264	-1.415607
28	1	0	3.454426	2.724897	-0.281161

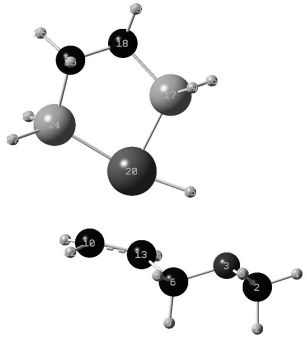
1	2	3	
A	A	A	
Frequencies --	-397.2689	45.1649	61.7174
Red. masses --	1.6597	3.8776	3.2059
Frc consts --	0.1543	0.0047	0.0072
IR Inten --	1591.4404	2.9793	1.4931

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	7	-0.18	-0.02	-0.05	-0.03	-0.01	0.10	-0.03	0.07	-0.04
2	6	0.00	-0.04	-0.01	-0.04	-0.01	0.10	-0.04	0.06	0.15
3	1	-0.40	0.08	0.00	-0.12	-0.02	0.14	-0.05	0.18	-0.08
4	1	0.01	-0.03	0.00	-0.12	-0.01	0.09	-0.12	0.18	0.18
5	1	0.05	0.13	0.03	-0.03	-0.02	0.17	-0.02	0.01	0.25
6	1	-0.01	0.01	0.00	0.19	0.03	0.22	0.09	-0.13	0.09
7	6	-0.04	0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.02	0.00	-0.01	0.16
8	1	0.00	-0.01	0.01	0.03	0.02	-0.05	0.05	-0.07	0.18
9	1	-0.01	0.00	-0.01	-0.05	-0.01	-0.03	-0.07	0.07	0.19
10	6	-0.02	0.02	-0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	-0.03	0.14

11	1	0.05	-0.05	-0.01	0.08	0.01	0.05	0.08	-0.12	0.13
12	1	0.75	0.12	0.33	-0.02	0.01	-0.04	0.01	0.04	-0.05
13	1	-0.01	0.01	-0.01	0.12	0.00	0.17	-0.02	-0.12	-0.27
14	15	0.01	0.02	0.01	0.01	-0.01	0.11	0.00	0.01	-0.12
15	6	-0.01	0.00	0.00	0.05	-0.01	0.22	0.02	-0.03	0.08
16	1	0.04	0.02	0.00	-0.12	-0.03	0.18	-0.01	0.19	-0.20
17	78	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.00	-0.02
18	6	0.01	0.00	0.00	-0.04	-0.03	0.12	-0.01	0.03	0.17
19	1	-0.01	0.01	-0.01	0.01	-0.02	0.36	0.00	0.00	0.12
20	15	0.03	0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.11	0.01	0.00	0.06
21	1	0.01	0.00	0.00	-0.17	-0.07	0.14	-0.09	0.13	0.18
22	1	0.02	0.00	0.00	-0.01	-0.02	0.15	0.02	-0.01	0.29
23	1	-0.09	0.08	0.03	-0.11	-0.08	-0.24	-0.05	0.04	0.08
24	1	-0.06	0.04	-0.01	0.12	0.12	-0.18	0.09	-0.06	0.08
25	6	-0.06	0.02	0.00	0.10	-0.01	0.19	0.00	-0.08	-0.13
26	1	-0.06	0.00	0.18	0.11	0.00	0.32	-0.01	-0.11	-0.08
27	1	0.05	-0.02	-0.03	0.22	-0.01	0.12	0.01	-0.19	-0.11
28	1	-0.09	0.01	0.00	0.07	-0.01	0.17	0.01	-0.06	-0.27

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.800035

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **III**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.310425	0.875762	0.848151
2	6	0	4.356706	1.423464	0.772651
3	7	0	3.374354	0.781051	-0.096974
4	1	0	4.564127	2.428470	0.394709
5	1	0	3.938482	1.523687	1.780137
6	6	0	3.055866	-0.581904	0.287541
7	1	0	3.709060	0.801525	-1.058255
8	1	0	2.794045	-0.592506	1.351641
9	1	0	3.912191	-1.273269	0.163196
10	6	0	1.002647	-2.090134	-0.044521
11	1	0	0.534371	-2.790399	-0.732705
12	1	0	1.042529	-2.401097	0.999136
13	6	0	1.926903	-1.158991	-0.529709
14	1	0	2.059700	-1.106685	-1.612008
15	1	0	1.180853	0.845130	-0.466741
16	1	0	-1.115464	2.652317	-1.276627
17	15	0	-1.253263	1.775794	-0.185649
18	6	0	-3.066451	1.383793	-0.117935
19	1	0	-1.024853	2.652137	0.893345
20	78	0	-0.055127	-0.156600	-0.161716
21	6	0	-3.318796	0.159131	0.769657
22	1	0	-3.386932	1.189413	-1.148737

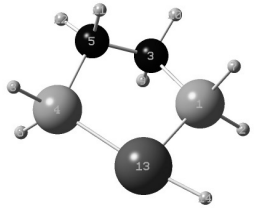
23	1	0	-3.632154	2.250538	0.240514
24	15	0	-2.108907	-1.196020	0.372290
25	1	0	-3.174421	0.411308	1.827227
26	1	0	-4.348561	-0.195590	0.657422
27	1	0	-2.246769	-2.092806	1.450379
28	1	0	-2.745927	-1.939232	-0.643866

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	35.5301	47.5052	64.3087
Red. masses --	4.1099	4.1419	3.1642
Frc consts --	0.0031	0.0055	0.0077
IR Inten --	2.4078	7.8832	1.1415

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.11	0.02	0.31	0.21	-0.32	-0.06	0.08	0.00	-0.09
2	6	-0.10	0.01	0.21	0.27	-0.20	0.01	0.11	0.04	-0.10
3	7	-0.01	0.00	0.10	0.14	-0.06	0.05	0.04	0.00	0.00
4	1	-0.07	0.01	0.22	0.37	-0.22	0.02	0.14	-0.01	-0.21
5	1	-0.21	0.01	0.16	0.35	-0.17	0.04	0.15	0.16	-0.10
6	6	-0.04	0.00	0.08	0.01	-0.02	0.06	-0.01	0.06	0.15
7	1	0.09	0.00	0.14	0.09	-0.09	0.04	0.01	-0.12	-0.01
8	1	-0.11	0.00	0.06	-0.04	0.01	0.05	-0.07	0.18	0.13
9	1	-0.03	0.00	0.14	-0.04	-0.10	0.11	-0.02	0.02	0.27
10	6	-0.01	-0.01	-0.05	-0.01	0.04	-0.02	0.01	0.01	0.15
11	1	0.02	0.01	-0.08	-0.01	0.06	-0.05	0.06	-0.04	0.17
12	1	-0.05	-0.03	-0.05	-0.03	0.01	-0.03	-0.05	0.09	0.18
13	6	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	-0.01	0.14
14	1	0.07	0.01	0.01	0.03	0.06	0.02	0.08	-0.09	0.14
15	1	-0.02	-0.01	-0.13	-0.05	0.06	-0.06	-0.01	0.00	-0.02
16	1	-0.11	-0.08	-0.15	-0.16	-0.04	-0.07	-0.07	0.00	0.01
17	15	0.00	-0.01	-0.07	-0.11	-0.02	-0.05	0.00	0.00	0.02
18	6	0.00	0.01	0.14	-0.09	-0.12	-0.04	-0.01	0.05	0.17
19	1	0.12	0.07	-0.16	-0.16	0.02	-0.07	0.11	-0.01	0.00
20	78	0.00	-0.01	-0.06	-0.01	0.04	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02
21	6	0.10	0.05	0.22	-0.02	-0.10	0.01	0.04	-0.02	0.09
22	1	-0.11	-0.03	0.18	-0.08	-0.17	-0.03	-0.12	0.14	0.19
23	1	0.05	0.03	0.17	-0.14	-0.14	-0.07	0.06	0.03	0.30
24	15	0.03	0.02	0.12	0.05	-0.04	0.06	-0.03	-0.01	-0.13
25	1	0.22	0.08	0.19	-0.04	-0.05	0.00	0.14	-0.11	0.10
26	1	0.08	0.05	0.35	0.00	-0.16	0.03	0.02	0.02	0.15
27	1	0.14	0.05	0.16	0.13	0.00	0.10	-0.07	-0.18	-0.27
28	1	-0.08	0.01	0.21	0.08	-0.14	0.10	-0.07	0.18	-0.24

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.805258

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IV**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.480748	1.619197	0.056747
2	1	0	-0.183860	2.652025	-0.847715
3	6	0	-2.202228	1.049040	-0.302822
4	15	0	-1.103195	-1.527837	-0.062693
5	6	0	-2.478183	-0.332225	0.311030
6	1	0	-1.471146	-2.120562	-1.287572

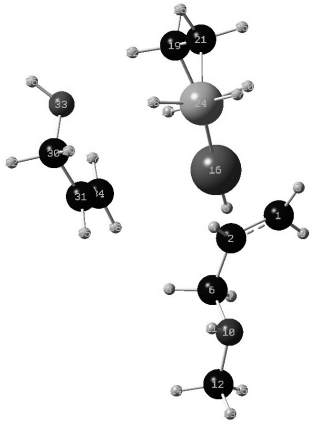
7	1	0	-0.490148	2.269552	1.304347
8	1	0	-1.336582	-2.597944	0.822315
9	1	0	-2.297599	1.020381	-1.395071
10	1	0	-2.915907	1.794524	0.067950
11	1	0	-2.551320	-0.263830	1.402780
12	1	0	-3.435400	-0.716946	-0.055197
13	78	0	0.827377	-0.111440	-0.000108
14	1	0	1.988191	0.983872	0.036559

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	97.9047	198.8596	201.5212
Red. masses --	2.7513	1.8126	7.9352
Frc consts --	0.0155	0.0422	0.1899
IR Inten --	1.4712	0.2084	6.3533

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	-0.01	-0.01	0.14	0.01	0.00	-0.03	0.18	0.16	0.02
2	1	0.05	0.16	0.37	-0.05	-0.10	-0.16	0.19	0.06	-0.09
3	6	0.05	0.00	-0.14	-0.07	0.08	0.15	0.22	0.03	0.04
4	15	0.00	-0.01	0.13	0.02	0.00	0.03	0.21	-0.14	0.00
5	6	-0.06	0.02	-0.14	-0.09	-0.05	-0.15	0.26	-0.04	-0.07
6	1	0.07	-0.25	0.22	0.15	-0.16	0.07	0.19	-0.36	0.12
7	1	-0.15	-0.26	0.27	0.17	0.13	-0.10	0.26	0.25	-0.03
8	1	-0.01	0.15	0.31	0.01	0.09	0.13	0.26	0.02	0.22
9	1	0.24	-0.02	-0.15	-0.24	0.34	0.16	0.23	0.11	0.04
10	1	-0.01	0.02	-0.28	0.02	0.03	0.42	0.14	-0.07	0.09
11	1	-0.25	0.06	-0.16	-0.35	-0.23	-0.16	0.23	-0.10	-0.07
12	1	0.01	0.01	-0.30	0.01	-0.05	-0.42	0.25	0.01	-0.11
13	78	0.00	0.00	-0.03	0.01	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00
14	1	0.01	0.00	-0.14	0.01	0.00	-0.06	-0.13	0.06	0.07

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -883.269309

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **III_TS_V**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.743994	-1.715266	0.766492
2	6	0	-2.048753	-0.358863	0.804867
3	1	0	-1.312086	-2.220497	1.627227
4	1	0	-1.831667	0.189779	1.722861
5	1	0	-0.841358	-0.965319	-1.564155
6	6	0	-3.081807	0.268349	-0.102509

7	1	0	-3.188365	-0.341077	-1.007629
8	1	0	-2.749577	1.271430	-0.430622
9	1	0	-2.208567	-2.358697	0.023276
10	7	0	-4.366437	0.281514	0.584192
11	1	0	-4.315771	0.870433	1.412596
12	6	0	-5.462570	0.731371	-0.266905
13	1	0	-6.382772	0.762994	0.323501
14	1	0	-5.301488	1.726405	-0.718647
15	1	0	-5.611944	0.009344	-1.077368
16	78	0	-0.056444	-0.664095	-0.214723
17	1	0	2.115808	-0.388015	-2.611312
18	15	0	1.895446	-1.010953	-1.369186
19	6	0	3.335316	-0.514402	-0.316076
20	1	0	2.128277	-2.358278	-1.708318
21	6	0	3.076941	-0.891541	1.147276
22	1	0	3.426865	0.573662	-0.414407
23	1	0	4.260123	-0.972124	-0.683660
24	15	0	1.375281	-0.348041	1.672639
25	1	0	3.123287	-1.978536	1.285848
26	1	0	3.836933	-0.447022	1.797794
27	1	0	1.173888	-1.054126	2.878032
28	1	0	1.584432	0.944616	2.194577
29	1	0	0.959957	3.274403	1.600670
30	6	0	1.183518	3.435689	0.532861
31	6	0	0.078764	2.873632	-0.306278
32	1	0	1.218638	4.526104	0.384436
33	8	0	2.429534	2.839258	0.194582
34	6	0	0.249405	2.172684	-1.435366
35	1	0	-0.926204	3.110789	0.043473
36	1	0	3.140484	3.464346	0.393719
37	1	0	1.246131	1.996834	-1.829800
38	1	0	-0.595453	1.852317	-2.037636

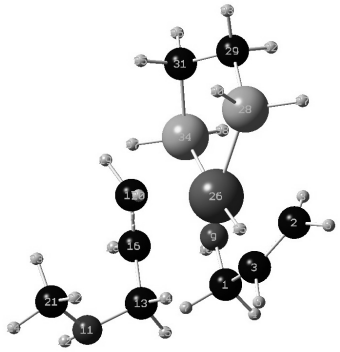
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-28.5029	26.2828	30.0304
Red. masses --	6.5862	3.9063	2.9734
Frc consts --	0.0032	0.0016	0.0016
IR Inten --	0.2344	0.6201	0.9189

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.06	0.01	-0.07	0.02	0.07	0.10	-0.03	-0.08	-0.14
2	6	0.03	0.00	-0.01	0.02	0.07	-0.01	0.02	-0.07	0.02
3	1	0.06	-0.03	-0.09	0.02	0.13	0.14	-0.04	-0.19	-0.20
4	1	-0.01	-0.05	0.03	0.04	0.14	-0.05	0.03	-0.19	0.09
5	1	0.02	0.13	-0.02	-0.02	-0.04	0.02	0.04	-0.03	-0.04
6	6	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	-0.05	0.04	0.08	0.09
7	1	0.04	0.08	-0.01	-0.05	-0.11	0.04	0.05	0.22	0.00
8	1	-0.06	0.06	0.11	0.05	-0.06	-0.19	0.06	0.12	0.26
9	1	0.07	0.03	-0.10	0.02	0.01	0.15	-0.06	0.03	-0.21
10	7	-0.01	-0.11	0.02	0.05	0.16	0.01	0.03	-0.01	0.06
11	1	-0.04	-0.19	0.09	0.11	0.28	-0.08	0.02	-0.17	0.18
12	6	-0.02	-0.06	0.06	0.03	0.08	0.00	0.06	0.19	0.12
13	1	-0.03	-0.16	0.05	0.06	0.21	0.04	0.05	0.10	0.10
14	1	-0.05	-0.01	0.16	0.05	0.00	-0.17	0.11	0.27	0.32
15	1	0.02	0.02	-0.02	-0.05	-0.04	0.12	0.06	0.35	-0.02
16	78	0.01	0.10	-0.01	0.01	-0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.02
17	1	0.10	-0.13	0.02	-0.04	-0.08	-0.05	0.06	-0.01	0.03
18	15	0.02	-0.08	0.03	-0.01	-0.05	-0.03	0.04	0.01	0.03
19	6	0.03	-0.14	0.04	0.01	-0.02	-0.07	0.00	0.05	0.06
20	1	-0.05	-0.11	0.07	-0.01	-0.05	0.01	0.08	0.01	0.06
21	6	-0.02	-0.11	0.05	0.04	0.02	-0.05	-0.02	0.06	0.06
22	1	0.08	-0.15	0.02	0.01	-0.02	-0.10	-0.02	0.05	0.05
23	1	0.01	-0.20	0.07	0.00	-0.03	-0.07	0.02	0.07	0.09
24	15	0.01	0.00	0.01	0.05	0.02	-0.03	-0.05	0.02	0.02
25	1	-0.08	-0.11	0.06	0.05	0.02	-0.03	0.00	0.06	0.07
26	1	0.00	-0.14	0.05	0.05	0.04	-0.08	-0.05	0.08	0.07
27	1	-0.07	-0.01	-0.01	0.07	0.03	-0.02	-0.06	0.03	0.02
28	1	0.08	-0.03	0.05	0.05	0.03	-0.05	-0.09	0.03	0.01

29	1	-0.07	-0.22	0.00	-0.33	-0.05	0.04	-0.12	0.03	-0.05
30	6	-0.10	-0.21	-0.01	-0.21	-0.04	0.07	-0.08	0.02	-0.04
31	6	-0.07	-0.27	0.01	-0.10	-0.04	-0.07	-0.03	-0.02	-0.08
32	1	-0.17	-0.20	-0.01	-0.20	-0.03	0.08	-0.09	0.02	-0.06
33	8	-0.07	-0.13	-0.03	-0.16	-0.02	0.22	-0.05	0.04	0.02
34	6	-0.05	-0.23	-0.02	0.04	-0.02	-0.06	0.03	-0.02	-0.07
35	1	-0.08	-0.33	0.02	-0.14	-0.07	-0.18	-0.05	-0.04	-0.12
36	1	-0.10	-0.09	-0.03	-0.19	-0.01	0.30	-0.07	0.05	0.04
37	1	-0.04	-0.14	-0.04	0.08	0.00	0.04	0.04	-0.01	-0.03
38	1	-0.03	-0.24	-0.03	0.11	-0.04	-0.15	0.06	-0.05	-0.09

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1288.836661

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **V**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.570344	3.034560	0.161189
2	6	0	0.958262	1.742554	-1.464838
3	6	0	-0.321674	2.069880	-0.967324
4	1	0	-0.602887	4.046498	-0.273286
5	1	0	1.075766	1.504015	-2.518212
6	1	0	-1.157255	2.016482	-1.663741
7	1	0	-1.551731	2.838603	0.615359
8	1	0	1.838506	2.147617	-0.971294
9	8	0	0.459081	2.953385	1.135863
10	1	0	0.427364	3.740945	1.697715
11	7	0	-4.311647	-0.367368	0.343464
12	1	0	-4.515131	0.229987	1.138770
13	6	0	-3.058872	-0.020227	-0.297343
14	1	0	-2.977819	-0.591219	-1.231417
15	1	0	-3.104956	1.039995	-0.569125
16	6	0	-1.845991	-0.294838	0.578234
17	6	0	-1.166231	-1.522125	0.565049
18	1	0	-1.799530	0.296400	1.494719
19	1	0	-0.694669	-1.902122	1.469034
20	1	0	-1.444935	-2.279723	-0.164631
21	6	0	-4.533978	-1.770485	0.644435
22	1	0	-4.495902	-2.347891	-0.287045
23	1	0	-3.814750	-2.216603	1.353643
24	1	0	-5.538675	-1.887073	1.061448
25	1	0	-0.578456	-0.379556	-1.782026
26	78	0	0.172768	-0.028893	-0.432000
27	1	0	2.543413	-1.583771	-2.149289
28	15	0	1.833823	-1.636627	-0.933086
29	6	0	3.173693	-1.561728	0.356298
30	1	0	1.449642	-2.993588	-0.950367

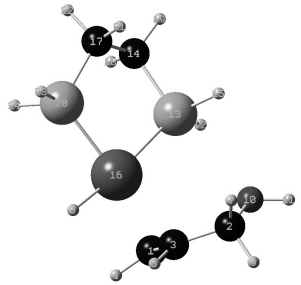
31	6	0	2.599752	-1.147519	1.717377
32	1	0	3.906100	-0.822543	0.008958
33	1	0	3.694125	-2.522841	0.424209
34	15	0	1.510140	0.347436	1.524517
35	1	0	1.991789	-1.954602	2.143837
36	1	0	3.409140	-0.945110	2.427719
37	1	0	0.964206	0.522495	2.811439
38	1	0	2.442491	1.399151	1.488484

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	41.1784	55.5460	59.6374
Red. masses --	4.4006	4.1002	2.5743
Frc consts --	0.0044	0.0075	0.0054
IR Inten --	0.3721	0.6972	0.5913

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.13	0.07	0.02	0.02	0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.06
2	6	-0.02	-0.01	-0.04	0.02	0.03	-0.01	0.01	-0.03	-0.02
3	6	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	-0.02	0.00	-0.02	-0.04
4	1	0.11	0.06	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	-0.07
5	1	-0.08	-0.03	-0.05	0.04	0.04	-0.01	0.02	-0.05	-0.01
6	1	-0.02	0.06	0.07	0.02	0.04	-0.03	0.01	-0.03	-0.04
7	1	0.16	0.09	0.11	0.02	0.01	-0.01	-0.01	0.02	-0.06
8	1	0.02	-0.03	-0.10	0.02	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.01
9	8	0.21	0.07	-0.06	0.02	-0.01	-0.01	-0.02	0.02	-0.04
10	1	0.26	0.07	-0.07	0.04	-0.01	-0.01	-0.02	0.03	-0.06
11	7	-0.01	-0.19	-0.05	0.04	-0.04	0.16	0.02	0.04	0.13
12	1	-0.08	-0.25	-0.02	0.08	-0.05	0.18	0.07	-0.15	0.28
13	6	-0.02	-0.04	0.00	-0.01	-0.01	0.07	0.01	0.15	0.16
14	1	0.05	0.01	-0.02	-0.07	0.02	0.05	-0.02	0.31	0.06
15	1	-0.11	-0.03	0.06	-0.04	0.00	0.12	0.01	0.20	0.35
16	6	-0.02	0.02	0.02	0.04	-0.03	-0.01	0.03	0.00	0.08
17	6	0.00	0.04	0.06	0.04	-0.03	-0.10	-0.02	-0.03	-0.06
18	1	-0.05	0.04	0.01	0.07	-0.08	0.02	0.11	-0.09	0.13
19	1	0.01	0.07	0.07	0.06	-0.08	-0.13	0.00	-0.13	-0.11
20	1	0.03	0.01	0.07	0.02	0.01	-0.13	-0.08	0.05	-0.12
21	6	0.10	-0.22	-0.14	0.09	-0.05	0.17	-0.01	-0.03	-0.20
22	1	0.18	-0.16	-0.18	0.04	-0.05	0.17	-0.06	0.20	-0.35
23	1	0.11	-0.21	-0.15	0.15	-0.04	0.12	0.01	-0.22	-0.34
24	1	0.09	-0.33	-0.18	0.12	-0.08	0.24	0.01	-0.10	-0.19
25	1	-0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	-0.06	-0.01	-0.02	0.01
26	78	-0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	-0.05	-0.01	-0.01	0.00
27	1	-0.09	-0.10	0.02	0.18	0.10	0.09	0.02	0.02	0.01
28	15	-0.09	-0.05	0.02	0.04	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
29	6	-0.08	-0.10	0.01	-0.09	-0.09	0.16	0.02	0.04	0.01
30	1	-0.16	-0.03	0.04	0.02	0.04	-0.13	0.05	0.00	0.01
31	6	-0.04	-0.03	0.01	-0.20	-0.09	0.11	0.01	0.02	0.01
32	1	-0.03	-0.15	-0.01	-0.01	-0.12	0.26	0.01	0.06	0.01
33	1	-0.13	-0.13	0.03	-0.16	-0.12	0.18	0.04	0.05	0.00
34	15	0.04	0.03	-0.03	-0.09	-0.02	0.03	-0.02	0.00	0.00
35	1	-0.07	0.02	0.04	-0.30	-0.07	0.03	0.03	0.01	0.00
36	1	-0.02	-0.05	-0.01	-0.26	-0.16	0.20	0.01	0.04	0.01
37	1	0.09	0.11	-0.02	-0.19	0.01	-0.01	-0.03	-0.01	0.00
38	1	0.11	-0.03	-0.09	-0.02	-0.08	0.10	-0.04	0.02	0.01

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1288.854678

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VI**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.057825	-0.612389	1.118855
2	6	0	-2.822550	0.648601	-0.957084
3	6	0	-2.360515	-0.578989	-0.229567
4	1	0	-2.032502	-1.559092	1.652842
5	1	0	-2.537157	-1.512171	-0.762966
6	1	0	-2.132564	0.294889	1.711802
7	1	0	-2.392529	0.673798	-1.969398
8	1	0	-0.228207	-2.192247	-0.117698
9	1	0	-3.914858	0.554334	-1.069805
10	8	0	-2.486275	1.811822	-0.223992
11	1	0	-3.052581	2.545833	-0.501824
12	1	0	-0.097853	2.528841	1.313782
13	15	0	0.386400	1.718019	0.270463
14	6	0	2.237285	1.839199	0.440873
15	1	0	0.114888	2.538028	-0.841847
16	78	0	-0.085549	-0.611270	0.062899
17	6	0	2.931377	0.834544	-0.489299
18	1	0	2.481738	1.626623	1.488969
19	1	0	2.584867	2.855687	0.227755
20	15	0	2.144619	-0.838342	-0.335372
21	1	0	2.825250	1.139006	-1.537928
22	1	0	4.004128	0.772497	-0.276802
23	1	0	2.568182	-1.569656	-1.459247
24	1	0	2.840335	-1.492864	0.699103

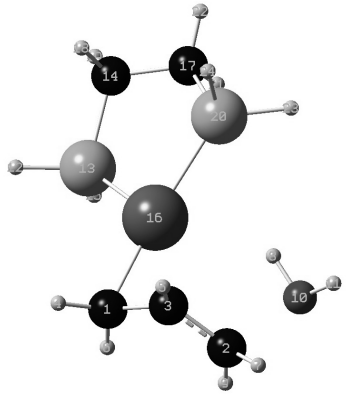
	1	2	3
A	A	A	
Frequencies --	46.8311	63.6999	98.9394
Red. masses --	3.8875	4.0438	4.7547
Frc consts --	0.0050	0.0097	0.0274
IR Inten --	0.7403	4.6889	4.4123

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-0.05	-0.13	-0.09	0.10	0.04	0.13	0.02	0.03	0.05
2	6	0.04	0.16	0.05	-0.12	-0.05	0.16	0.13	0.08	0.02
3	6	0.02	0.06	-0.10	-0.04	-0.02	0.16	0.03	0.05	0.04
4	1	-0.09	-0.20	-0.22	0.16	0.06	0.16	-0.05	0.03	0.05
5	1	0.04	0.13	-0.24	-0.09	-0.04	0.21	-0.04	0.06	0.05
6	1	-0.05	-0.21	0.02	0.15	0.06	0.10	0.09	0.03	0.05
7	1	0.06	0.30	0.07	-0.27	-0.11	0.09	0.08	-0.01	0.00
8	1	0.04	-0.03	0.07	-0.01	0.00	-0.01	0.02	-0.05	0.12
9	1	0.04	0.18	0.01	-0.14	-0.04	0.32	0.11	0.21	0.08
10	8	0.02	0.06	0.22	0.01	-0.02	0.04	0.30	0.08	-0.05

11	1	0.02	0.10	0.32	0.00	-0.01	0.06	0.35	0.12	-0.04
12	1	-0.04	0.03	-0.12	-0.09	0.05	-0.18	-0.23	0.06	-0.21
13	15	-0.05	0.01	-0.10	0.00	0.01	-0.11	-0.10	0.00	-0.10
14	6	-0.05	0.07	-0.13	-0.02	-0.01	0.09	-0.13	0.02	0.10
15	1	-0.08	-0.03	-0.13	0.11	-0.03	-0.17	0.04	-0.09	-0.19
16	78	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.01	-0.06	-0.01	-0.04	0.02
17	6	-0.02	0.00	-0.03	0.08	-0.04	0.20	-0.04	0.11	0.08
18	1	-0.03	0.18	-0.11	-0.15	0.02	0.13	-0.22	-0.06	0.11
19	1	-0.08	0.06	-0.23	0.02	-0.02	0.11	-0.12	0.05	0.21
20	15	0.03	0.00	0.13	0.02	-0.02	0.10	-0.01	0.07	-0.11
21	1	-0.02	-0.11	-0.06	0.25	-0.05	0.19	0.03	0.19	0.09
22	1	-0.01	0.05	-0.03	0.05	-0.07	0.36	-0.05	0.11	0.14
23	1	0.11	-0.13	0.24	0.12	-0.01	0.13	-0.07	0.23	-0.24
24	1	-0.01	0.15	0.25	-0.10	-0.06	0.16	0.08	-0.07	-0.25

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1076.370983

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VI_TS_I**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.697935	-1.672387	-0.149028
2	6	0	-3.252144	0.249791	0.284079
3	6	0	-2.363893	-0.445084	-0.585009
4	1	0	-1.561494	-2.448374	-0.902231
5	1	0	-2.500150	-0.269977	-1.651632
6	1	0	-1.955760	-2.070937	0.833774
7	1	0	-4.089265	0.801176	-0.137908
8	1	0	-1.514144	1.611113	0.755664
9	1	0	-3.427030	-0.145573	1.280937
10	8	0	-2.452430	1.819522	1.001553
11	1	0	-2.709732	2.614582	0.499021
12	1	0	2.027590	-2.556004	-0.015324
13	15	0	1.687695	-1.293598	0.509662
14	6	0	3.159696	-0.233196	0.105661
15	1	0	1.811141	-1.556379	1.890033
16	78	0	-0.219638	-0.229581	-0.131393
17	6	0	2.816895	1.251033	0.281519
18	1	0	3.425328	-0.446985	-0.936857
19	1	0	4.018843	-0.511948	0.724913
20	15	0	1.146128	1.637360	-0.449430
21	1	0	2.762444	1.510312	1.346034
22	1	0	3.588870	1.883518	-0.168712

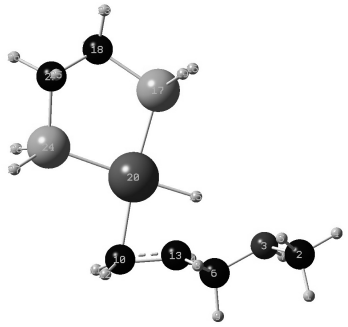
23	1	0	0.949430	2.965520	-0.005661
24	1	0	1.442050	1.913755	-1.802620

	1	2	3
A	A	A	
Frequencies --	-287.9970	41.9895	59.3662
Red. masses --	6.0389	4.5347	3.5610
Frc consts --	0.2951	0.0047	0.0074
IR Inten --	194.8719	3.2628	0.8441

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.10	-0.06	0.00	-0.03	0.02	-0.06	-0.01	-0.01	0.11
2	6	-0.10	-0.27	-0.20	0.02	0.03	0.03	0.05	0.02	0.18
3	6	-0.12	-0.19	-0.08	-0.01	0.05	-0.01	-0.04	-0.02	0.12
4	1	0.14	-0.09	0.04	-0.03	0.05	-0.09	-0.08	-0.03	0.12
5	1	0.05	-0.14	-0.10	-0.01	0.11	0.00	-0.14	-0.07	0.13
6	1	0.07	-0.04	0.00	-0.04	-0.02	-0.08	0.07	0.02	0.14
7	1	0.12	0.07	-0.14	0.08	0.14	0.05	-0.02	-0.03	0.24
8	1	0.02	0.41	0.18	0.12	-0.20	0.30	0.07	0.10	-0.14
9	1	0.01	-0.01	-0.08	-0.06	-0.07	-0.02	0.18	0.10	0.23
10	8	0.09	0.37	0.21	0.12	-0.14	0.28	0.09	0.12	-0.06
11	1	0.09	0.42	0.31	0.23	-0.06	0.36	0.03	0.06	-0.13
12	1	-0.10	0.01	-0.03	0.02	0.01	0.26	0.09	0.06	-0.20
13	15	-0.04	0.01	-0.01	-0.03	0.05	0.13	0.01	-0.01	-0.06
14	6	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	0.03	0.16	0.00	0.08	0.17
15	1	-0.08	0.01	-0.01	-0.13	0.16	0.16	-0.07	-0.19	-0.09
16	78	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.02	-0.04
17	6	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.04	0.01	-0.09	0.06	0.20
18	1	-0.02	-0.01	0.00	0.07	-0.05	0.20	0.14	0.15	0.19
19	1	-0.04	-0.03	0.00	-0.05	0.08	0.24	-0.06	0.09	0.26
20	15	0.01	0.02	0.00	0.01	-0.03	-0.12	-0.01	0.00	0.00
21	1	0.00	0.00	0.00	-0.09	0.13	-0.01	-0.24	0.01	0.20
22	1	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	-0.06	0.12	0.33
23	1	-0.01	0.01	0.01	-0.01	0.02	-0.27	-0.09	0.01	-0.07
24	1	0.01	0.02	0.00	0.08	-0.18	-0.13	0.14	-0.05	0.02

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1076.337474

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **III_TS_VII**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.389127	0.880338	1.015849
2	6	0	4.467301	1.460551	0.845850
3	7	0	3.536645	0.831129	-0.088087
4	1	0	4.745067	2.446250	0.462322
5	1	0	3.969983	1.605077	1.811104
6	6	0	3.128842	-0.504499	0.301572
7	1	0	3.955507	0.809945	-1.015751
8	1	0	2.811595	-0.481127	1.350172

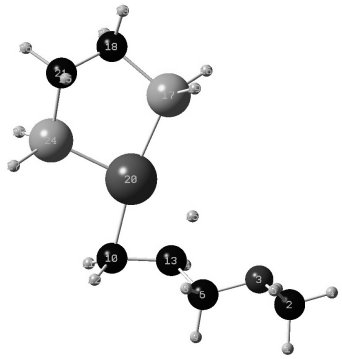
9	1	0	3.937101	-1.257338	0.228292
10	6	0	1.069995	-2.007818	-0.100448
11	1	0	0.714994	-2.750124	-0.813547
12	1	0	1.177171	-2.370988	0.922150
13	6	0	1.992299	-1.010880	-0.561283
14	1	0	2.196721	-1.009078	-1.634345
15	1	0	1.335145	0.430684	-0.627892
16	1	0	-1.061494	2.613291	-1.417305
17	15	0	-1.188815	1.791067	-0.282236
18	6	0	-3.017954	1.499574	-0.129528
19	1	0	-0.889346	2.715893	0.738436
20	78	0	-0.119848	-0.245701	-0.170221
21	6	0	-3.296615	0.337500	0.833281
22	1	0	-3.386316	1.264617	-1.135541
23	1	0	-3.531029	2.408798	0.200726
24	15	0	-2.161776	-1.090044	0.475588
25	1	0	-3.107390	0.639855	1.870549
26	1	0	-4.343428	0.021920	0.772542
27	1	0	-2.274297	-1.918737	1.608250
28	1	0	-2.851855	-1.864400	-0.479127

1	2	3
A	A	A
Frequencies -- -469.3757	36.7080	52.9970
Red. masses -- 1.5125	3.9340	4.2328
Frc consts -- 0.1963	0.0031	0.0070
IR Inten -- 15.7524	2.6968	3.1326

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.02	-0.02	-0.02	-0.19	0.12	0.29	-0.15	0.31	-0.03
2	6	-0.01	-0.01	-0.01	-0.20	0.08	0.17	-0.21	0.19	-0.09
3	7	-0.03	0.00	-0.01	-0.07	0.02	0.08	-0.11	0.04	-0.09
4	1	-0.01	-0.01	-0.01	-0.20	0.08	0.18	-0.30	0.20	-0.14
5	1	-0.01	-0.01	0.00	-0.31	0.07	0.11	-0.26	0.19	-0.12
6	6	-0.05	0.01	0.00	-0.05	0.01	0.05	0.00	0.02	-0.05
7	1	-0.05	0.00	-0.01	0.03	0.03	0.12	-0.08	0.05	-0.08
8	1	-0.01	-0.01	0.01	-0.10	-0.01	0.03	0.05	0.02	-0.04
9	1	-0.04	0.02	-0.02	-0.02	0.03	0.09	0.05	0.07	-0.08
10	6	0.04	-0.07	0.00	-0.01	-0.02	-0.02	0.01	-0.04	0.03
11	1	-0.09	-0.01	0.00	0.01	-0.02	-0.03	0.01	-0.06	0.05
12	1	-0.06	-0.05	0.02	-0.03	-0.02	-0.02	0.02	-0.02	0.04
13	6	0.00	-0.14	0.04	0.01	-0.03	-0.01	-0.01	-0.04	0.00
14	1	-0.17	0.13	0.02	0.06	-0.04	0.00	-0.04	-0.05	-0.01
15	1	-0.50	0.78	0.12	0.00	-0.04	-0.09	0.02	-0.05	0.03
16	1	0.06	-0.07	-0.02	-0.06	-0.07	-0.12	0.21	0.10	0.17
17	15	-0.01	-0.02	0.01	0.03	0.00	-0.06	0.11	0.02	0.10
18	6	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.14	0.09	0.11	-0.01
19	1	0.04	-0.03	0.00	0.16	0.05	-0.15	0.12	-0.07	0.18
20	78	0.01	0.02	0.00	0.00	-0.02	-0.05	0.01	-0.04	0.02
21	6	0.00	0.00	0.00	0.11	0.08	0.19	-0.01	0.07	-0.09
22	1	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.04	0.18	0.13	0.19	-0.04
23	1	0.00	0.00	0.00	0.10	0.07	0.17	0.12	0.12	0.02
24	15	-0.02	-0.03	0.00	0.03	0.04	0.09	-0.06	0.03	-0.10
25	1	0.00	0.00	0.00	0.23	0.09	0.17	-0.05	0.00	-0.06
26	1	0.00	0.01	0.00	0.09	0.11	0.32	-0.02	0.12	-0.16
27	1	-0.09	-0.01	0.01	0.09	0.04	0.10	-0.18	-0.03	-0.15
28	1	-0.08	-0.01	0.03	-0.09	0.07	0.15	-0.04	0.12	-0.19

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.800775

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VII**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.580134	0.650933	1.054389
2	6	0	4.734826	1.335309	0.872183
3	7	0	3.755766	0.824027	-0.083906
4	1	0	5.131946	2.285216	0.503509
5	1	0	4.239409	1.529858	1.829837
6	6	0	3.206226	-0.465447	0.286226
7	1	0	4.188451	0.764483	-1.003632
8	1	0	2.853918	-0.404252	1.322866
9	1	0	3.934574	-1.296904	0.244279
10	6	0	1.093908	-1.892557	-0.153348
11	1	0	0.828445	-2.665147	-0.875286
12	1	0	1.275055	-2.292341	0.846377
13	6	0	2.035152	-0.844824	-0.616954
14	1	0	2.309421	-0.944636	-1.672566
15	1	0	1.482915	0.269289	-0.697672
16	1	0	-1.193540	2.642162	-1.423260
17	15	0	-1.260987	1.812757	-0.286885
18	6	0	-3.079544	1.472354	-0.092044
19	1	0	-0.975005	2.754366	0.723242
20	78	0	-0.172860	-0.251917	-0.172791
21	6	0	-3.305537	0.302346	0.875601
22	1	0	-3.466212	1.229120	-1.089070
23	1	0	-3.610520	2.365050	0.253796
24	15	0	-2.142552	-1.092555	0.493654
25	1	0	-3.101982	0.608155	1.909194
26	1	0	-4.343258	-0.046150	0.837450
27	1	0	-2.185622	-1.925799	1.626934
28	1	0	-2.812506	-1.888176	-0.456839

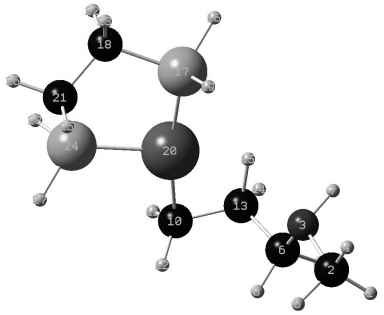
1	2	3
A	A	A
Frequencies -- 33.9778	50.5432	64.9154
Red. masses -- 4.0501	4.2832	3.0936
Frc consts -- 0.0028	0.0064	0.0077
IR Inten -- 2.6399	1.9560	0.7863

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.20	-0.19	-0.22	-0.08	0.26	-0.12	-0.07	-0.04	0.02
2	6	0.23	-0.12	-0.14	-0.15	0.17	-0.12	-0.11	-0.06	0.10
3	7	0.11	-0.04	-0.06	-0.11	0.05	-0.10	-0.07	0.00	0.02
4	1	0.27	-0.15	-0.17	-0.26	0.20	-0.15	-0.16	0.01	0.22
5	1	0.33	-0.09	-0.10	-0.16	0.14	-0.12	-0.13	-0.22	0.11
6	6	0.05	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.07	0.00	-0.07	-0.14
7	1	0.03	-0.07	-0.10	-0.11	0.07	-0.10	-0.05	0.13	0.02
8	1	0.10	0.03	-0.01	0.05	-0.02	-0.05	0.04	-0.22	-0.12
9	1	0.01	-0.05	-0.04	0.06	0.05	-0.11	0.03	-0.04	-0.27
10	6	0.01	0.04	0.03	0.00	-0.05	0.01	-0.02	-0.02	-0.14

11	1	0.01	0.04	0.03	-0.01	-0.05	0.02	-0.09	0.04	-0.17
12	1	0.02	0.04	0.03	0.00	-0.04	0.01	0.04	-0.08	-0.17
13	6	0.00	0.05	0.02	-0.02	-0.05	-0.01	-0.03	-0.01	-0.13
14	1	-0.04	0.07	0.01	-0.06	-0.03	-0.03	-0.07	0.04	-0.14
15	1	0.01	0.05	0.09	-0.02	-0.03	0.01	-0.01	0.01	-0.06
16	1	0.01	0.05	0.07	0.25	0.13	0.19	0.06	-0.01	-0.01
17	15	-0.06	0.00	0.04	0.11	0.02	0.11	-0.01	0.00	-0.01
18	6	-0.06	-0.08	-0.13	0.08	0.09	-0.07	-0.01	-0.07	-0.16
19	1	-0.18	-0.03	0.10	0.07	-0.09	0.23	-0.13	0.01	0.01
20	78	-0.01	0.03	0.04	0.01	-0.03	0.04	0.01	0.02	0.02
21	6	-0.11	-0.10	-0.17	-0.05	0.05	-0.15	-0.04	0.00	-0.09
22	1	0.04	-0.08	-0.17	0.16	0.15	-0.12	0.10	-0.16	-0.18
23	1	-0.13	-0.10	-0.17	0.08	0.09	-0.08	-0.09	-0.07	-0.28
24	15	-0.01	-0.04	-0.07	-0.06	0.02	-0.10	0.05	0.01	0.12
25	1	-0.21	-0.10	-0.15	-0.15	-0.01	-0.12	-0.14	0.09	-0.10
26	1	-0.09	-0.14	-0.27	-0.06	0.08	-0.27	-0.02	-0.05	-0.14
27	1	-0.05	-0.03	-0.07	-0.18	-0.01	-0.12	0.10	0.17	0.24
28	1	0.09	-0.09	-0.11	-0.01	0.07	-0.17	0.10	-0.17	0.24

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.805369

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VII_TS_VIII**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	4.975715	1.570062	0.971984
2	6	0	3.908874	1.696432	1.218566
3	7	0	3.001296	1.095387	0.242757
4	1	0	3.695854	2.766673	1.293443
5	1	0	3.729534	1.248632	2.201921
6	6	0	3.243019	-0.323893	0.031338
7	1	0	3.098492	1.591671	-0.641926
8	1	0	3.314441	-0.794535	1.017705
9	1	0	4.192273	-0.533035	-0.491438
10	6	0	1.191462	-1.913555	-0.011572
11	1	0	0.878324	-2.813327	-0.543717
12	1	0	1.466513	-2.117304	1.024472
13	6	0	2.098939	-0.990898	-0.756800
14	1	0	2.383799	-1.384219	-1.738835
15	1	0	1.478827	-0.027274	-1.154093
16	1	0	-1.354538	2.285157	-1.889371
17	15	0	-1.246045	1.683177	-0.619828
18	6	0	-3.016374	1.388211	-0.127209
19	1	0	-0.857464	2.800173	0.148511
20	78	0	-0.099098	-0.317132	-0.229226
21	6	0	-3.086678	0.427663	1.068311
22	1	0	-3.521560	0.956016	-0.999375
23	1	0	-3.520891	2.330943	0.107368

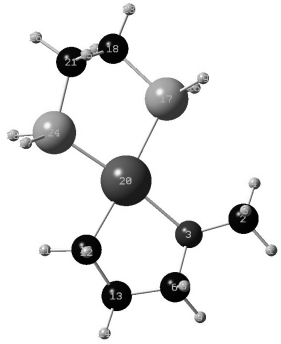
24	15	0	-1.944991	-1.011840	0.814347
25	1	0	-2.760536	0.928247	1.988181
26	1	0	-4.111110	0.076502	1.232913
27	1	0	-1.832491	-1.616304	2.080459
28	1	0	-2.704563	-1.973329	0.118524

1	2	3	
A	A	A	
Frequencies --	-75.0788	38.2724	55.6786
Red. masses --	2.3919	3.8499	4.0033
Frc consts --	0.0079	0.0033	0.0073
IR Inten --	0.6585	2.7506	0.9151

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.14	-0.13	0.13	0.20	-0.14	-0.16	0.08	-0.17	0.26
2	6	0.12	0.06	-0.05	0.23	-0.14	-0.04	0.07	-0.09	0.18
3	7	0.17	0.08	-0.11	0.12	-0.06	0.02	0.09	0.00	0.10
4	1	0.27	0.10	-0.21	0.26	-0.14	0.06	0.14	-0.08	0.20
5	1	-0.10	0.21	-0.02	0.32	-0.20	-0.05	-0.04	-0.11	0.16
6	6	-0.04	0.01	0.14	0.07	-0.05	-0.09	0.01	-0.01	0.08
7	1	0.40	-0.06	-0.16	0.04	0.00	0.04	0.19	0.02	0.12
8	1	-0.27	0.14	0.22	0.16	-0.11	-0.13	-0.06	-0.03	0.07
9	1	0.01	-0.24	0.33	0.02	-0.03	-0.20	0.02	-0.06	0.12
10	6	0.00	-0.02	-0.07	0.00	0.04	0.02	0.00	0.02	-0.03
11	1	0.02	0.03	-0.16	-0.02	0.03	0.05	0.01	0.04	-0.07
12	1	-0.04	-0.11	-0.08	0.03	0.06	0.02	-0.02	-0.02	-0.04
13	6	-0.01	0.07	0.05	-0.01	0.02	-0.03	0.01	0.05	0.02
14	1	0.00	0.21	0.00	-0.09	0.01	-0.05	0.03	0.10	0.01
15	1	-0.02	0.14	0.17	0.00	0.05	0.04	0.02	0.09	0.06
16	1	0.03	0.01	0.03	-0.03	-0.02	-0.02	-0.22	-0.20	-0.18
17	15	0.01	0.00	0.03	-0.08	-0.01	-0.02	-0.09	-0.05	-0.12
18	6	0.00	0.01	0.01	-0.09	-0.13	-0.14	-0.04	-0.05	0.07
19	1	0.01	-0.01	0.04	-0.20	0.01	0.01	-0.06	0.05	-0.28
20	78	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.04	0.03	-0.01	0.01	-0.04
21	6	-0.02	-0.01	-0.01	-0.11	-0.10	-0.12	0.09	0.04	0.15
22	1	0.00	0.03	-0.01	0.01	-0.19	-0.17	-0.12	-0.12	0.15
23	1	0.00	0.01	0.02	-0.18	-0.16	-0.20	-0.03	-0.04	0.05
24	15	-0.04	-0.02	-0.03	0.00	-0.03	-0.01	0.06	0.03	0.11
25	1	-0.02	-0.03	0.00	-0.20	-0.05	-0.11	0.19	0.10	0.08
26	1	-0.03	0.00	-0.02	-0.10	-0.16	-0.18	0.11	0.05	0.28
27	1	-0.05	-0.04	-0.04	-0.01	0.03	0.03	0.19	0.09	0.13
28	1	-0.05	0.00	-0.05	0.10	-0.12	0.01	0.00	-0.01	0.23

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.799218

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VIII**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	1	0	3.085807	2.698127	0.324730
2	6	0	2.084147	2.275336	0.467333
3	7	0	1.975785	0.959996	-0.203401
4	1	0	1.347152	2.965585	0.051127
5	1	0	1.898121	2.150755	1.536000
6	6	0	3.107471	0.053236	0.168904
7	1	0	2.052428	1.121729	-1.210693
8	1	0	3.148622	0.028478	1.263599
9	1	0	4.049845	0.477039	-0.201177
10	6	0	1.423677	-1.755413	0.119699
11	1	0	1.073583	-2.643686	-0.418862
12	1	0	1.474088	-2.017987	1.187110
13	6	0	2.801703	-1.321362	-0.386281
14	1	0	3.582692	-2.030722	-0.079949
15	1	0	2.820557	-1.291616	-1.484487
16	1	0	-1.453411	2.651494	-1.107350
17	15	0	-1.447681	1.635962	-0.125768
18	6	0	-3.118986	0.845457	-0.350422
19	1	0	-1.629920	2.444571	1.019132
20	78	0	0.136116	-0.124098	-0.026077
21	6	0	-3.186386	-0.478287	0.421135
22	1	0	-3.247638	0.672713	-1.425816
23	1	0	-3.917431	1.523021	-0.031658
24	15	0	-1.651661	-1.466592	0.106871
25	1	0	-3.231842	-0.295687	1.501686
26	1	0	-4.079157	-1.051234	0.148387
27	1	0	-1.664243	-2.482743	1.081460
28	1	0	-1.936456	-2.214501	-1.054189

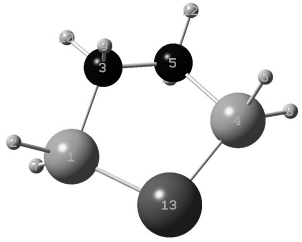
1	2	3	
A	A	A	
Frequencies --	49.6627	60.2636	97.3392
Red. masses --	3.2130	3.3442	2.8605
Frc consts --	0.0047	0.0072	0.0160
IR Inten --	1.1685	1.9144	1.4852

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.03	0.04	-0.08	-0.06	-0.02	0.36	-0.11	0.06	0.00
2	6	-0.05	0.06	-0.12	-0.06	-0.05	0.25	-0.11	0.05	-0.04
3	7	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.02	0.09	-0.04	0.02	0.00
4	1	-0.01	0.02	-0.26	-0.04	-0.01	0.29	-0.10	0.01	-0.11
5	1	-0.14	0.17	-0.12	-0.12	-0.19	0.22	-0.17	0.08	-0.04
6	6	-0.03	0.02	0.19	0.00	0.00	0.04	-0.04	0.05	0.09
7	1	0.09	-0.12	0.00	0.04	0.14	0.11	0.01	-0.02	0.00
8	1	-0.17	0.06	0.20	0.00	-0.05	0.04	-0.17	-0.01	0.09
9	1	0.01	0.02	0.30	0.00	0.03	0.06	-0.02	0.10	0.21
10	6	-0.01	-0.01	0.01	0.01	0.00	-0.03	0.02	-0.03	-0.20
11	1	0.05	0.01	-0.07	0.01	0.01	-0.06	0.06	0.08	-0.40
12	1	-0.13	-0.06	0.01	0.01	-0.03	-0.04	-0.03	-0.24	-0.25
13	6	0.06	0.00	0.19	0.00	0.03	-0.03	0.06	0.07	-0.03
14	1	0.03	0.02	0.32	0.01	0.02	-0.06	0.06	0.08	-0.02
15	1	0.21	-0.03	0.20	-0.01	0.08	-0.02	0.16	0.16	-0.03
16	1	-0.05	0.02	0.07	-0.03	-0.15	-0.29	0.15	0.05	0.08
17	15	0.01	0.01	0.05	0.01	0.00	-0.14	0.05	0.01	0.04
18	6	-0.02	0.04	0.18	-0.02	-0.01	0.07	0.06	0.05	-0.11
19	1	0.13	-0.01	0.08	0.08	0.18	-0.25	-0.02	-0.03	0.06
20	78	0.00	-0.01	-0.04	0.00	-0.01	-0.03	0.00	-0.02	0.00
21	6	0.03	0.01	0.13	0.04	0.05	0.18	-0.03	0.08	-0.06
22	1	-0.12	0.09	0.18	-0.12	-0.09	0.10	0.17	0.01	-0.11
23	1	0.02	0.04	0.28	0.02	0.02	0.10	0.04	0.07	-0.21
24	15	-0.01	0.00	-0.06	0.00	0.01	0.08	-0.03	0.01	0.12
25	1	0.13	-0.04	0.14	0.17	0.13	0.17	-0.11	0.13	-0.07
26	1	0.00	0.04	0.18	0.00	0.04	0.32	-0.02	0.09	-0.10
27	1	0.03	-0.08	-0.15	0.06	0.03	0.10	-0.07	0.16	0.27
28	1	-0.10	0.11	-0.11	-0.12	-0.01	0.11	-0.02	-0.16	0.22

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1095.857481

II.2.b. Mécanisme faisant intervenir des complexes de platine(0)

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IX**



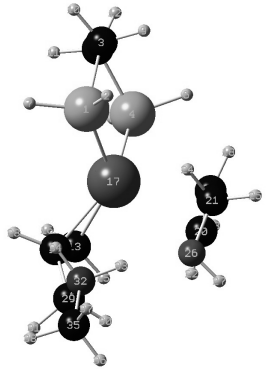
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	0.645841	1.691965	-0.055766
2	1	0	0.898097	2.800556	0.802429
3	6	0	2.216171	0.709467	0.302689
4	15	0	0.645977	-1.691928	0.055842
5	6	0	2.216190	-0.709327	-0.302793
6	1	0	1.010214	-2.345801	1.264739
7	1	0	1.010071	2.346260	-1.264437
8	1	0	0.898486	-2.800746	-0.801997
9	1	0	2.284173	0.647570	1.396389
10	1	0	3.098519	1.261600	-0.044878
11	1	0	2.284064	-0.647435	-1.396503
12	1	0	3.098619	-1.261390	0.044680
13	78	0	-0.776329	-0.000026	-0.000012

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	115.5374	203.3553	211.6561
Red. masses --	2.5003	7.5317	1.8047
Frc consts --	0.0197	0.1835	0.0476
IR Inten --	0.4201	0.0738	0.0060

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	-0.01	0.00	0.13	0.18	-0.15	0.02	0.02	-0.01	-0.03
2	1	-0.05	-0.18	0.37	0.28	-0.01	-0.18	0.00	0.07	-0.13
3	6	0.04	-0.01	-0.13	0.24	-0.03	0.03	-0.07	-0.07	0.15
4	15	0.01	0.00	0.13	0.18	0.15	-0.02	0.02	0.01	0.03
5	6	-0.04	-0.01	-0.13	0.24	0.03	-0.03	-0.07	0.07	-0.15
6	1	0.06	0.29	0.27	0.15	0.35	0.10	0.15	0.16	0.08
7	1	-0.06	0.29	0.27	0.15	-0.35	-0.10	0.15	-0.16	-0.08
8	1	0.05	-0.18	0.37	0.28	0.01	0.18	0.00	-0.07	0.13
9	1	0.22	-0.03	-0.14	0.28	-0.06	0.02	-0.31	-0.29	0.15
10	1	-0.01	-0.01	-0.26	0.18	0.06	0.01	0.02	-0.04	0.43
11	1	-0.22	-0.03	-0.14	0.28	0.06	-0.02	-0.31	0.29	-0.15
12	1	0.01	-0.01	-0.26	0.18	-0.06	-0.01	0.02	0.04	-0.43
13	78	0.00	0.00	-0.03	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -882.834072

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **II_TS_X**



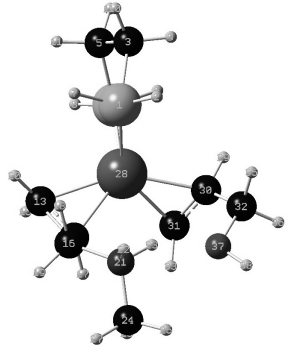
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-1.076517	0.642995	1.761164
2	1	0	-0.642536	1.869465	2.335758
3	6	0	-2.903846	1.004080	1.604654
4	15	0	-2.575987	-0.304641	-0.852370
5	6	0	-3.594960	-0.003467	0.681449
6	1	0	-3.130187	0.637284	-1.759611
7	1	0	-1.019733	-0.114028	2.957869
8	1	0	-3.207899	-1.452109	-1.382855
9	1	0	-2.981126	2.016559	1.188735
10	1	0	-3.380136	1.022765	2.590816
11	1	0	-3.696697	-0.973706	1.182250
12	1	0	-4.602824	0.338053	0.421590
13	6	0	0.366375	-2.234770	-0.856823
14	6	0	1.154492	-1.819300	0.264012
15	1	0	0.808748	-2.229939	-1.852617
16	1	0	-0.385810	-3.006469	-0.712552
17	78	0	-0.340776	-0.316515	-0.194981
18	1	0	-0.582977	2.328592	-1.439869
19	6	0	0.379929	1.836274	-1.312969
20	6	0	0.688133	0.769168	-2.115533
21	6	0	1.372028	2.645826	-0.521220
22	1	0	1.704539	0.388983	-2.179869
23	1	0	0.011771	0.442138	-2.897386
24	1	0	1.039979	2.803755	0.508534
25	1	0	1.473967	3.642139	-0.976001
26	8	0	2.670073	2.048951	-0.421818
27	1	0	3.140117	2.173755	-1.259835
28	1	0	0.917524	-2.286045	1.222788
29	6	0	2.620576	-1.534233	0.103477
30	1	0	2.890819	-1.299554	-0.930070
31	1	0	3.240508	-2.376680	0.436905
32	7	0	3.037124	-0.347350	0.939578
33	1	0	2.753849	0.522852	0.430898
34	1	0	2.475840	-0.359778	1.795927
35	6	0	4.486017	-0.274699	1.265551
36	1	0	5.055781	-0.285629	0.334622
37	1	0	4.685470	0.652234	1.806489
38	1	0	4.766147	-1.135183	1.875993

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-95.7353	40.6497	57.4495
Red. masses --	8.5826	3.8992	4.1781
Frc consts --	0.0463	0.0038	0.0081

IR Inten	--	5.8529			2.4018			1.8855	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	-0.02	-0.13	0.04	0.09	-0.01	0.00	0.03	-0.12	0.06
2 1	0.03	-0.14	0.03	0.10	0.00	-0.03	0.09	-0.19	0.17
3 6	0.00	-0.06	0.02	0.07	-0.05	0.10	0.06	0.02	0.06
4 15	-0.01	-0.03	0.00	-0.03	-0.01	0.07	0.02	0.18	-0.05
5 6	-0.02	-0.03	0.00	0.05	-0.05	0.13	0.00	0.16	-0.06
6 1	-0.01	-0.03	0.00	-0.11	-0.02	0.11	0.17	0.33	0.01
7 1	-0.06	-0.12	0.05	0.17	0.00	0.00	-0.03	-0.23	-0.01
8 1	-0.03	-0.03	0.00	-0.04	-0.02	0.09	-0.10	0.30	-0.17
9 1	0.04	-0.05	0.03	0.03	-0.04	0.12	0.14	0.07	0.16
10 1	-0.02	-0.06	0.01	0.13	-0.07	0.13	0.04	-0.05	0.05
11 1	-0.05	-0.03	-0.02	0.10	-0.06	0.13	-0.11	0.13	-0.14
12 1	-0.01	0.00	-0.01	0.03	-0.08	0.19	0.04	0.28	-0.06
13 6	-0.08	-0.10	0.20	0.01	0.03	-0.10	0.00	-0.05	0.02
14 6	-0.03	0.01	0.10	-0.03	-0.03	-0.05	0.00	-0.03	0.01
15 1	-0.15	-0.21	0.17	0.04	0.07	-0.08	-0.01	-0.05	0.02
16 1	-0.12	-0.03	0.33	-0.01	0.03	-0.16	0.00	-0.05	0.03
17 78	0.04	0.10	-0.06	0.01	0.02	-0.03	0.01	-0.03	0.01
18 1	-0.08	-0.20	0.09	-0.01	-0.01	-0.05	-0.04	-0.09	-0.14
19 6	-0.14	-0.28	0.23	-0.02	-0.01	-0.06	-0.03	-0.05	-0.07
20 6	-0.10	-0.28	0.15	-0.02	-0.02	-0.05	0.04	-0.08	-0.01
21 6	-0.10	-0.13	0.05	0.00	-0.01	-0.08	-0.09	0.03	-0.07
22 1	-0.06	-0.16	0.07	-0.02	-0.02	-0.06	0.06	-0.04	0.05
23 1	-0.02	-0.13	0.02	-0.03	-0.02	-0.04	0.09	-0.15	-0.02
24 1	-0.01	0.00	0.05	-0.01	0.05	-0.09	-0.14	0.05	-0.09
25 1	-0.16	-0.20	-0.10	0.03	-0.03	-0.12	-0.12	0.01	-0.10
26 8	-0.06	-0.06	0.02	-0.02	-0.04	-0.04	-0.07	0.08	0.00
27 1	-0.13	-0.13	-0.03	0.01	-0.06	-0.02	-0.04	0.10	0.02
28 1	-0.03	0.16	0.17	-0.08	-0.07	-0.08	0.00	-0.02	0.02
29 6	-0.03	-0.04	0.04	-0.03	0.00	0.04	-0.01	0.01	0.02
30 1	-0.06	-0.08	0.02	0.04	0.01	0.06	0.00	-0.02	0.01
31 1	-0.04	-0.04	0.05	-0.03	0.01	0.08	0.01	0.05	0.06
32 7	0.01	-0.02	-0.01	-0.12	0.00	0.08	-0.06	0.06	-0.02
33 1	-0.01	-0.03	-0.02	-0.07	-0.01	0.04	-0.08	0.04	-0.05
34 1	0.04	0.01	0.01	-0.23	0.01	0.01	-0.07	0.08	-0.03
35 6	0.02	-0.02	-0.05	-0.16	0.01	0.27	-0.07	0.13	-0.01
36 1	-0.01	-0.04	-0.07	-0.04	0.01	0.34	-0.05	0.10	0.00
37 1	0.03	-0.01	-0.08	-0.24	0.01	0.29	-0.11	0.16	-0.04
38 1	0.03	0.00	-0.04	-0.24	0.01	0.31	-0.05	0.16	0.04

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1288.854361

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **X**



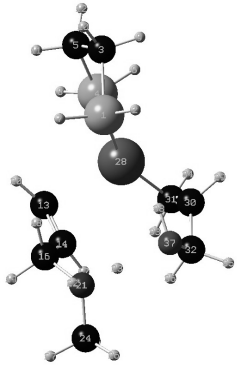
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-1.027813	-0.717687	1.740445
2	1	0	-0.590264	-0.227318	2.997077
3	6	0	-2.839288	-0.277503	1.850754
4	15	0	-2.547176	0.286569	-0.873736
5	6	0	-3.543145	-0.475307	0.504938
6	1	0	-3.114254	1.582491	-0.972966
7	1	0	-1.058525	-2.089409	2.112670
8	1	0	-3.171098	-0.277062	-2.009758
9	1	0	-2.879205	0.777369	2.149314
10	1	0	-3.331652	-0.858218	2.637985
11	1	0	-3.636029	-1.543745	0.274672
12	1	0	-4.556279	-0.060377	0.534005
13	6	0	0.136523	-1.905173	-1.354886
14	6	0	1.373839	-1.307068	-0.967585
15	1	0	-0.149665	-1.887076	-2.403264
16	6	0	2.194990	-1.940952	0.117782
17	1	0	1.960423	-0.849110	-1.765396
18	1	0	1.554204	-2.394432	0.878426
19	1	0	2.881436	-2.712353	-0.257222
20	1	0	-0.240792	-2.764875	-0.801732
21	7	0	3.057479	-0.911097	0.810252
22	1	0	3.246588	-1.206017	1.771130
23	1	0	2.524339	-0.007259	0.863735
24	6	0	4.352880	-0.639471	0.127431
25	1	0	4.147489	-0.276272	-0.879298
26	1	0	4.897730	0.123560	0.685739
27	1	0	4.939132	-1.559201	0.084290
28	78	0	-0.247475	0.004806	-0.373145
29	1	0	-0.698307	2.701032	0.004600
30	6	0	0.229592	2.139037	-0.116796
31	6	0	0.556918	1.713350	-1.435176
32	6	0	1.241775	2.597462	0.897493
33	1	0	1.603693	1.574297	-1.699313
34	1	0	-0.079926	1.994126	-2.270385
35	1	0	0.813611	2.566991	1.907792
36	1	0	1.519153	3.640633	0.682060
37	8	0	2.444613	1.805967	0.867396
38	1	0	3.162308	2.347787	1.225795

1		2			3				
A		A			A				
Frequencies --		30.2546			46.2140			57.9560	
Red. masses --		3.5461			4.1574			3.5410	
Frc consts --		0.0019			0.0052			0.0070	
IR Inten --		1.4645			2.6181			4.5242	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	0.05	-0.03	-0.01	0.08	0.00	0.00	-0.05	-0.07	-0.02
2 1	0.07	-0.04	-0.01	0.18	-0.02	-0.02	0.02	-0.18	0.00
3 6	0.04	-0.08	0.04	0.12	0.13	0.09	0.01	0.17	0.02
4 15	-0.02	-0.01	0.05	0.00	0.01	0.05	0.00	0.02	-0.01
5 6	0.02	-0.06	0.05	0.03	0.13	0.14	-0.06	0.21	0.04
6 1	-0.04	-0.02	0.09	0.05	0.03	0.01	0.12	0.07	-0.11
7 1	0.09	-0.03	-0.03	0.00	0.01	0.01	-0.22	-0.08	-0.09
8 1	-0.03	0.01	0.05	-0.08	-0.02	0.11	-0.04	-0.01	0.03
9 1	0.02	-0.08	0.07	0.21	0.15	0.05	0.16	0.18	-0.02
10 1	0.07	-0.11	0.04	0.12	0.20	0.14	-0.05	0.26	0.05
11 1	0.04	-0.06	0.03	-0.05	0.13	0.18	-0.21	0.21	0.09
12 1	0.01	-0.08	0.08	0.06	0.20	0.18	0.00	0.35	0.05
13 6	0.05	0.08	-0.11	0.00	-0.01	-0.07	0.10	0.01	-0.03
14 6	0.03	0.07	-0.01	0.00	-0.02	-0.06	0.07	0.07	0.02
15 1	0.09	0.14	-0.12	-0.01	0.01	-0.07	0.13	0.02	-0.04
16 6	-0.03	0.00	-0.02	-0.02	-0.04	-0.06	0.08	0.07	0.01
17 1	0.06	0.12	0.05	0.01	-0.02	-0.05	0.06	0.12	0.04
18 1	-0.06	-0.07	-0.09	-0.04	-0.10	-0.11	0.09	0.06	0.01
19 1	0.00	0.03	-0.04	0.04	0.02	-0.06	0.08	0.07	-0.01
20 1	0.03	0.04	-0.18	-0.01	-0.01	-0.08	0.13	-0.02	-0.06
21 7	-0.07	-0.04	0.10	-0.11	-0.03	0.04	0.10	0.06	0.00
22 1	-0.21	-0.05	0.13	-0.13	-0.07	0.03	0.07	0.08	0.01
23 1	-0.03	-0.02	0.02	-0.18	-0.07	0.07	0.13	0.08	-0.03

24	6	0.04	-0.10	0.28	-0.10	0.11	0.11	0.12	0.00	0.02
25	1	0.19	-0.11	0.25	-0.09	0.19	0.14	0.16	-0.05	-0.01
26	1	-0.01	-0.12	0.35	-0.17	0.09	0.20	0.12	0.02	0.00
27	1	0.01	-0.13	0.37	-0.05	0.15	0.05	0.11	-0.01	0.09
28	78	-0.01	0.02	-0.01	0.01	-0.02	-0.04	-0.02	-0.04	0.00
29	1	0.00	0.01	0.04	-0.06	-0.02	-0.10	-0.05	-0.05	0.14
30	6	0.00	0.02	-0.02	-0.04	-0.01	-0.04	-0.05	-0.03	0.08
31	6	-0.08	0.02	-0.04	0.03	-0.01	-0.01	-0.08	0.03	0.05
32	6	0.06	0.01	-0.08	-0.11	0.02	0.02	-0.02	-0.05	0.05
33	1	-0.09	0.02	-0.10	0.05	0.00	0.04	-0.09	0.06	0.01
34	1	-0.12	0.03	-0.01	0.07	-0.04	-0.05	-0.12	0.05	0.08
35	1	0.12	0.03	-0.06	-0.20	0.08	-0.01	0.06	-0.16	0.08
36	1	0.07	0.00	-0.11	-0.07	0.00	0.00	-0.10	-0.01	0.12
37	8	0.05	-0.01	-0.15	-0.13	-0.01	0.17	0.04	0.04	-0.09
38	1	0.09	0.00	-0.25	-0.17	-0.03	0.27	0.04	0.08	-0.17

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1288.856643

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **X_TS_XI**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-1.128193	-1.221110	1.422939
2	1	0	-0.921980	-1.142602	2.822317
3	6	0	-2.995993	-1.223642	1.377418
4	15	0	-2.572504	0.222668	-0.989695
5	6	0	-3.515842	-1.087381	-0.056141
6	1	0	-3.387463	1.368067	-0.840746
7	1	0	-0.845284	-2.610573	1.303068
8	1	0	-2.933301	-0.087347	-2.324726
9	1	0	-3.317510	-0.369842	1.985881
10	1	0	-3.388443	-2.130102	1.850767
11	1	0	-3.371739	-2.026560	-0.604746
12	1	0	-4.589789	-0.872433	-0.060379
13	6	0	0.482030	-0.912817	-2.037641
14	6	0	1.705244	-0.730173	-1.464760
15	1	0	0.135564	-0.233844	-2.809454
16	6	0	2.413985	-1.823429	-0.720685
17	1	0	2.284915	0.148521	-1.742433
18	1	0	1.700012	-2.443848	-0.171957
19	1	0	2.979028	-2.477759	-1.398953
20	1	0	-0.040173	-1.863584	-1.960464
21	7	0	3.414451	-1.302606	0.278768
22	1	0	3.635214	-2.050718	0.941379
23	1	0	2.969171	-0.513779	0.862679
24	6	0	4.693373	-0.817848	-0.310923
25	1	0	4.482288	-0.017480	-1.020168

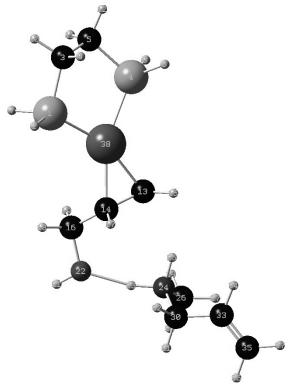
26	1	0	5.325879	-0.434278	0.492002
27	1	0	5.195334	-1.641579	-0.823117
28	78	0	-0.439904	0.354801	-0.107410
29	1	0	0.095462	2.508797	1.498394
30	6	0	0.665079	2.082864	0.671610
31	6	0	0.191125	2.341797	-0.646761
32	6	0	2.117899	1.857369	0.980094
33	1	0	0.897404	2.352912	-1.478181
34	1	0	-0.654969	3.011473	-0.782792
35	1	0	2.534199	2.669087	1.586985
36	1	0	2.703820	1.785942	0.054760
37	8	0	2.311426	0.637878	1.749085
38	1	0	1.401362	0.268438	1.801900

1	2	3	
A	A	A	
Frequencies --	-117.6024	38.9899	58.6183
Red. masses --	9.1429	3.7790	3.5346
Frc consts --	0.0745	0.0034	0.0072
IR Inten --	2.9855	3.4953	0.3895

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	-0.01	-0.01	-0.02	-0.09	0.02	0.02	-0.03	0.06	0.07
2	1	-0.01	-0.03	-0.02	-0.11	0.05	0.02	0.01	0.15	0.06
3	6	-0.01	-0.02	-0.02	-0.09	0.12	-0.01	-0.02	0.17	0.11
4	15	0.01	-0.10	-0.09	0.02	0.04	-0.04	0.01	-0.07	-0.03
5	6	-0.01	-0.05	-0.03	-0.06	0.11	-0.03	-0.04	0.06	0.11
6	1	0.03	-0.08	-0.10	0.07	0.08	-0.10	0.04	-0.03	-0.18
7	1	0.00	-0.01	-0.06	-0.16	0.01	0.05	-0.11	0.03	0.17
8	1	-0.04	-0.13	-0.07	0.04	0.02	-0.04	0.02	-0.22	0.00
9	1	-0.01	0.00	-0.04	-0.06	0.15	-0.04	0.04	0.24	0.04
10	1	-0.01	-0.01	0.00	-0.15	0.15	0.00	-0.07	0.24	0.20
11	1	-0.03	-0.07	0.00	-0.10	0.09	0.00	-0.10	0.00	0.19
12	1	-0.01	-0.04	-0.03	-0.05	0.16	-0.05	-0.03	0.12	0.10
13	6	0.27	-0.10	-0.14	-0.02	-0.13	0.07	0.07	0.15	-0.11
14	6	0.30	-0.20	-0.27	0.00	-0.05	0.01	0.06	0.12	-0.06
15	1	0.18	-0.02	-0.03	-0.07	-0.19	0.04	0.08	0.22	-0.05
16	6	0.16	-0.13	-0.05	0.09	0.01	0.02	0.06	0.06	-0.15
17	1	0.31	-0.20	-0.22	-0.05	-0.04	-0.07	0.05	0.15	0.04
18	1	0.06	0.01	-0.01	0.15	0.01	0.09	0.05	-0.04	-0.27
19	1	0.17	-0.28	0.11	0.08	0.01	0.01	0.12	0.16	-0.19
20	1	0.12	-0.01	0.00	0.02	-0.14	0.15	0.08	0.14	-0.20
21	7	0.09	-0.05	-0.03	0.13	0.09	-0.06	-0.02	-0.02	-0.03
22	1	0.10	-0.02	0.00	0.26	0.10	-0.10	-0.09	-0.06	-0.06
23	1	0.05	-0.05	-0.06	0.09	0.03	0.00	-0.04	-0.05	-0.02
24	6	0.10	-0.02	0.00	0.03	0.23	-0.16	0.04	0.00	0.11
25	1	0.10	-0.03	-0.01	-0.11	0.24	-0.11	0.10	0.03	0.13
26	1	0.07	-0.01	0.02	0.07	0.25	-0.21	-0.04	-0.04	0.18
27	1	0.13	-0.01	0.02	0.05	0.30	-0.24	0.08	0.02	0.12
28	78	-0.07	0.07	0.07	0.00	-0.03	0.01	0.00	-0.03	-0.01
29	1	0.12	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03	0.01	-0.03	-0.05	0.02
30	6	0.07	-0.04	-0.04	0.01	-0.04	0.02	-0.02	-0.03	0.02
31	6	0.00	-0.01	-0.02	0.04	-0.03	0.01	-0.01	-0.01	0.02
32	6	0.07	-0.07	-0.09	0.00	-0.05	0.05	-0.02	-0.03	0.04
33	1	-0.04	-0.06	-0.06	0.06	-0.04	0.03	0.00	0.01	0.03
34	1	0.04	0.06	0.03	0.05	-0.03	-0.01	-0.02	-0.02	0.03
35	1	0.12	-0.07	-0.11	-0.01	-0.07	0.08	-0.04	-0.03	0.07
36	1	0.04	-0.10	-0.11	0.01	-0.03	0.05	0.00	0.01	0.05
37	8	0.04	-0.06	-0.08	-0.02	-0.07	0.02	-0.02	-0.04	0.01
38	1	0.02	-0.04	-0.09	-0.02	-0.10	-0.06	-0.02	-0.04	0.02

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1288.850566

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **XI**



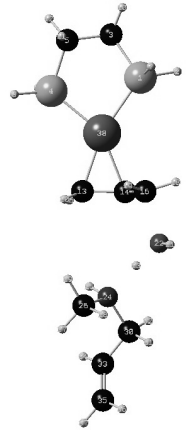
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.882191	1.115085	-0.842732
2	1	0	-2.936674	1.645635	-2.151737
3	6	0	-4.387394	0.008695	-0.821056
4	15	0	-2.650574	-1.626200	0.640725
5	6	0	-4.358905	-0.908481	0.408058
6	1	0	-2.729644	-2.833258	-0.093047
7	1	0	-3.343182	2.257656	-0.145968
8	1	0	-2.741126	-2.173681	1.940479
9	1	0	-4.351831	-0.586657	-1.742048
10	1	0	-5.310183	0.597701	-0.849032
11	1	0	-4.585696	-0.335911	1.316133
12	1	0	-5.112027	-1.698960	0.323944
13	6	0	0.895926	-0.479630	0.501083
14	6	0	0.822101	0.777093	-0.236081
15	1	0	1.252218	-1.385106	0.001471
16	6	0	1.039116	2.097119	0.439640
17	1	0	1.130915	0.770581	-1.285175
18	1	0	0.554416	2.903788	-0.120420
19	1	0	0.653562	2.089970	1.465699
20	1	0	1.072165	-0.465102	1.580208
21	1	0	2.611877	3.299930	0.807125
22	8	0	2.474741	2.394728	0.488678
23	1	0	3.561497	1.110572	0.531522
24	7	0	4.033587	0.170874	0.466573
25	1	0	3.227974	-0.468188	0.392794
26	6	0	4.791667	-0.115980	1.710893
27	1	0	5.234083	-1.111106	1.647900
28	1	0	5.579525	0.631499	1.823284
29	1	0	4.106279	-0.059494	2.558478
30	6	0	4.841896	0.106832	-0.802209
31	1	0	5.671597	0.810319	-0.687198
32	1	0	4.180665	0.481145	-1.591404
33	6	0	5.324768	-1.278665	-1.098850
34	1	0	4.557682	-2.029232	-1.296002
35	6	0	6.615140	-1.608507	-1.187306
36	1	0	7.409026	-0.881884	-1.023287
37	1	0	6.923834	-2.616997	-1.448145
38	78	0	-1.091851	-0.054247	0.005308

1	2	3	
A	A	A	
Frequencies --	17.4773	26.4520	38.8205
Red. masses --	4.4028	4.3002	2.5321
Frc consts --	0.0008	0.0018	0.0022

IR Inten	--	0.7993			0.9588			1.3816	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	-0.04	0.04	0.07	-0.05	0.03	0.14	0.01	0.04	0.03
2 1	-0.08	0.06	0.08	-0.12	0.13	0.18	0.02	0.08	0.05
3 6	-0.06	0.06	0.11	-0.03	0.00	0.13	0.00	0.05	-0.02
4 15	-0.02	0.01	0.02	0.07	-0.08	-0.08	-0.03	-0.01	-0.06
5 6	-0.02	0.04	0.10	0.05	-0.09	0.05	-0.02	0.01	-0.05
6 1	-0.07	0.02	0.00	0.07	-0.01	-0.19	-0.03	0.02	-0.10
7 1	0.01	0.03	0.11	-0.04	-0.03	0.25	0.01	0.01	0.07
8 1	0.02	-0.01	0.01	0.14	-0.19	-0.13	-0.05	-0.06	-0.08
9 1	-0.10	0.08	0.10	-0.06	0.07	0.08	0.00	0.08	-0.04
10 1	-0.05	0.08	0.16	-0.04	-0.01	0.22	0.00	0.06	-0.01
11 1	0.02	0.03	0.12	0.08	-0.17	0.11	-0.03	-0.02	-0.04
12 1	-0.04	0.06	0.11	0.06	-0.10	0.03	-0.03	0.02	-0.09
13 6	-0.01	-0.04	-0.09	0.04	0.03	-0.12	-0.01	-0.02	0.01
14 6	-0.02	-0.03	-0.07	-0.01	0.07	-0.05	-0.01	-0.01	0.02
15 1	-0.04	-0.03	-0.12	0.04	0.06	-0.18	-0.01	-0.02	0.00
16 6	0.01	-0.04	-0.06	-0.01	0.04	0.01	0.00	-0.02	0.03
17 1	-0.05	-0.01	-0.08	-0.05	0.12	-0.06	-0.01	-0.01	0.02
18 1	0.01	-0.02	-0.03	-0.06	0.05	0.07	-0.01	-0.02	0.05
19 1	0.04	-0.05	-0.05	0.04	-0.02	0.03	0.02	-0.03	0.04
20 1	0.02	-0.06	-0.10	0.06	-0.03	-0.12	-0.02	-0.03	0.01
21 1	0.04	-0.07	-0.08	-0.03	0.07	-0.05	0.01	-0.02	0.01
22 8	0.02	-0.06	-0.09	-0.02	0.07	-0.04	0.00	-0.02	0.01
23 1	-0.02	-0.08	-0.06	0.02	0.08	-0.06	0.00	-0.01	-0.06
24 7	0.02	-0.06	-0.05	-0.01	0.06	-0.01	0.03	0.00	-0.01
25 1	0.05	-0.09	-0.13	-0.04	0.10	0.00	0.05	-0.05	0.13
26 6	-0.08	-0.07	0.01	-0.06	0.09	0.02	0.16	0.17	-0.04
27 1	-0.03	-0.05	0.01	-0.11	0.06	0.08	0.18	0.18	0.04
28 1	-0.12	-0.04	0.10	-0.02	0.05	0.00	0.15	0.20	-0.21
29 1	-0.15	-0.13	-0.05	-0.07	0.17	0.00	0.24	0.27	0.02
30 6	0.13	0.01	0.02	0.01	-0.04	0.01	-0.08	-0.10	-0.07
31 1	0.08	0.05	0.11	0.05	-0.09	0.00	-0.15	0.01	-0.26
32 1	0.18	-0.01	-0.03	0.05	-0.03	-0.02	-0.20	-0.29	-0.07
33 6	0.24	0.04	0.03	-0.08	-0.09	0.09	0.05	-0.09	0.09
34 1	0.30	0.00	-0.05	-0.12	-0.04	0.09	0.12	-0.21	0.28
35 6	0.26	0.12	0.14	-0.10	-0.19	0.15	0.08	0.06	0.00
36 1	0.21	0.17	0.23	-0.05	-0.23	0.15	0.01	0.18	-0.20
37 1	0.35	0.15	0.14	-0.16	-0.22	0.21	0.18	0.06	0.11
38 78	-0.02	0.00	-0.02	0.01	0.01	-0.03	-0.01	-0.01	0.01

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1288.875509

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **XI_TS_I**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-3.055598	1.436964	-0.059365
2	1	0	-3.278307	2.444659	-1.023060
3	6	0	-4.647529	0.467204	-0.128744
4	15	0	-2.880290	-1.676793	0.193509
5	6	0	-4.501866	-0.863411	0.620989
6	1	0	-3.203024	-2.495451	-0.910681
7	1	0	-3.216467	2.218417	1.107646
8	1	0	-2.749318	-2.671187	1.185687
9	1	0	-4.860165	0.287366	-1.189826
10	1	0	-5.480429	1.052032	0.275183
11	1	0	-4.493470	-0.695067	1.705003
12	1	0	-5.342386	-1.530230	0.401405
13	6	0	0.599784	-0.942679	-0.294727
14	6	0	0.722467	0.457076	-0.650804
15	1	0	0.734911	-1.683466	-1.081253
16	6	0	0.923125	1.483203	0.314314
17	1	0	0.804282	0.740680	-1.699147
18	1	0	0.670415	2.500670	0.036878
19	1	0	0.820449	1.238059	1.367760
20	1	0	0.954440	-1.271561	0.684502
21	1	0	2.954563	2.515476	1.098802
22	8	0	2.761121	1.900754	0.371703
23	1	0	3.453729	1.050152	0.426281
24	7	0	4.421229	-0.047063	0.379340
25	1	0	3.927057	-0.816530	-0.075223
26	6	0	4.834601	-0.479205	1.724533
27	1	0	5.560129	-1.299813	1.695310
28	1	0	5.292550	0.367666	2.245462
29	1	0	3.952347	-0.798064	2.286999
30	6	0	5.554650	0.360376	-0.491932
31	1	0	6.066048	1.192964	0.004398
32	1	0	5.112458	0.754895	-1.415566
33	6	0	6.521688	-0.745599	-0.802864
34	1	0	6.114573	-1.602454	-1.344213
35	6	0	7.818896	-0.724450	-0.488772
36	1	0	8.268398	0.116867	0.036451
37	1	0	8.483856	-1.540076	-0.760329
38	78	0	-1.301292	-0.069619	-0.147585

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-364.2561	0.9598	17.3499
Red. masses --	6.1334	4.5199	4.8237
Frc consts --	0.4795	0.0000	0.0009
IR Inten --	1881.8572	0.8549	1.6425

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	0.02	0.00	-0.01	-0.03	-0.02	0.13	0.03	0.04	0.03
2	1	-0.07	0.03	0.03	-0.12	0.00	0.17	0.04	0.06	0.04
3	6	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.05	0.22	-0.01	0.11	0.07
4	15	-0.01	0.00	0.02	0.05	-0.03	-0.02	-0.08	0.04	0.02
5	6	-0.02	0.00	0.00	0.07	-0.08	0.15	-0.04	0.10	0.06
6	1	-0.03	0.01	0.01	-0.01	0.03	-0.04	-0.15	0.06	0.02
7	1	-0.01	-0.02	0.00	0.04	-0.06	0.16	0.08	0.05	0.04
8	1	-0.11	-0.04	0.00	0.14	-0.09	-0.09	-0.10	0.02	0.01
9	1	0.00	0.00	0.00	-0.10	-0.01	0.23	-0.04	0.12	0.07
10	1	0.00	0.01	0.00	0.01	-0.09	0.32	0.02	0.14	0.09
11	1	-0.02	0.00	0.00	0.16	-0.13	0.16	0.00	0.10	0.06
12	1	-0.03	0.01	0.00	0.07	-0.09	0.19	-0.07	0.13	0.08
13	6	0.02	0.06	0.02	0.01	0.05	-0.15	-0.06	-0.08	-0.05
14	6	-0.05	0.09	0.06	-0.03	0.07	-0.10	-0.02	-0.08	-0.04
15	1	0.00	0.08	0.00	-0.01	0.09	-0.19	-0.09	-0.08	-0.05
16	6	0.51	0.12	0.07	0.00	0.03	-0.07	0.02	-0.09	-0.04
17	1	-0.01	0.08	0.06	-0.07	0.11	-0.09	-0.04	-0.08	-0.04
18	1	0.14	0.05	0.13	-0.02	0.04	-0.02	0.03	-0.08	-0.03
19	1	0.18	0.07	0.04	0.04	-0.01	-0.07	0.03	-0.09	-0.04

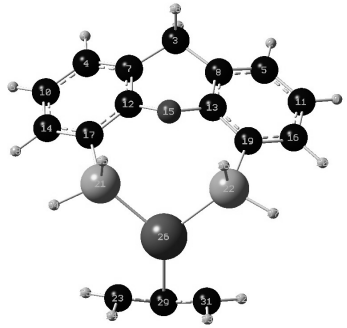
20	1	0.02	0.02	0.01	0.05	0.02	-0.18	-0.05	-0.09	-0.06
21	1	-0.33	-0.11	-0.11	0.01	0.08	-0.16	0.03	-0.08	-0.11
22	8	-0.19	-0.25	-0.04	0.00	0.03	-0.12	0.02	-0.12	-0.08
23	1	0.21	-0.48	-0.03	-0.01	0.03	-0.07	0.05	-0.10	-0.07
24	7	-0.08	0.10	-0.01	-0.02	0.01	0.00	0.09	-0.05	-0.05
25	1	-0.08	0.09	-0.01	-0.02	0.01	0.00	0.16	-0.06	-0.10
26	6	-0.05	0.04	0.00	-0.09	0.04	0.03	0.04	-0.06	-0.04
27	1	-0.08	0.03	-0.11	-0.11	0.02	0.09	0.09	-0.02	-0.03
28	1	-0.01	0.01	0.00	-0.10	0.04	0.03	-0.03	-0.05	0.01
29	1	-0.04	0.03	0.00	-0.12	0.07	0.00	0.03	-0.12	-0.10
30	6	-0.01	0.04	-0.01	0.02	-0.04	0.04	0.11	0.04	0.02
31	1	-0.01	0.03	-0.01	0.02	-0.04	0.04	0.03	0.07	0.06
32	1	0.00	0.03	-0.02	0.07	-0.06	0.01	0.14	0.03	0.00
33	6	-0.04	0.00	0.02	0.01	-0.08	0.11	0.21	0.12	0.06
34	1	-0.04	0.01	0.01	0.01	-0.08	0.11	0.30	0.10	0.02
35	6	-0.03	0.01	0.00	-0.01	-0.11	0.18	0.19	0.21	0.13
36	1	-0.02	0.01	-0.01	-0.01	-0.11	0.18	0.10	0.24	0.16
37	1	-0.04	0.01	-0.02	-0.02	-0.13	0.23	0.27	0.26	0.15
38	78	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.02	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1288.847530

II.3. Calculs avec Xantphos-H

II.3.a. Mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **Ib**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	4.548170	-2.561474	1.242650
2	1	0	4.547934	2.561756	1.242705
3	6	0	4.111779	0.000149	0.112802
4	6	0	3.575781	-2.450949	0.768270
5	6	0	3.575549	2.451172	0.768332
6	1	0	2.967130	-4.462685	1.235934
7	6	0	3.240504	-1.237784	0.161600
8	6	0	3.240367	1.237986	0.161643
9	1	0	2.966730	4.462857	1.236015
10	6	0	2.679596	-3.524226	0.770973

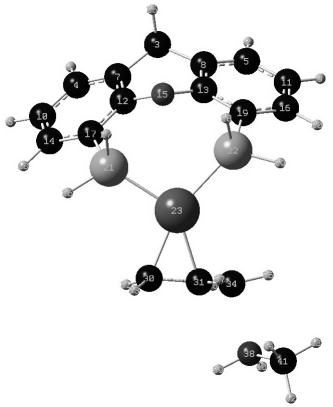
11	6	0	2.679280	3.524374	0.771050
12	6	0	1.982803	-1.158733	-0.427347
13	6	0	1.982678	1.158822	-0.427310
14	6	0	1.410921	-3.398921	0.201940
15	8	0	1.579249	0.000040	-1.052407
16	6	0	1.410619	3.398966	0.202004
17	6	0	1.044820	-2.188299	-0.397324
18	1	0	0.714137	-4.232380	0.238674
19	6	0	1.044612	2.188313	-0.397268
20	1	0	0.713771	4.232371	0.238747
21	15	0	-0.610740	-1.774542	-1.022660
22	15	0	-0.610927	1.774644	-1.022631
23	6	0	-3.215638	-1.221529	1.022898
24	1	0	-4.010332	-1.314924	0.281891
25	1	0	-2.920685	-2.147587	1.509840
26	78	0	-1.738178	-0.000059	-0.027868
27	1	0	4.832230	0.000174	0.937170
28	1	0	4.699528	0.000200	-0.818443
29	6	0	-3.035439	-0.000048	1.720083
30	1	0	-2.502004	0.000211	2.669865
31	6	0	-3.216345	1.221158	1.022516
32	1	0	-2.921882	2.147524	1.509158
33	1	0	-4.011050	1.313792	0.281436
34	1	0	-1.263986	-3.020403	-0.949967
35	1	0	-0.448829	-1.674002	-2.421375
36	1	0	-0.449119	1.674113	-2.421358
37	1	0	-1.264162	3.020495	-0.949810

1		2			3				
A		A			A				
Frequencies --		31.1172			55.1325			70.4484	
Red. masses --		5.3905			4.5045			4.6238	
Frc consts --		0.0031			0.0081			0.0135	
IR Inten --		0.0840			0.0098			0.6842	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 1	0.13	0.00	-0.13	0.11	-0.02	-0.15	0.02	-0.10	-0.07
2 1	0.13	0.00	-0.13	-0.11	-0.02	0.15	0.02	0.10	-0.07
3 6	0.08	0.00	-0.12	0.00	0.02	0.00	-0.05	0.00	0.21
4 6	0.11	0.00	-0.08	0.09	-0.03	-0.11	0.01	-0.08	-0.05
5 6	0.11	0.00	-0.08	-0.09	-0.03	0.11	0.01	0.08	-0.05
6 1	0.12	0.01	-0.03	0.15	-0.06	-0.18	0.10	-0.16	-0.30
7 6	0.08	0.00	-0.07	0.04	-0.01	-0.05	-0.03	-0.02	0.09
8 6	0.08	0.00	-0.07	-0.04	-0.01	0.05	-0.03	0.02	0.09
9 1	0.12	-0.01	-0.03	-0.15	-0.06	0.18	0.10	0.16	-0.30
10 6	0.10	0.01	-0.02	0.11	-0.05	-0.13	0.06	-0.12	-0.19
11 6	0.10	-0.01	-0.02	-0.11	-0.05	0.13	0.06	0.12	-0.19
12 6	0.05	0.00	0.00	0.02	-0.02	-0.02	-0.03	-0.01	0.09
13 6	0.05	0.00	0.00	-0.02	-0.02	0.02	-0.03	0.01	0.09
14 6	0.08	0.01	0.04	0.09	-0.05	-0.07	0.05	-0.10	-0.16
15 8	0.02	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.07	0.00	0.15
16 6	0.08	-0.01	0.04	-0.09	-0.05	0.07	0.05	0.10	-0.16
17 6	0.05	0.01	0.05	0.04	-0.03	-0.01	0.00	-0.05	-0.02
18 1	0.08	0.01	0.08	0.10	-0.06	-0.06	0.08	-0.13	-0.26
19 6	0.05	-0.01	0.05	-0.04	-0.03	0.01	0.00	0.05	-0.02
20 1	0.08	-0.01	0.08	-0.10	-0.06	0.06	0.08	0.13	-0.26
21 15	0.03	-0.01	0.10	-0.01	-0.05	0.09	0.00	-0.01	0.01
22 15	0.03	0.01	0.10	0.01	-0.05	-0.09	0.00	0.01	0.01
23 6	-0.16	0.00	-0.16	0.02	0.11	0.14	-0.02	0.00	-0.02
24 1	-0.07	0.00	-0.25	0.02	0.01	0.16	0.00	0.00	-0.04
25 1	-0.22	0.00	-0.12	0.03	0.17	0.25	-0.03	0.00	-0.02
26 78	-0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
27 1	0.13	0.00	-0.16	0.00	0.01	0.00	-0.15	0.00	0.30
28 1	0.02	0.00	-0.15	0.00	0.08	0.00	0.09	0.00	0.29
29 6	-0.25	0.00	-0.14	0.00	0.19	0.00	-0.03	0.00	-0.02
30 1	-0.36	0.00	-0.07	0.00	0.31	0.00	-0.06	0.00	-0.01
31 6	-0.16	0.00	-0.16	-0.02	0.11	-0.14	-0.02	0.00	-0.02
32 1	-0.22	0.00	-0.12	-0.03	0.17	-0.25	-0.03	0.00	-0.02
33 1	-0.07	0.00	-0.25	-0.02	0.01	-0.16	0.00	0.00	-0.04

34	1	0.04	-0.02	0.14	0.00	-0.05	0.21	-0.02	-0.01	0.00
35	1	-0.01	-0.04	0.09	-0.11	-0.13	0.07	-0.02	0.00	0.01
36	1	-0.01	0.04	0.09	0.11	-0.13	-0.07	-0.02	0.00	0.01
37	1	0.04	0.02	0.14	0.00	-0.05	-0.21	-0.02	0.01	0.00

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1496.612512

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **Ib_TSIIb**



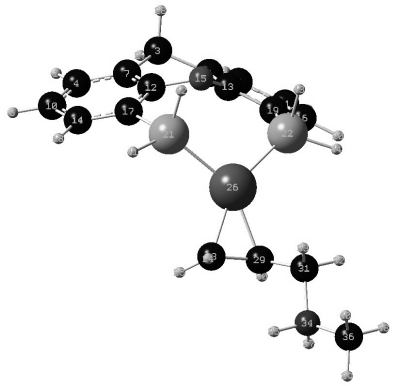
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.375353	-1.668203	1.591520
2	1	0	4.427704	3.340769	1.402187
3	6	0	4.549868	0.727241	0.321234
4	6	0	4.434244	-1.757199	1.053586
5	6	0	3.525075	3.041563	0.874254
6	1	0	4.172334	-3.830203	1.573900
7	6	0	3.922853	-0.649888	0.372941
8	6	0	3.460365	1.778321	0.282317
9	1	0	2.518884	4.908599	1.246346
10	6	0	3.751332	-2.977151	1.049485
11	6	0	2.444500	3.924496	0.792423
12	6	0	2.714582	-0.823854	-0.295408
13	6	0	2.279959	1.449897	-0.378899
14	6	0	2.523703	-3.107093	0.397339
15	8	0	2.154113	0.222963	-0.992233
16	6	0	1.262889	3.549043	0.150554
17	6	0	1.980642	-2.007905	-0.277914
18	1	0	1.989634	-4.053410	0.429582
19	6	0	1.163749	2.281983	-0.435905
20	1	0	0.421076	4.236401	0.120822
21	15	0	0.316859	-1.938002	-1.015718
22	15	0	-0.359296	1.560775	-1.137301
23	78	0	-1.191121	-0.412817	-0.194449
24	1	0	5.212326	0.885812	1.178494
25	1	0	5.175873	0.812594	-0.580885
26	1	0	-0.065397	-3.293161	-0.926010
27	1	0	0.571586	-1.871994	-2.404464
28	1	0	-0.083087	1.521386	-2.524054
29	1	0	-1.184552	2.708158	-1.138384
30	6	0	-2.435669	-1.687730	0.915975
31	6	0	-2.827937	-0.329566	1.222258
32	1	0	-1.964580	-2.266121	1.709135
33	1	0	-3.068625	-2.284772	0.256099
34	6	0	-3.677956	0.423811	0.378983

35	1	0	-2.514636	0.119334	2.164007
36	1	0	-3.690984	1.505776	0.464629
37	1	0	-3.986675	0.020643	-0.580934
38	7	0	-5.640171	0.316838	1.085911
39	1	0	-5.847158	-0.679891	1.117231
40	1	0	-5.600811	0.642855	2.050145
41	6	0	-6.639446	1.055225	0.305201
42	1	0	-7.652787	0.955876	0.712213
43	1	0	-6.371717	2.115431	0.289934
44	1	0	-6.637966	0.683491	-0.723229

1			2			3			
A			A			A			
Frequencies --			-256.5460			17.7173			29.4958
Red. masses --			5.9747			5.2451			3.4766
Frc consts --			0.2317			0.0010			0.0018
IR Inten --			838.1127			1.6536			1.0330
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	0.01	0.17	-0.05	-0.06	0.04
2	1	0.00	0.00	0.00	-0.12	0.01	0.11	0.02	-0.04	0.01
3	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.01	0.14	0.00	-0.05	0.03
4	6	0.00	0.00	0.00	-0.09	0.00	0.13	-0.05	-0.05	0.03
5	6	0.00	0.00	0.00	-0.09	0.01	0.06	0.03	-0.03	0.00
6	1	0.00	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.11	-0.08	-0.04	0.02
7	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.10	-0.02	-0.04	0.02
8	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.07	0.01	-0.03	0.01
9	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	0.01	0.00	0.05	-0.01	-0.02
10	6	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.09	-0.06	-0.04	0.02
11	6	0.00	0.00	0.00	-0.09	0.01	0.00	0.04	-0.01	-0.01
12	6	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.04	-0.02	-0.02	0.00
13	6	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.02	0.02	-0.02	-0.01
14	6	0.00	0.00	0.00	-0.04	-0.01	0.03	-0.06	-0.02	0.00
15	8	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.02	0.00	-0.02	0.00
16	6	-0.01	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.05	0.04	0.00	-0.03
17	6	0.00	0.00	0.01	-0.02	-0.01	0.00	-0.03	-0.01	-0.01
18	1	0.00	0.00	0.01	-0.04	-0.01	0.00	-0.07	-0.01	-0.01
19	6	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	-0.04	0.03	0.00	-0.02
20	1	-0.01	0.00	0.00	-0.05	0.00	-0.10	0.05	0.01	-0.04
21	15	0.00	0.00	0.02	0.01	-0.01	-0.06	-0.03	0.02	-0.02
22	15	0.01	0.00	-0.02	0.01	-0.02	-0.10	0.02	0.02	-0.03
23	78	-0.01	0.01	-0.01	0.02	-0.01	-0.06	0.01	0.04	0.00
24	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	0.01	0.17	-0.01	-0.06	0.04
25	1	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.17	0.01	-0.06	0.04
26	1	-0.03	0.02	0.01	0.01	-0.01	-0.09	-0.05	0.03	-0.03
27	1	-0.05	0.06	0.02	0.06	0.01	-0.05	-0.02	0.02	-0.02
28	1	0.01	0.00	-0.02	0.06	-0.04	-0.08	0.03	0.01	-0.03
29	1	-0.03	-0.03	0.00	0.00	-0.03	-0.15	0.04	0.04	-0.04
30	6	0.06	-0.09	0.02	0.07	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05
31	6	0.06	-0.13	0.12	0.09	0.01	0.02	0.03	0.05	0.03
32	1	0.09	-0.14	-0.03	0.10	0.01	-0.01	0.08	0.07	0.05
33	1	0.05	-0.03	-0.02	0.03	0.01	0.04	0.04	0.02	0.08
34	6	0.51	-0.01	-0.09	0.04	0.01	0.07	0.00	0.00	0.03
35	1	0.08	-0.15	0.12	0.14	0.02	0.00	0.04	0.07	0.02
36	1	0.25	-0.03	0.11	0.06	0.01	0.06	-0.04	0.00	0.01
37	1	0.21	-0.04	0.03	-0.01	0.01	0.09	-0.01	-0.03	0.05
38	7	-0.29	0.03	0.06	0.09	0.03	0.19	0.00	-0.08	0.07
39	1	-0.32	0.04	0.05	0.08	0.03	0.17	0.12	-0.10	0.24
40	1	-0.35	0.03	0.06	0.17	0.00	0.20	-0.04	0.09	0.01
41	6	-0.16	0.05	-0.02	0.05	0.07	0.28	-0.10	-0.34	-0.05
42	1	-0.24	0.15	-0.16	0.08	0.07	0.35	-0.08	-0.39	-0.02
43	1	-0.11	0.04	-0.03	0.07	0.07	0.30	-0.23	-0.31	-0.24
44	1	-0.09	0.05	-0.02	-0.03	0.11	0.27	-0.06	-0.52	0.01

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.421297

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IIb**

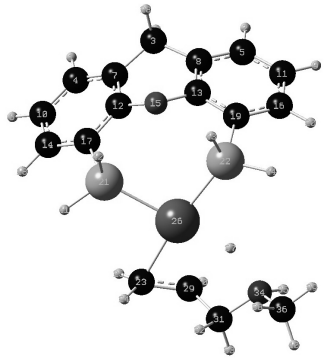


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.375182	-1.821938	1.555194
2	1	0	4.584548	3.201784	1.387616
3	6	0	4.610337	0.593052	0.288291
4	6	0	4.424984	-1.882942	1.029272
5	6	0	3.666175	2.934182	0.869806
6	1	0	4.100750	-3.944552	1.559939
7	6	0	3.939949	-0.762972	0.350657
8	6	0	3.554194	1.677857	0.270799
9	1	0	2.721458	4.828331	1.266089
10	6	0	3.702297	-3.079364	1.037466
11	6	0	2.611905	3.849712	0.807104
12	6	0	2.717941	-0.898185	-0.302939
13	6	0	2.355915	1.388189	-0.377491
14	6	0	2.463489	-3.169251	0.399506
15	8	0	2.188207	0.169031	-0.994343
16	6	0	1.412273	3.513251	0.176886
17	6	0	1.944885	-2.057268	-0.274019
18	1	0	1.898692	-4.097318	0.441649
19	6	0	1.264780	2.254207	-0.416609
20	1	0	0.591199	4.225967	0.161313
21	15	0	0.264495	-1.941552	-0.982506
22	15	0	-0.294470	1.586875	-1.100773
23	6	0	-2.617686	-1.382320	0.955050
24	1	0	-3.244815	-2.055841	0.362208
25	1	0	-2.224431	-1.848210	1.858822
26	78	0	-1.209211	-0.345422	-0.181742
27	1	0	5.294221	0.728783	1.132712
28	1	0	5.221015	0.659863	-0.625975
29	6	0	-2.917664	0.045047	0.975411
30	1	0	-2.680426	0.603999	1.885389
31	6	0	-4.107634	0.560093	0.238971
32	1	0	-4.103127	1.643756	0.088574
33	1	0	-4.260840	0.061786	-0.722194
34	7	0	-5.394636	0.266367	1.046109
35	1	0	-5.384546	-0.739691	1.246641
36	6	0	-6.678183	0.663446	0.401093
37	1	0	-5.300333	0.722190	1.959238
38	1	0	-6.661179	1.739636	0.221279
39	1	0	-7.513363	0.406962	1.056043
40	1	0	-6.770297	0.132314	-0.547572
41	1	0	-0.132324	-3.292236	-0.860016
42	1	0	0.519341	-1.938717	-2.375006
43	1	0	-0.029403	1.573823	-2.492032
44	1	0	-1.064204	2.775134	-1.078398

	1	2	3						
	A	A	A						
Frequencies --		15.0482			32.7500			48.5367	
Red. masses --		5.3055			4.2634			3.6647	
Frc consts --		0.0007			0.0027			0.0051	
IR Inten --		4.8884			4.8786			1.3907	
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.11	0.01	0.17	-0.06	-0.07	0.05	-0.02	0.01	0.07
2	1	-0.12	0.01	0.12	0.04	-0.05	0.00	0.13	0.02	-0.12
3	6	-0.06	0.01	0.14	0.00	-0.06	0.02	0.05	-0.02	-0.04
4	6	-0.09	0.01	0.12	-0.06	-0.05	0.03	-0.02	0.02	0.07
5	6	-0.09	0.01	0.07	0.04	-0.04	-0.01	0.11	0.02	-0.08
6	1	-0.10	0.00	0.10	-0.10	-0.04	0.04	-0.07	0.05	0.14
7	6	-0.06	0.00	0.10	-0.03	-0.05	0.02	0.01	0.00	0.02
8	6	-0.06	0.00	0.08	0.02	-0.04	0.00	0.07	0.01	-0.05
9	1	-0.11	0.01	0.01	0.07	-0.01	-0.03	0.15	0.04	-0.10
10	6	-0.08	0.00	0.09	-0.08	-0.04	0.03	-0.05	0.03	0.11
11	6	-0.09	0.01	0.01	0.06	-0.02	-0.03	0.12	0.03	-0.07
12	6	-0.02	0.00	0.04	-0.02	-0.03	0.01	0.01	0.01	0.03
13	6	-0.03	0.00	0.02	0.02	-0.02	-0.01	0.05	0.01	-0.01
14	6	-0.05	0.00	0.02	-0.07	-0.02	0.02	-0.04	0.03	0.09
15	8	0.01	0.00	0.02	0.01	-0.02	0.00	0.02	0.01	0.01
16	6	-0.06	0.00	-0.04	0.06	0.00	-0.04	0.09	0.03	-0.01
17	6	-0.02	-0.01	0.00	-0.04	-0.01	0.00	-0.01	0.02	0.05
18	1	-0.04	-0.01	-0.01	-0.09	-0.01	0.01	-0.05	0.05	0.11
19	6	-0.03	0.00	-0.04	0.04	0.00	-0.03	0.05	0.02	0.02
20	1	-0.06	0.00	-0.09	0.07	0.02	-0.05	0.10	0.04	0.01
21	15	0.01	0.00	-0.07	-0.03	0.03	-0.01	0.02	0.03	-0.01
22	15	0.00	-0.02	-0.10	0.03	0.03	-0.03	0.01	0.04	0.08
23	6	0.07	0.00	0.01	0.06	0.05	0.05	-0.05	-0.10	-0.16
24	1	0.04	0.01	0.05	0.07	0.01	0.09	-0.04	-0.04	-0.25
25	1	0.11	0.00	-0.01	0.10	0.09	0.06	-0.08	-0.19	-0.20
26	78	0.02	-0.01	-0.06	0.01	0.06	0.00	-0.02	0.00	-0.02
27	1	-0.11	0.01	0.18	-0.01	-0.07	0.03	0.07	0.00	-0.06
28	1	-0.01	0.01	0.17	0.01	-0.08	0.03	0.03	-0.06	-0.05
29	6	0.08	0.01	0.03	0.01	0.04	0.02	-0.05	-0.10	-0.03
30	1	0.14	0.01	0.01	0.00	0.07	0.00	-0.06	-0.20	0.03
31	6	0.04	0.01	0.10	-0.03	-0.05	0.02	-0.06	-0.03	0.03
32	1	0.04	0.01	0.09	-0.12	-0.05	0.01	-0.06	-0.01	0.15
33	1	-0.03	0.01	0.11	0.00	-0.07	0.03	-0.07	0.08	-0.03
34	7	0.09	0.03	0.19	0.00	-0.15	0.03	-0.04	-0.12	0.01
35	1	0.08	0.03	0.17	0.13	-0.14	0.10	-0.08	-0.16	-0.16
36	6	0.05	0.06	0.28	-0.05	-0.37	0.00	-0.05	0.05	0.14
37	1	0.16	0.02	0.18	-0.07	-0.08	0.00	0.01	-0.29	0.09
38	1	0.06	0.07	0.29	-0.18	-0.38	-0.09	-0.02	0.09	0.35
39	1	0.09	0.07	0.34	-0.02	-0.42	0.01	-0.04	-0.06	0.11
40	1	-0.03	0.08	0.28	0.02	-0.45	0.04	-0.10	0.25	0.03
41	1	0.01	-0.01	-0.11	-0.07	0.04	-0.01	0.01	0.02	-0.04
42	1	0.07	0.01	-0.06	-0.02	0.02	-0.01	0.07	0.04	0.00
43	1	0.06	-0.04	-0.09	0.04	0.01	-0.03	-0.06	0.08	0.07
44	1	0.00	-0.02	-0.15	0.05	0.05	-0.06	0.03	0.05	0.16

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.422212

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IIb_TS_IIIb**

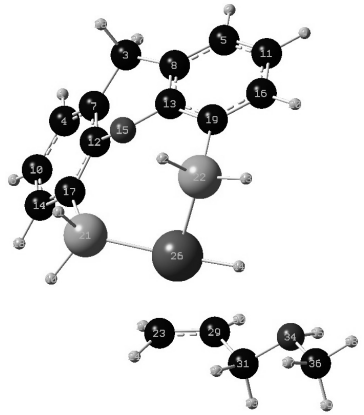


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.367753	-1.569300	1.396284
2	1	0	4.203946	3.415262	1.377171
3	6	0	4.401320	0.831213	0.243983
4	6	0	4.416985	-1.681355	0.880189
5	6	0	3.301165	3.092724	0.863487
6	1	0	4.267987	-3.783593	1.320343
7	6	0	3.836071	-0.573197	0.258767
8	6	0	3.269641	1.837396	0.251565
9	1	0	2.240794	4.918107	1.288476
10	6	0	3.792297	-2.931552	0.843218
11	6	0	2.189895	3.939683	0.819540
12	6	0	2.619580	-0.780267	-0.383568
13	6	0	2.087125	1.478273	-0.389113
14	6	0	2.555314	-3.095956	0.216505
15	8	0	1.985153	0.261725	-1.023994
16	6	0	1.008544	3.535243	0.195431
17	6	0	1.943276	-1.998075	-0.399009
18	1	0	2.069979	-4.068590	0.220261
19	6	0	0.943849	2.275009	-0.409611
20	1	0	0.143766	4.194072	0.192577
21	15	0	0.252730	-1.950762	-1.077016
22	15	0	-0.560055	1.523436	-1.109907
23	6	0	-2.210300	-2.043439	1.019116
24	1	0	-2.806304	-2.671338	0.356663
25	1	0	-1.453702	-2.566742	1.600409
26	78	0	-1.330580	-0.412407	-0.114569
27	1	0	5.067461	0.991046	1.098188
28	1	0	5.012001	0.972684	-0.661511
29	6	0	-2.743355	-0.833225	1.508604
30	1	0	-2.309535	-0.422613	2.422338
31	6	0	-4.135662	-0.344072	1.169971
32	1	0	-4.572738	-0.965268	0.381809
33	1	0	-4.784720	-0.408131	2.053512
34	7	0	-4.051393	1.031975	0.659195
35	1	0	-3.900190	1.684855	1.427530
36	6	0	-5.169784	1.476128	-0.178341
37	1	0	-2.634902	0.725585	0.136992
38	1	0	-5.207444	0.855705	-1.078407
39	1	0	-5.002579	2.513756	-0.478449
40	1	0	-6.135964	1.409709	0.338758
41	1	0	-0.089936	-3.318841	-1.034374
42	1	0	0.456693	-1.825603	-2.469671
43	1	0	-0.276209	1.429799	-2.491232
44	1	0	-1.418244	2.642271	-1.144264

	1	2	3						
	A	A	A						
Frequencies --		-384.7922	22.1282			36.4821			
Red. masses --		1.7250	5.2562			3.8129			
Frc consts --		0.1505	0.0015			0.0030			
IR Inten --		1763.2453	0.7353			0.6282			
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.00	0.00	0.00	-0.13	-0.01	0.17	0.03	0.06	0.01
2	1	0.00	0.00	0.00	-0.12	0.00	0.10	0.01	0.06	-0.06
3	6	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.13	0.01	0.04	-0.03
4	6	0.00	0.00	0.00	-0.10	-0.01	0.12	0.03	0.05	0.02
5	6	0.00	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.06	0.01	0.04	-0.04
6	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	-0.01	0.10	0.04	0.06	0.05
7	6	0.00	0.00	0.00	-0.07	-0.01	0.09	0.02	0.04	0.00
8	6	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.06	0.01	0.03	-0.03
9	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	0.01	-0.01	0.00	0.04	-0.05
10	6	0.00	0.00	0.00	-0.09	-0.01	0.08	0.03	0.05	0.04
11	6	0.00	0.00	0.00	-0.09	0.01	-0.01	0.00	0.03	-0.04
12	6	0.00	0.00	0.00	-0.04	-0.01	0.03	0.01	0.02	0.02
13	6	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.01
14	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	-0.01	0.01	0.03	0.03	0.05
15	8	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
16	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.06	-0.01	0.01	-0.01
17	6	0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.01	-0.01	0.02	0.02	0.03
18	1	0.00	0.00	0.00	-0.06	-0.01	-0.02	0.04	0.03	0.06
19	6	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.05	0.00	0.01	0.01
20	1	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.11	-0.01	0.01	-0.01
21	15	0.01	-0.02	0.01	0.00	-0.01	-0.08	0.02	-0.02	0.02
22	15	0.03	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.10	-0.01	-0.02	0.03
23	6	-0.03	-0.02	0.02	0.09	0.01	0.03	-0.13	-0.08	-0.15
24	1	-0.01	-0.01	-0.01	0.03	0.02	0.08	-0.14	0.01	-0.22
25	1	0.00	0.00	0.00	0.13	0.01	-0.02	-0.18	-0.17	-0.17
26	78	0.01	0.00	-0.01	0.02	0.00	-0.05	-0.01	-0.04	-0.01
27	1	0.00	0.00	0.00	-0.12	-0.01	0.17	0.03	0.05	-0.04
28	1	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.01	0.16	0.00	0.03	-0.04
29	6	-0.03	-0.03	0.00	0.14	0.03	0.06	-0.07	-0.09	-0.07
30	1	0.03	0.03	-0.05	0.22	0.03	0.02	-0.07	-0.18	-0.03
31	6	-0.01	0.04	-0.04	0.12	0.04	0.16	-0.03	0.03	-0.06
32	1	0.03	0.05	-0.07	0.05	0.04	0.20	-0.05	0.14	-0.15
33	1	0.02	-0.16	-0.03	0.19	0.06	0.21	-0.07	-0.02	-0.09
34	7	-0.15	0.06	0.10	0.10	0.03	0.14	0.08	0.08	0.08
35	1	-0.27	0.03	0.14	0.17	0.04	0.12	0.13	-0.02	0.15
36	6	-0.08	-0.01	0.04	0.04	0.04	0.22	0.12	0.26	0.13
37	1	0.84	-0.16	0.04	0.05	0.01	0.03	0.03	0.02	0.06
38	1	0.01	0.01	0.02	-0.03	0.03	0.23	0.07	0.37	0.06
39	1	-0.08	-0.01	0.03	0.03	0.04	0.20	0.20	0.28	0.25
40	1	-0.17	-0.01	-0.10	0.08	0.06	0.30	0.11	0.28	0.12
41	1	0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.12	0.05	-0.02	0.03
42	1	-0.04	0.05	0.01	0.05	0.02	-0.07	0.04	-0.03	0.02
43	1	0.00	0.01	-0.03	0.03	-0.04	-0.09	-0.03	-0.01	0.03
44	1	-0.08	-0.11	0.07	-0.02	-0.03	-0.14	-0.02	-0.03	0.05

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.418155

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IIIb**



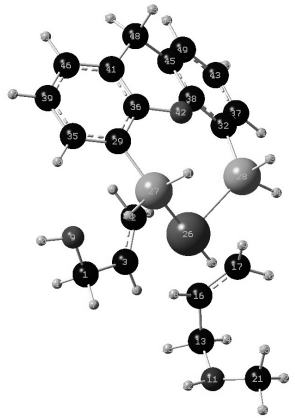
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	-5.247721	-1.716981	-1.621295
2	1	0	-4.291374	3.324961	-1.469155
3	6	0	-4.443579	0.708333	-0.394729
4	6	0	-4.320040	-1.795580	-1.059140
5	6	0	-3.404944	3.026766	-0.914018
6	1	0	-4.062579	-3.884076	-1.513842
7	6	0	-3.819224	-0.671664	-0.396996
8	6	0	-3.357015	1.761272	-0.323366
9	1	0	-2.396291	4.898250	-1.254518
10	6	0	-3.646360	-3.019630	-1.004712
11	6	0	-2.330953	3.914617	-0.798674
12	6	0	-2.629113	-0.838239	0.303070
13	6	0	-2.196250	1.439542	0.372055
14	6	0	-2.434982	-3.141597	-0.320820
15	8	0	-2.072412	0.216445	0.991769
16	6	0	-1.165889	3.545299	-0.123748
17	6	0	-1.901960	-2.025898	0.334452
18	1	0	-1.909871	-4.093299	-0.311543
19	6	0	-1.087158	2.277646	0.462982
20	1	0	-0.326289	4.233544	-0.070730
21	15	0	-0.255782	-1.915725	1.102770
22	15	0	0.396289	1.550412	1.218550
23	6	0	2.226800	-2.042450	-0.788845
24	1	0	2.728644	-2.647946	-0.034299
25	1	0	1.481654	-2.555421	-1.393572
26	78	0	1.284400	-0.316153	0.198830
27	1	0	-5.065888	0.853861	-1.283776
28	1	0	-5.110918	0.808601	0.475519
29	6	0	2.860307	-0.904276	-1.299690
30	1	0	2.496218	-0.514545	-2.251886
31	6	0	4.256137	-0.478772	-0.917755
32	1	0	4.493563	-0.836314	0.090424
33	1	0	4.941627	-1.002761	-1.612336
34	7	0	4.423257	0.963081	-0.947356
35	1	0	4.298082	1.307101	-1.897315
36	6	0	5.713449	1.414531	-0.432984
37	1	0	5.787435	1.162200	0.630369
38	1	0	5.773365	2.502792	-0.523760
39	1	0	6.579818	0.973400	-0.953095
40	1	0	0.148226	-3.266674	1.089721
41	1	0	-0.526980	-1.775478	2.481400
42	1	0	0.058858	1.380604	2.578387

43	1	0	1.256968	2.657700	1.315159
44	1	0	2.303753	0.837621	-0.283570

1			2			3		
A			A			A		
Frequencies --			18.2318			34.7118		
Red. masses --			5.0077			4.4436		
Frc consts --			0.0010			0.0032		
IR Inten --			0.2858			1.8984		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y
1 1	0.11	0.01	-0.15	-0.08	0.07	0.07	0.02	-0.03
2 1	0.12	0.01	-0.09	0.02	0.04	0.01	0.12	-0.03
3 6	0.07	0.01	-0.12	-0.01	0.06	0.04	0.06	0.00
4 6	0.08	0.01	-0.11	-0.07	0.05	0.04	0.02	-0.02
5 6	0.09	0.01	-0.06	0.02	0.03	0.00	0.10	-0.02
6 1	0.09	0.00	-0.10	-0.12	0.05	0.04	-0.02	-0.04
7 6	0.06	0.00	-0.09	-0.04	0.05	0.03	0.03	-0.01
8 6	0.06	0.01	-0.06	0.01	0.04	0.01	0.07	-0.01
9 1	0.11	0.01	0.00	0.06	0.01	-0.04	0.12	-0.04
10 6	0.07	0.00	-0.08	-0.09	0.04	0.03	-0.01	-0.03
11 6	0.09	0.01	0.00	0.04	0.01	-0.03	0.10	-0.03
12 6	0.03	0.00	-0.04	-0.02	0.03	0.00	0.03	-0.01
13 6	0.03	0.00	-0.01	0.02	0.02	-0.01	0.05	-0.01
14 6	0.04	0.00	-0.02	-0.08	0.02	0.00	-0.01	-0.03
15 8	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.02	-0.01	0.03	0.00
16 6	0.06	0.00	0.05	0.05	-0.01	-0.05	0.08	-0.02
17 6	0.02	-0.01	0.00	-0.04	0.01	-0.01	0.01	-0.02
18 1	0.03	-0.01	0.00	-0.09	0.01	-0.01	-0.02	-0.04
19 6	0.03	0.00	0.04	0.03	0.00	-0.04	0.05	-0.01
20 1	0.05	0.00	0.09	0.06	-0.02	-0.07	0.08	-0.02
21 15	-0.01	-0.01	0.06	-0.03	-0.03	-0.04	0.03	-0.01
22 15	0.00	-0.02	0.08	0.02	-0.02	-0.04	0.03	-0.02
23 6	-0.05	0.00	0.01	0.13	-0.04	0.09	-0.09	0.05
24 1	0.01	0.02	-0.01	0.16	0.03	0.14	-0.08	-0.02
25 1	-0.07	-0.02	0.06	0.18	-0.13	0.11	-0.12	0.12
26 78	-0.01	-0.01	0.06	0.02	-0.05	0.00	-0.02	0.00
27 1	0.11	0.01	-0.15	-0.04	0.06	0.06	0.09	-0.02
28 1	0.02	0.01	-0.15	0.01	0.07	0.06	0.04	0.04
29 6	-0.10	0.01	-0.04	0.06	-0.02	0.04	-0.08	0.08
30 1	-0.18	-0.01	-0.02	0.04	-0.10	0.02	-0.09	0.16
31 6	-0.08	0.04	-0.15	0.02	0.11	0.03	-0.07	0.04
32 1	0.01	0.03	-0.17	0.07	0.14	0.03	-0.06	-0.07
33 1	-0.13	0.06	-0.21	0.07	0.17	0.02	-0.08	0.12
34 7	-0.12	0.04	-0.15	-0.12	0.12	0.01	-0.07	0.04
35 1	-0.22	0.05	-0.13	-0.15	0.10	0.01	0.00	0.15
36 6	-0.08	0.07	-0.27	-0.18	0.28	0.03	-0.12	0.00
37 1	0.03	0.06	-0.28	-0.17	0.30	0.03	-0.21	-0.11
38 1	-0.12	0.07	-0.26	-0.30	0.28	0.01	-0.12	0.01
39 1	-0.12	0.10	-0.36	-0.12	0.37	0.05	-0.07	0.06
40 1	-0.01	-0.01	0.08	-0.06	-0.04	-0.06	0.03	-0.01
41 1	-0.06	0.00	0.05	-0.01	-0.05	-0.03	0.06	-0.01
42 1	-0.04	-0.03	0.07	0.03	0.00	-0.04	-0.01	-0.03
43 1	0.01	-0.03	0.12	0.04	-0.03	-0.06	0.04	-0.03
44 1	-0.03	0.00	0.04	0.03	-0.04	0.02	-0.02	0.02

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.441509

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **Vb**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.588084	2.150442	2.129149
2	6	0	0.020545	0.116365	1.962232
3	6	0	1.305181	0.673004	2.119863
4	1	0	1.510332	2.486303	3.175846
5	1	0	-0.225559	-0.813355	2.467962
6	1	0	2.035169	0.106114	2.696139
7	1	0	2.618213	2.348210	1.799182
8	1	0	-0.816838	0.772183	1.736627
9	8	0	0.656486	2.845989	1.317848
10	1	0	0.596335	3.763287	1.617792
11	7	0	5.686194	0.118550	-0.028347
12	1	0	5.852445	1.113728	-0.142999
13	6	0	4.359017	-0.154404	0.488336
14	1	0	4.297405	-1.222410	0.735959
15	1	0	4.244926	0.400351	1.426364
16	6	0	3.245650	0.208295	-0.482439
17	6	0	2.712399	-0.713701	-1.403843
18	1	0	3.208756	1.267101	-0.747970
19	1	0	2.345774	-0.385119	-2.374713
20	1	0	3.047322	-1.748869	-1.367968
21	6	0	6.105276	-0.636876	-1.196447
22	1	0	6.088007	-1.706862	-0.956886
23	1	0	5.492241	-0.478910	-2.100818
24	1	0	7.139405	-0.371549	-1.435919
25	1	0	1.863316	-1.525047	0.973960
26	78	0	1.166072	-0.373314	0.151490
27	15	0	0.144255	1.398721	-1.182929
28	15	0	-0.226378	-2.164577	-0.652086
29	6	0	-1.539786	2.019903	-0.876308
30	1	0	0.876690	2.591103	-1.330114
31	1	0	0.076145	1.016411	-2.543853
32	6	0	-1.963210	-2.310760	-0.135361
33	1	0	-0.291576	-2.298331	-2.057092
34	1	0	0.262894	-3.445552	-0.330405
35	6	0	-1.882059	3.348097	-0.600909
36	6	0	-2.552400	1.063418	-0.831622
37	6	0	-2.516949	-3.363331	0.602230
38	6	0	-2.774635	-1.215914	-0.427996
39	6	0	-3.195773	3.665953	-0.254190
40	1	0	-1.126937	4.127754	-0.644727
41	6	0	-3.863062	1.337692	-0.448768

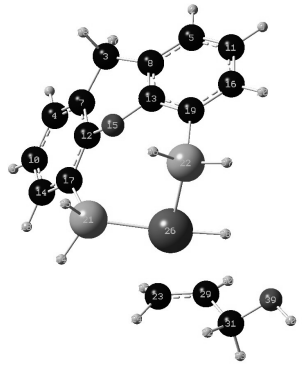
42	8	0	-2.179362	-0.218578	-1.167457
43	6	0	-3.841381	-3.275848	1.035869
44	1	0	-1.922036	-4.239745	0.846454
45	6	0	-4.091540	-1.089019	0.002128
46	6	0	-4.169832	2.668099	-0.155628
47	1	0	-3.460813	4.697901	-0.042424
48	6	0	-4.832090	0.177189	-0.370690
49	6	0	-4.614875	-2.147068	0.750242
50	1	0	-4.272184	-4.091532	1.609340
51	1	0	-5.181559	2.929981	0.145776
52	1	0	-5.628941	0.386826	0.350709
53	1	0	-5.322614	0.040031	-1.347175
54	1	0	-5.639759	-2.092019	1.110220

1			2			3			
A			A			A			
Frequencies --			25.7459			31.9101			46.8316
Red. masses --			4.8514			4.7241			5.0081
Frc consts --			0.0019			0.0028			0.0065
IR Inten --			0.0418			0.4422			0.2690
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-0.02	-0.05	-0.02	0.01	-0.05	0.04	0.21	0.03	-0.08
2	6	-0.06	-0.02	-0.07	0.04	-0.06	0.05	0.03	0.15	0.00
3	6	-0.05	-0.05	-0.03	0.04	-0.05	0.03	0.07	0.06	-0.02
4	1	-0.05	-0.05	-0.03	0.03	-0.05	0.04	0.22	0.08	-0.09
5	1	-0.09	-0.02	-0.08	0.06	-0.07	0.05	-0.04	0.19	0.04
6	1	-0.08	-0.06	-0.01	0.05	-0.05	0.01	0.02	0.02	-0.01
7	1	0.00	-0.08	0.01	0.00	-0.03	0.01	0.23	-0.08	-0.07
8	1	-0.04	-0.01	-0.09	0.03	-0.07	0.07	0.08	0.21	-0.01
9	8	0.03	-0.03	-0.06	-0.02	-0.06	0.06	0.29	0.10	-0.12
10	1	0.04	-0.03	-0.06	-0.04	-0.06	0.08	0.41	0.12	-0.18
11	7	-0.02	0.12	0.20	-0.01	0.18	-0.09	-0.01	0.04	0.05
12	1	-0.07	0.13	0.28	-0.08	0.20	-0.03	-0.04	0.05	0.10
13	6	-0.04	0.01	0.09	0.02	0.05	-0.07	-0.02	-0.02	0.01
14	1	0.00	-0.01	0.02	0.11	0.04	-0.11	0.01	-0.03	-0.02
15	1	-0.14	-0.06	0.11	0.01	0.01	-0.05	-0.05	-0.06	0.03
16	6	0.00	0.00	0.04	-0.02	0.01	-0.03	-0.01	-0.03	0.00
17	6	0.04	0.01	0.00	-0.03	-0.02	-0.01	-0.01	-0.04	0.01
18	1	-0.01	0.01	0.05	-0.06	0.00	-0.04	-0.01	-0.03	0.00
19	1	0.07	0.02	-0.01	-0.06	-0.04	0.00	-0.01	-0.05	0.01
20	1	0.06	0.01	0.00	0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.04	0.03
21	6	0.10	0.23	0.17	0.01	0.29	-0.16	0.03	0.10	0.03
22	1	0.14	0.21	0.09	0.08	0.27	-0.24	0.05	0.09	-0.02
23	1	0.16	0.26	0.14	-0.03	0.32	-0.13	0.04	0.13	0.02
24	1	0.10	0.30	0.26	-0.02	0.38	-0.17	0.03	0.14	0.06
25	1	-0.03	-0.04	-0.04	0.05	-0.04	0.00	-0.03	0.02	0.04
26	78	-0.02	-0.03	-0.04	0.02	-0.04	0.02	-0.01	0.01	0.01
27	15	0.00	-0.03	-0.06	0.02	-0.02	0.04	-0.02	-0.03	-0.03
28	15	-0.02	-0.01	-0.06	-0.03	-0.03	0.07	-0.02	-0.01	0.05
29	6	0.02	0.00	-0.03	0.02	0.00	0.00	-0.01	-0.03	0.04
30	1	0.02	-0.04	-0.08	0.04	-0.03	0.07	-0.03	-0.04	-0.10
31	1	-0.03	-0.04	-0.05	0.05	-0.01	0.03	-0.09	-0.08	-0.01
32	6	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.02	0.04	-0.03	-0.02	-0.01
33	1	-0.07	0.02	-0.06	0.00	-0.08	0.07	0.03	-0.04	0.05
34	1	-0.02	-0.02	-0.10	-0.06	-0.03	0.12	-0.02	0.00	0.09
35	6	0.04	0.01	-0.04	0.03	0.00	-0.02	0.00	-0.04	0.09
36	6	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	-0.03	-0.02	-0.02	0.01
37	6	0.01	0.01	0.03	-0.08	0.04	0.04	-0.05	-0.03	-0.05
38	6	0.00	0.02	0.04	-0.02	0.02	-0.01	-0.03	-0.03	-0.03
39	6	0.06	0.03	0.00	0.02	0.02	-0.07	0.01	-0.04	0.12
40	1	0.05	0.00	-0.08	0.04	-0.01	0.00	0.01	-0.04	0.12
41	6	0.03	0.03	0.07	0.00	0.03	-0.07	-0.01	-0.03	0.01
42	8	-0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02
43	6	0.03	0.03	0.09	-0.09	0.06	0.01	-0.07	-0.05	-0.09
44	1	0.01	0.00	0.00	-0.09	0.04	0.08	-0.06	-0.03	-0.03
45	6	0.02	0.04	0.10	-0.04	0.04	-0.05	-0.04	-0.03	-0.07
46	6	0.05	0.04	0.06	0.01	0.03	-0.09	0.00	-0.04	0.07
47	1	0.08	0.03	0.00	0.03	0.03	-0.08	0.02	-0.05	0.17

48	6	0.02	0.04	0.12	-0.01	0.04	-0.09	-0.03	-0.02	-0.05
49	6	0.04	0.04	0.12	-0.07	0.06	-0.04	-0.07	-0.05	-0.10
50	1	0.04	0.04	0.10	-0.11	0.08	0.01	-0.09	-0.06	-0.12
51	1	0.07	0.06	0.09	0.00	0.05	-0.13	0.00	-0.04	0.08
52	1	0.06	0.06	0.16	-0.04	0.06	-0.13	-0.05	-0.04	-0.07
53	1	-0.03	0.04	0.15	0.02	0.03	-0.11	0.00	0.01	-0.07
54	1	0.05	0.06	0.16	-0.08	0.08	-0.07	-0.08	-0.06	-0.13

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1785.470121

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VIb**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	-4.850551	-2.271502	-1.491843
2	1	0	-4.487520	2.851590	-1.472506
3	6	0	-4.314702	0.258983	-0.336257
4	6	0	-3.908774	-2.227668	-0.949712
5	6	0	-3.563366	2.671107	-0.928324
6	1	0	-3.415376	-4.280978	-1.369406
7	6	0	-3.531304	-1.037646	-0.322051
8	6	0	-3.359086	1.434003	-0.311117
9	1	0	-2.784420	4.636995	-1.332562
10	6	0	-3.094036	-3.362268	-0.887399
11	6	0	-2.597542	3.679745	-0.854804
12	6	0	-2.315658	-1.046201	0.353766
13	6	0	-2.156535	1.267472	0.366500
14	6	0	-1.862236	-3.324317	-0.230945
15	8	0	-1.874301	0.082424	1.008121
16	6	0	-1.385713	3.466022	-0.194924
17	6	0	-1.452110	-2.138884	0.389564
18	1	0	-1.227157	-4.206417	-0.216088
19	6	0	-1.151973	2.230619	0.418216
20	1	0	-0.630932	4.247751	-0.175281
21	15	0	0.185998	-1.824302	1.115667
22	15	0	0.409917	1.688626	1.166988
23	6	0	2.569631	-1.712852	-0.858336
24	1	0	3.092067	-2.304272	-0.106923
25	1	0	1.864618	-2.252378	-1.487556
26	78	0	1.493345	-0.068394	0.143030
27	1	0	-4.966378	0.307655	-1.214777
28	1	0	-4.972926	0.300924	0.545574
29	6	0	3.143744	-0.529756	-1.330675
30	1	0	2.800245	-0.126571	-2.282694
31	6	0	4.504270	-0.052250	-0.903054
32	1	0	4.742524	-0.410245	0.108390

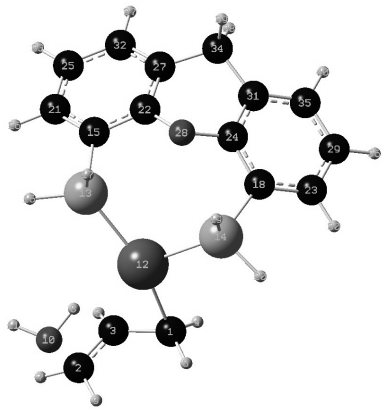
33	1	0	5.222553	-0.508598	-1.604389
34	1	0	0.747420	-3.117263	1.112445
35	1	0	-0.063456	-1.687144	2.498664
36	1	0	0.108749	1.484540	2.529935
37	1	0	1.145882	2.882844	1.247247
38	1	0	2.291793	1.195906	-0.425522
39	8	0	4.543772	1.356246	-0.991228
40	1	0	5.459787	1.661013	-0.916714

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	21.7960	46.5388	51.8626
Red. masses --	5.9913	4.8874	5.1641
Frc consts --	0.0017	0.0062	0.0082
IR Inten --	0.2604	0.9744	0.6916

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.12	0.01	-0.15	0.10	-0.06	-0.05	-0.07	-0.01	0.11
2	1	0.12	0.01	-0.11	0.03	-0.04	-0.03	0.15	-0.01	-0.15
3	6	0.07	0.00	-0.12	0.05	-0.04	-0.06	0.04	0.03	-0.03
4	6	0.09	0.00	-0.11	0.09	-0.04	-0.03	-0.06	-0.01	0.10
5	6	0.09	0.01	-0.07	0.02	-0.03	-0.01	0.13	-0.02	-0.11
6	1	0.11	0.00	-0.09	0.11	-0.04	0.01	-0.13	-0.05	0.19
7	6	0.06	0.00	-0.09	0.06	-0.03	-0.03	-0.01	0.00	0.03
8	6	0.06	0.00	-0.07	0.03	-0.03	-0.02	0.08	0.00	-0.06
9	1	0.11	0.01	-0.02	-0.01	-0.01	0.03	0.19	-0.05	-0.16
10	6	0.09	0.00	-0.07	0.10	-0.04	0.01	-0.09	-0.04	0.14
11	6	0.09	0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.03	0.15	-0.03	-0.11
12	6	0.03	0.00	-0.03	0.04	-0.02	0.01	0.00	-0.01	0.03
13	6	0.03	0.00	-0.01	0.02	-0.01	0.01	0.05	-0.01	-0.02
14	6	0.05	0.00	-0.01	0.08	-0.02	0.04	-0.07	-0.04	0.10
15	8	0.00	0.00	-0.01	0.02	-0.01	0.01	0.02	0.00	0.00
16	6	0.06	0.01	0.04	-0.01	0.01	0.05	0.11	-0.03	-0.05
17	6	0.03	0.00	0.01	0.05	-0.01	0.04	-0.03	-0.02	0.04
18	1	0.05	0.00	0.02	0.08	-0.02	0.06	-0.09	-0.05	0.12
19	6	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.06	-0.02	0.00
20	1	0.06	0.01	0.08	-0.02	0.02	0.08	0.13	-0.05	-0.03
21	15	0.00	0.00	0.08	0.03	0.04	0.05	0.02	-0.05	-0.04
22	15	0.00	-0.01	0.08	0.01	0.02	0.04	0.01	-0.05	0.08
23	6	-0.07	-0.01	0.01	-0.21	0.02	-0.17	-0.02	0.09	-0.17
24	1	0.01	0.03	-0.02	-0.25	-0.11	-0.24	-0.01	0.03	-0.24
25	1	-0.11	-0.04	0.09	-0.28	0.15	-0.21	-0.02	0.14	-0.22
26	78	-0.02	0.00	0.05	-0.03	0.04	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01
27	1	0.11	0.01	-0.16	0.08	-0.05	-0.08	0.06	0.02	-0.05
28	1	0.02	0.00	-0.16	0.01	-0.05	-0.08	0.02	0.09	-0.05
29	6	-0.14	-0.01	-0.08	-0.09	0.00	-0.07	-0.04	0.14	-0.07
30	1	-0.25	-0.04	-0.06	-0.03	0.12	-0.03	-0.04	0.22	-0.03
31	6	-0.11	0.03	-0.24	-0.04	-0.20	0.00	-0.04	0.13	-0.02
32	1	0.01	0.07	-0.25	-0.09	-0.33	-0.04	-0.02	-0.01	-0.08
33	1	-0.17	0.02	-0.30	-0.08	-0.21	-0.04	-0.04	0.25	-0.10
34	1	0.00	0.00	0.11	0.06	0.05	0.10	0.01	-0.05	-0.12
35	1	-0.05	0.02	0.07	0.02	0.08	0.04	0.10	-0.10	-0.02
36	1	-0.03	-0.03	0.07	0.01	0.01	0.04	-0.07	-0.10	0.05
37	1	0.01	-0.02	0.12	0.00	0.03	0.05	0.03	-0.07	0.16
38	1	-0.04	0.00	0.03	-0.03	0.04	-0.03	-0.03	0.03	0.06
39	8	-0.15	0.03	-0.30	0.13	-0.19	0.15	-0.09	0.14	0.19
40	1	-0.15	0.05	-0.39	0.16	-0.31	0.17	-0.10	0.16	0.20

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1572.989047

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VIb_TS_Ib**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.532149	-1.417263	1.359135
2	6	0	4.374624	0.257211	1.069029
3	6	0	3.066916	-0.072922	1.541960
4	1	0	1.897497	-1.813325	2.152998
5	1	0	2.673801	0.560493	2.336650
6	1	0	3.187549	-2.171025	0.918625
7	1	0	4.906875	1.086897	1.528948
8	1	0	3.386775	0.746585	-0.861871
9	1	0	5.017677	-0.542927	0.712698
10	8	0	4.326262	1.007446	-0.641763
11	1	0	4.342125	1.980846	-0.591443
12	78	0	1.489005	-0.233466	0.015295
13	15	0	0.591105	1.701216	-0.985111
14	15	0	0.216853	-1.856550	-1.004885
15	6	0	-1.024463	2.252738	-0.342017
16	1	0	1.291703	2.929895	-0.924750
17	1	0	0.387090	1.672617	-2.384641
18	6	0	-1.493937	-2.096489	-0.435504
19	1	0	0.107191	-1.749234	-2.409227
20	1	0	0.720146	-3.170620	-0.913707
21	6	0	-1.268471	3.476677	0.291589
22	6	0	-2.065797	1.329175	-0.402193
23	6	0	-1.996975	-3.270030	0.138785
24	6	0	-2.318579	-0.973222	-0.461565
25	6	0	-2.519001	3.720750	0.861952
26	1	0	-0.488684	4.231655	0.352252
27	6	0	-3.314476	1.528678	0.180165
28	8	0	-1.790839	0.150332	-1.058323
29	6	0	-3.280329	-3.271554	0.687740
30	1	0	-1.390772	-4.171726	0.172958
31	6	0	-3.585223	-0.929692	0.112832
32	6	0	-3.525061	2.750854	0.822311
33	1	0	-2.707526	4.670752	1.353663
34	6	0	-4.315438	0.396361	0.082563
35	6	0	-4.057483	-2.109357	0.693187
36	1	0	-3.671822	-4.181953	1.132350
37	1	0	-4.484820	2.950382	1.293368
38	1	0	-5.048685	0.454640	0.893571
39	1	0	-4.879635	0.485100	-0.859066
40	1	0	-5.042330	-2.122423	1.154451

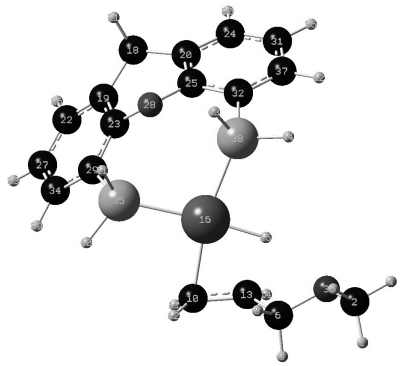
1	2	3

A		A		A				
Frequencies --	-307.3936			26.6438			40.2680	
Red. masses --	6.5441			5.7354			5.0082	
Frc consts --	0.3643			0.0024			0.0048	
IR Inten --	270.5586			1.0465			1.5199	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	0.08	0.05	0.03	-0.14	0.01	0.05	0.10	-0.09	-0.13
2 6	0.07	0.13	-0.36	-0.13	0.03	0.22	0.02	0.02	-0.01
3 6	-0.04	0.11	-0.20	-0.17	0.02	0.10	0.04	-0.08	-0.02
4 1	0.09	0.10	0.06	-0.21	0.01	0.00	0.15	-0.19	-0.14
5 1	0.18	0.03	-0.04	-0.25	0.01	0.06	0.02	-0.18	0.05
6 1	0.04	0.03	0.01	-0.09	0.02	0.11	0.12	-0.02	-0.22
7 1	0.13	-0.07	-0.06	-0.18	0.03	0.28	0.03	-0.07	0.13
8 1	-0.21	-0.17	0.39	0.04	0.05	0.13	-0.03	0.36	0.11
9 1	0.08	-0.04	0.02	-0.09	0.04	0.27	0.01	0.09	-0.19
10 8	-0.11	-0.19	0.39	0.02	0.05	0.22	-0.05	0.39	0.16
11 1	-0.06	-0.18	0.45	0.00	0.05	0.23	-0.12	0.38	0.37
12 78	0.01	0.01	0.00	-0.03	0.00	-0.04	0.02	-0.04	-0.01
13 15	0.01	-0.01	0.01	0.01	-0.02	-0.11	0.00	-0.02	0.03
14 15	-0.02	-0.02	-0.03	0.01	0.00	-0.09	-0.03	-0.02	0.01
15 6	0.00	-0.01	0.00	0.04	0.00	-0.05	-0.01	0.00	0.00
16 1	-0.03	0.02	-0.02	0.02	-0.02	-0.17	0.00	-0.02	0.04
17 1	-0.01	-0.02	0.01	-0.04	-0.06	-0.10	0.02	-0.02	0.03
18 6	-0.02	-0.01	-0.01	0.03	-0.01	-0.03	-0.03	0.01	0.04
19 1	-0.07	-0.09	-0.04	-0.04	0.02	-0.08	-0.06	-0.02	0.01
20 1	-0.05	-0.03	-0.02	0.02	0.00	-0.12	-0.05	-0.02	0.01
21 6	0.00	-0.01	0.00	0.07	0.00	-0.05	-0.01	0.01	-0.02
22 6	0.00	-0.01	0.00	0.04	-0.01	0.01	-0.02	0.01	-0.01
23 6	-0.02	0.00	0.00	0.06	-0.01	-0.01	-0.03	0.02	0.06
24 6	-0.01	-0.01	0.00	0.03	-0.01	0.02	-0.02	0.01	0.02
25 6	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.02	-0.02	0.03	-0.05
26 1	0.00	-0.01	0.00	0.07	0.00	-0.09	0.00	0.00	-0.01
27 6	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.07	-0.02	0.03	-0.03
28 8	-0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.01
29 6	-0.01	0.00	0.01	0.09	-0.01	0.06	-0.03	0.04	0.06
30 1	-0.02	-0.01	-0.01	0.06	-0.01	-0.04	-0.04	0.02	0.08
31 6	0.00	0.00	0.00	0.06	-0.01	0.09	-0.03	0.03	0.01
32 6	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.08	-0.03	0.04	-0.05
33 1	0.00	0.00	0.00	0.13	0.01	0.02	-0.02	0.04	-0.07
34 6	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.13	-0.03	0.03	-0.03
35 6	-0.01	0.00	0.01	0.09	-0.01	0.11	-0.03	0.04	0.03
36 1	-0.01	0.00	0.01	0.11	-0.01	0.08	-0.04	0.05	0.08
37 1	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.13	-0.03	0.05	-0.07
38 1	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.18	-0.04	0.05	-0.04
39 1	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.17	-0.01	0.01	-0.04
40 1	-0.01	0.01	0.01	0.11	-0.01	0.16	-0.03	0.05	0.03

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1572.955564

II.3.b. Mécanisme faisant intervenir des complexes de platine(0)

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IIIb_TS_VIIb**

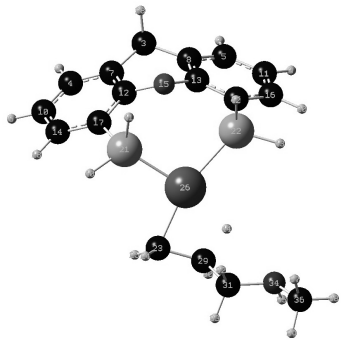


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	6.784265	0.947160	-0.524357
2	6	0	5.884639	1.432966	-0.111683
3	7	0	4.644771	1.043899	-0.779203
4	1	0	6.009049	2.516488	-0.192473
5	1	0	5.817433	1.182186	0.952512
6	6	0	4.402839	-0.386441	-0.772729
7	1	0	4.657597	1.387703	-1.737396
8	1	0	4.523711	-0.756427	0.251556
9	1	0	5.108996	-0.957866	-1.405701
10	6	0	2.331601	-1.916917	-0.900624
11	1	0	1.705528	-2.404692	-1.646551
12	1	0	2.823446	-2.592105	-0.199449
13	6	0	3.013055	-0.716055	-1.271899
14	1	0	2.772950	-0.313221	-2.258108
15	1	0	2.401286	0.583820	-0.532673
16	78	0	1.246475	-0.401582	0.135055
17	1	0	-5.165196	0.914005	-1.114313
18	6	0	-4.494795	0.759997	-0.262516
19	6	0	-3.883777	-0.625019	-0.303332
20	6	0	-3.394474	1.800712	-0.250248
21	1	0	-5.109938	0.863892	0.644967
22	6	0	-4.422810	-1.739714	-0.950363
23	6	0	-2.663412	-0.803619	0.340372
24	6	0	-3.456258	3.062180	-0.847605
25	6	0	-2.205243	1.467299	0.390048
26	1	0	-5.374792	-1.649848	-1.468491
27	6	0	-3.756132	-2.968774	-0.937675
28	8	0	-2.071245	0.243511	1.009376
29	6	0	-1.945640	-1.997348	0.327870
30	1	0	-4.365180	3.367897	-1.360654
31	6	0	-2.366082	3.935653	-0.792160
32	6	0	-1.081636	2.290122	0.420313
33	1	0	-4.200864	-3.825889	-1.434885
34	6	0	-2.515475	-3.104031	-0.311886
35	15	0	-0.272267	-1.926187	1.035027
36	1	0	-2.440185	4.916902	-1.251883
37	6	0	-1.174656	3.554522	-0.172155
38	15	0	0.434089	1.553331	1.104450
39	1	0	-1.995767	-4.058395	-0.336399
40	1	0	0.118859	-3.278554	0.968312
41	1	0	-0.479395	-1.809850	2.426182
42	1	0	-0.324695	4.232042	-0.165655
43	1	0	0.188670	1.474237	2.492666
44	1	0	1.317930	2.648169	1.083353

	1	2	3						
	A	A	A						
Frequencies --		-415.9485			21.7967			38.4699	
Red. masses --		1.6526			5.2907			4.4001	
Frc consts --		0.1685			0.0015			0.0038	
IR Inten --		14.4551			0.2364			0.6687	
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.03	-0.02	-0.02	0.06	-0.07	0.33	-0.11	0.36	0.04
2	6	-0.02	-0.01	-0.01	0.04	-0.07	0.28	-0.17	0.29	0.00
3	7	-0.04	-0.01	0.01	0.08	-0.04	0.18	-0.12	0.13	-0.01
4	1	-0.02	-0.01	-0.01	0.06	-0.07	0.31	-0.29	0.30	-0.06
5	1	-0.01	-0.01	-0.01	-0.04	-0.09	0.27	-0.17	0.34	0.01
6	6	-0.05	0.00	0.02	0.07	-0.04	0.14	0.02	0.10	0.05
7	1	-0.06	0.00	0.01	0.16	-0.02	0.19	-0.13	0.08	-0.03
8	1	-0.01	-0.01	0.01	0.00	-0.06	0.14	0.04	0.17	0.07
9	1	-0.04	0.02	0.01	0.10	-0.03	0.17	0.08	0.14	0.09
10	6	0.04	-0.08	-0.04	0.05	0.00	0.00	0.11	-0.05	0.10
11	1	-0.08	-0.03	0.03	0.08	0.01	-0.04	0.17	-0.13	0.11
12	1	-0.05	-0.07	0.03	0.00	-0.02	0.02	0.13	0.01	0.15
13	6	0.01	-0.16	-0.01	0.09	-0.01	0.04	0.05	-0.03	0.05
14	1	-0.15	0.07	0.12	0.16	-0.01	0.02	0.04	-0.10	0.03
15	1	-0.40	0.62	0.58	0.05	0.00	-0.01	-0.01	-0.03	-0.01
16	78	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	-0.06	0.01	-0.05	0.00
17	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	-0.01	0.17	-0.02	0.07	0.06
18	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	-0.01	0.13	0.00	0.06	0.04
19	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.10	-0.02	0.05	0.02
20	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.06	0.01	0.04	0.02
21	1	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.16	0.02	0.07	0.06
22	6	0.00	0.00	0.00	-0.08	-0.01	0.13	-0.05	0.06	0.03
23	6	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.04	-0.01	0.03	0.00
24	6	0.00	0.00	0.00	-0.09	-0.01	0.05	0.03	0.04	0.01
25	6	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00
26	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	-0.01	0.18	-0.06	0.08	0.05
27	6	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.09	-0.07	0.05	0.01
28	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00
29	6	-0.01	-0.01	0.00	-0.02	0.01	0.00	-0.03	0.02	-0.01
30	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	-0.02	0.10	0.02	0.05	0.03
31	6	0.00	0.00	0.00	-0.09	-0.01	-0.01	0.04	0.02	-0.01
32	6	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	-0.05	0.03	0.00	-0.03
33	1	-0.01	0.00	-0.01	-0.10	0.00	0.11	-0.09	0.06	0.02
34	6	-0.01	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.03	-0.06	0.03	-0.01
35	15	-0.01	-0.03	0.00	0.01	0.01	-0.07	-0.02	-0.03	-0.02
36	1	0.00	0.00	0.00	-0.11	-0.02	-0.02	0.05	0.02	-0.02
37	6	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.06	0.05	0.00	-0.03
38	15	-0.02	-0.02	0.01	0.00	0.02	-0.10	0.02	-0.03	-0.04
39	1	-0.01	0.00	0.01	-0.04	0.01	0.00	-0.08	0.02	-0.02
40	1	-0.06	-0.05	0.04	0.01	0.01	-0.09	-0.06	-0.04	-0.04
41	1	-0.02	-0.01	0.00	0.06	-0.01	-0.06	-0.02	-0.05	-0.02
42	1	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.11	0.06	-0.02	-0.05
43	1	-0.01	-0.03	0.01	0.05	0.04	-0.09	0.04	-0.01	-0.04
44	1	0.01	-0.05	0.00	-0.01	0.03	-0.14	0.05	-0.05	-0.06

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.419009

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VIIb**



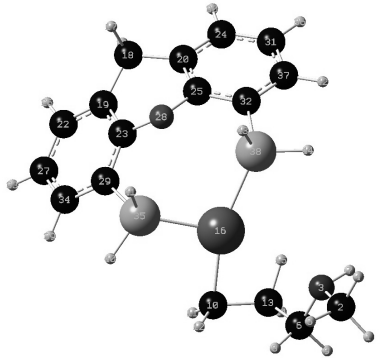
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	-5.344189	-1.735514	-1.490814
2	1	0	-4.475027	3.301111	-1.363481
3	6	0	-4.534848	0.689994	-0.267128
4	6	0	-4.391205	-1.802375	-0.971060
5	6	0	-3.558190	3.019143	-0.850973
6	1	0	-4.109773	-3.877862	-1.471884
7	6	0	-3.885538	-0.677174	-0.315183
8	6	0	-3.462947	1.760083	-0.253247
9	1	0	-2.589698	4.898793	-1.256245
10	6	0	-3.690478	-3.012578	-0.966907
11	6	0	-2.490438	3.919777	-0.796480
12	6	0	-2.661446	-0.823841	0.329715
13	6	0	-2.265170	1.457590	0.386560
14	6	0	-2.447446	-3.116899	-0.340919
15	8	0	-2.101428	0.235395	1.004837
16	6	0	-1.289235	3.569049	-0.177387
17	6	0	-1.911805	-1.998294	0.308442
18	1	0	-1.899446	-4.055088	-0.373004
19	6	0	-1.161913	2.307471	0.415347
20	1	0	-0.457158	4.268384	-0.171942
21	15	0	-0.248528	-1.905379	1.026217
22	15	0	0.376684	1.604246	1.087826
23	6	0	2.363886	-1.764183	-0.888765
24	1	0	2.906171	-2.462558	-0.247230
25	1	0	1.835061	-2.264006	-1.701628
26	78	0	1.201553	-0.409542	0.154629
27	1	0	-5.211365	0.828616	-1.116694
28	1	0	-5.150252	0.772473	0.642351
29	6	0	3.082947	-0.513469	-1.240407
30	1	0	2.946561	-0.217741	-2.286297
31	6	0	4.512401	-0.333033	-0.736629
32	1	0	4.567783	-0.664289	0.307277
33	1	0	5.160448	-1.011284	-1.322850
34	7	0	4.912632	1.060386	-0.791962
35	1	0	4.971645	1.363534	-1.762205
36	6	0	6.188109	1.324902	-0.131288
37	1	0	6.089738	1.122726	0.941010
38	1	0	6.439863	2.382733	-0.249076
39	1	0	7.026160	0.721804	-0.519436
40	1	0	0.174203	-3.247654	0.959988
41	1	0	-0.448550	-1.768880	2.415579
42	1	0	0.168271	1.583223	2.484662
43	1	0	1.244729	2.711647	1.008083
44	1	0	2.554270	0.468221	-0.715001

1 2 3

		A			A			A		
Frequencies --		18.8703			33.1261			41.6887		
Red. masses --		5.2414			4.5544			4.2626		
Frc consts --		0.0011			0.0029			0.0044		
IR Inten --		0.1546			0.8332			0.1092		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.10	-0.02	0.17	-0.04	0.06	0.05	0.06	-0.05	0.00
2	1	-0.10	-0.02	0.09	0.07	0.04	-0.01	0.11	-0.04	-0.11
3	6	-0.05	-0.01	0.13	0.02	0.06	0.02	0.06	-0.02	-0.07
4	6	-0.07	-0.01	0.13	-0.03	0.05	0.04	0.05	-0.04	0.02
5	6	-0.08	-0.01	0.05	0.07	0.03	-0.02	0.09	-0.03	-0.07
6	1	-0.08	-0.01	0.12	-0.08	0.04	0.06	0.04	-0.06	0.09
7	6	-0.05	-0.01	0.10	0.00	0.04	0.02	0.05	-0.02	-0.01
8	6	-0.05	-0.01	0.06	0.04	0.04	0.00	0.07	-0.02	-0.05
9	1	-0.10	-0.02	-0.01	0.10	0.01	-0.04	0.11	-0.04	-0.06
10	6	-0.06	-0.01	0.10	-0.06	0.03	0.04	0.04	-0.05	0.07
11	6	-0.08	-0.01	0.00	0.08	0.01	-0.03	0.09	-0.03	-0.04
12	6	-0.01	0.00	0.04	0.00	0.03	0.02	0.03	-0.02	0.02
13	6	-0.02	0.00	0.01	0.04	0.02	-0.01	0.04	-0.01	0.00
14	6	-0.03	0.00	0.04	-0.05	0.02	0.03	0.03	-0.04	0.09
15	8	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	-0.01	0.01
16	6	-0.05	0.00	-0.05	0.08	-0.01	-0.03	0.06	-0.02	0.01
17	6	-0.01	0.01	0.01	-0.02	0.01	0.02	0.03	-0.02	0.06
18	1	-0.03	0.00	0.02	-0.07	0.00	0.04	0.03	-0.04	0.12
19	6	-0.02	0.00	-0.04	0.06	0.00	-0.02	0.04	-0.01	0.03
20	1	-0.05	0.00	-0.10	0.09	-0.02	-0.05	0.06	-0.02	0.04
21	15	0.02	0.01	-0.05	-0.01	-0.03	0.00	0.03	0.00	0.04
22	15	0.01	0.02	-0.09	0.04	-0.03	-0.02	0.02	-0.01	0.08
23	6	0.04	0.00	-0.02	0.05	-0.04	0.01	-0.12	0.06	-0.18
24	1	0.00	-0.02	-0.01	0.07	0.00	0.03	-0.11	-0.01	-0.27
25	1	0.06	0.02	-0.05	0.07	-0.07	0.02	-0.19	0.15	-0.19
26	78	0.02	0.01	-0.06	0.01	-0.05	-0.01	-0.02	0.02	-0.01
27	1	-0.09	-0.02	0.16	0.02	0.06	0.02	0.10	-0.03	-0.10
28	1	0.00	-0.01	0.16	0.03	0.08	0.02	0.02	0.01	-0.10
29	6	0.08	-0.01	0.02	0.00	-0.02	0.00	-0.10	0.07	-0.11
30	1	0.15	-0.01	0.01	-0.01	-0.04	-0.01	-0.11	0.14	-0.09
31	6	0.04	-0.04	0.12	-0.03	0.10	0.02	-0.09	-0.01	-0.11
32	1	-0.03	-0.07	0.11	-0.01	0.10	0.01	-0.10	-0.14	-0.15
33	1	0.08	-0.03	0.14	0.05	0.17	0.02	-0.11	0.05	-0.19
34	7	0.07	-0.04	0.19	-0.16	0.14	0.03	-0.07	-0.01	0.08
35	1	0.15	-0.01	0.21	-0.15	0.15	0.04	-0.02	0.11	0.12
36	6	0.02	-0.08	0.30	-0.22	0.28	0.09	-0.09	-0.12	0.16
37	1	-0.06	-0.12	0.29	-0.25	0.26	0.09	-0.14	-0.24	0.13
38	1	0.04	-0.08	0.36	-0.34	0.31	0.11	-0.06	-0.11	0.30
39	1	0.04	-0.08	0.34	-0.13	0.38	0.13	-0.08	-0.09	0.12
40	1	0.02	0.01	-0.07	-0.05	-0.04	0.00	0.05	0.01	0.05
41	1	0.07	0.00	-0.05	0.00	-0.02	0.00	0.06	0.02	0.04
42	1	0.06	0.04	-0.08	0.05	-0.02	-0.02	-0.03	-0.05	0.07
43	1	0.00	0.03	-0.14	0.07	-0.06	-0.03	0.02	-0.01	0.14
44	1	0.05	0.00	-0.02	-0.06	-0.02	-0.03	-0.07	0.05	-0.05

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.424097

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VIIb_TS_VIIIb**

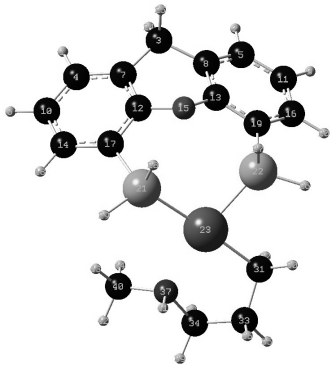


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	-6.580546	1.223097	-0.255453
2	6	0	-5.654930	1.098962	-0.841323
3	7	0	-4.449093	0.978597	-0.024412
4	1	0	-5.550769	1.958807	-1.509449
5	1	0	-5.760453	0.203072	-1.462458
6	6	0	-4.511793	-0.107699	0.942322
7	1	0	-4.297360	1.858705	0.465929
8	1	0	-4.883939	-0.993370	0.416403
9	1	0	-5.213706	0.087486	1.771386
10	6	0	-2.440970	-1.666899	1.059745
11	1	0	-1.904760	-2.236853	1.821674
12	1	0	-3.030919	-2.308507	0.402064
13	6	0	-3.126012	-0.425650	1.536494
14	1	0	-3.054945	-0.303283	2.623197
15	1	0	-2.480584	0.535127	1.220330
16	78	0	-1.264508	-0.309925	0.053511
17	1	0	5.091148	0.552169	-0.984221
18	6	0	4.566713	0.462047	-0.020085
19	6	0	3.840186	-0.865344	0.037783
20	6	0	3.568171	1.591787	0.122235
21	1	0	5.332799	0.519905	0.759906
22	6	0	4.337815	-2.047139	0.592381
23	6	0	2.551271	-0.909650	-0.484636
24	6	0	3.800081	2.812086	0.761250
25	6	0	2.295909	1.390066	-0.403243
26	1	0	5.340317	-2.059570	1.013832
27	6	0	3.566278	-3.213147	0.611306
28	8	0	1.995477	0.212098	-1.054652
29	6	0	1.736337	-2.039030	-0.434842
30	1	0	4.779216	3.015777	1.188587
31	6	0	2.789593	3.773557	0.855829
32	6	0	1.249117	2.300297	-0.280470
33	1	0	3.978698	-4.123844	1.035651
34	6	0	2.263523	-3.215501	0.111078
35	15	0	0.020506	-1.831297	-0.983877
36	1	0	2.994535	4.721447	1.344956
37	6	0	1.512995	3.522030	0.349509
38	15	0	-0.389765	1.713803	-0.816676
39	1	0	1.663835	-4.120788	0.160646
40	1	0	-0.462582	-3.153618	-0.925819
41	1	0	0.097754	-1.649926	-2.380634
42	1	0	0.729108	4.266951	0.459897
43	1	0	-0.330718	1.767166	-2.226883
44	1	0	-1.171497	2.864975	-0.588969

	1	2	3						
	A	A	A						
Frequencies --		-90.9753	19.0623			34.8596			
Red. masses --		2.1426	4.9038			4.2495			
Frc consts --		0.0104	0.0010			0.0030			
IR Inten --		0.4553	0.4880			0.2384			
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.12	-0.15	-0.04	-0.07	0.01	0.36	0.21	0.35	0.02
2	6	-0.05	0.09	0.01	-0.13	0.00	0.27	0.21	0.29	0.04
3	7	-0.10	0.14	0.09	-0.04	0.00	0.15	0.18	0.13	0.06
4	1	-0.13	0.21	0.16	-0.19	-0.01	0.24	0.31	0.31	0.08
5	1	0.14	0.17	-0.14	-0.19	-0.01	0.29	0.14	0.33	-0.01
6	6	0.00	-0.07	-0.14	0.05	0.01	0.16	0.05	0.09	0.01
7	1	-0.29	0.07	0.28	0.01	0.01	0.12	0.25	0.09	0.11
8	1	0.22	-0.02	-0.38	0.00	0.01	0.21	-0.01	0.14	-0.04
9	1	-0.11	-0.38	-0.17	0.12	0.02	0.22	0.05	0.11	0.00
10	6	0.04	0.01	0.09	0.06	0.02	0.01	-0.04	-0.05	-0.06
11	1	0.07	0.12	0.15	0.10	0.01	-0.02	-0.07	-0.13	-0.09
12	1	0.08	-0.09	0.15	0.02	0.03	0.04	-0.07	0.01	-0.10
13	6	0.00	0.04	-0.07	0.10	0.03	0.04	0.01	-0.05	0.02
14	1	-0.02	0.19	-0.08	0.20	0.05	0.03	-0.01	-0.15	0.04
15	1	-0.03	0.04	-0.19	0.07	0.03	-0.04	0.08	-0.07	0.13
16	78	0.01	-0.01	0.01	0.02	0.01	-0.06	0.00	-0.05	-0.01
17	1	0.00	0.01	0.00	0.02	-0.01	0.16	-0.02	0.04	0.01
18	6	0.00	0.01	0.00	-0.03	-0.01	0.13	-0.03	0.04	0.01
19	6	0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.01	0.09	-0.02	0.04	0.02
20	6	-0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.01	0.08	-0.04	0.04	-0.01
21	1	0.00	0.01	0.00	-0.07	-0.01	0.17	-0.03	0.06	0.02
22	6	0.01	0.00	0.00	-0.05	-0.01	0.12	-0.01	0.05	0.03
23	6	0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.04	-0.01	0.02	0.01
24	6	-0.01	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.08	-0.05	0.05	-0.02
25	6	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.02	-0.03	0.02	-0.01
26	1	0.01	0.01	0.00	-0.07	-0.01	0.16	-0.01	0.06	0.04
27	6	0.02	0.00	0.00	-0.05	-0.01	0.08	0.01	0.04	0.04
28	8	0.00	-0.01	0.00	0.02	-0.01	0.01	-0.02	0.01	0.00
29	6	0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
30	1	-0.01	0.01	0.00	-0.08	0.00	0.12	-0.05	0.06	-0.02
31	6	-0.02	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.02	-0.06	0.04	-0.03
32	6	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.04	-0.04	0.01	-0.01
33	1	0.02	0.00	0.00	-0.07	-0.01	0.09	0.01	0.05	0.05
34	6	0.02	-0.01	0.00	-0.03	-0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
35	15	0.01	-0.01	0.00	0.01	0.00	-0.06	0.01	-0.02	-0.02
36	1	-0.02	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.02	-0.07	0.04	-0.04
37	6	-0.01	-0.01	0.00	-0.04	0.00	-0.04	-0.06	0.02	-0.03
38	15	-0.01	-0.01	-0.01	0.01	-0.01	-0.10	-0.04	-0.03	0.01
39	1	0.02	-0.01	-0.01	-0.03	-0.01	-0.01	0.02	0.01	0.02
40	1	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.03	-0.03	-0.03
41	1	0.01	-0.01	0.00	0.06	0.01	-0.06	0.02	-0.01	-0.02
42	1	-0.02	-0.01	0.00	-0.04	0.00	-0.08	-0.07	0.01	-0.03
43	1	0.00	-0.01	-0.01	0.07	-0.05	-0.10	-0.06	-0.03	0.01
44	1	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	-0.01	-0.16	-0.06	-0.05	0.02

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.418289

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **VIIIb**

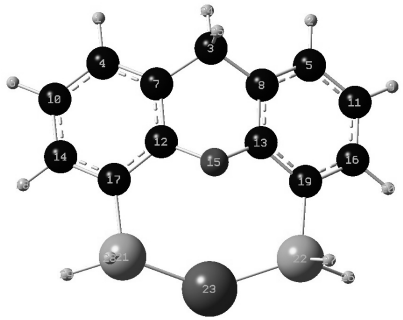


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	-4.702353	2.607724	1.415834
2	1	0	-4.617455	-2.520644	1.728095
3	6	0	-4.351155	-0.023033	0.406560
4	6	0	-3.783822	2.471198	0.849769
5	6	0	-3.705415	-2.427242	1.142977
6	1	0	-3.153747	4.511797	1.119452
7	6	0	-3.499350	1.224295	0.286934
8	6	0	-3.460104	-1.248283	0.433823
9	1	0	-3.013482	-4.400063	1.657129
10	6	0	-2.903573	3.545996	0.689832
11	6	0	-2.795204	-3.488365	1.108641
12	6	0	-2.309430	1.119691	-0.425161
13	6	0	-2.275196	-1.193065	-0.292128
14	6	0	-1.697406	3.390948	0.002246
15	8	0	-1.960308	-0.071011	-1.023600
16	6	0	-1.598355	-3.384164	0.396468
17	6	0	-1.378477	2.147189	-0.553766
18	1	0	-1.013530	4.231151	-0.088371
19	6	0	-1.321626	-2.207626	-0.308354
20	1	0	-0.886825	-4.205794	0.405508
21	15	0	0.215977	1.649240	-1.288077
22	15	0	0.243616	-1.808313	-1.144180
23	78	0	1.490004	-0.126237	-0.283349
24	1	0	-4.979058	0.020145	1.302527
25	1	0	-5.035502	-0.085302	-0.453941
26	1	0	0.886519	-3.061512	-1.162243
27	1	0	-0.108037	-1.685304	-2.505266
28	1	0	-0.102564	1.441281	-2.648615
29	1	0	0.845397	2.908048	-1.424416
30	1	0	2.893070	-2.429833	-0.128970
31	6	0	2.703004	-1.593999	0.554269
32	1	0	2.173812	-1.998053	1.431051
33	6	0	4.021404	-0.946286	0.981633
34	6	0	3.710133	0.368362	1.658641
35	1	0	4.584454	-1.595528	1.666289
36	1	0	4.669439	-0.773923	0.111131
37	7	0	2.873188	1.184471	0.724279
38	1	0	3.107829	0.203118	2.559019
39	1	0	4.602540	0.941451	1.941972
40	6	0	2.342328	2.384410	1.409286
41	1	0	3.493881	1.503107	-0.023532
42	1	0	3.148786	2.915827	1.929052
43	1	0	1.888523	3.062520	0.685373
44	1	0	1.587699	2.079019	2.136832

1				2			3		
A				A			A		
Frequencies --				30.1304			44.5064		
Red. masses --				4.6954			3.6095		
Frc consts --				0.0025			0.0042		
IR Inten --				0.1853			0.5839		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y
1	1	-0.14	-0.01	-0.12	-0.04	0.04	-0.08	0.12	0.03
2	1	-0.12	0.00	-0.10	0.08	0.04	0.10	-0.08	0.00
3	6	-0.08	-0.01	-0.12	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04
4	6	-0.11	-0.01	-0.08	-0.03	0.03	-0.07	0.10	0.02
5	6	-0.10	0.00	-0.06	0.06	0.04	0.08	-0.06	-0.01
6	1	-0.12	-0.01	-0.04	-0.07	0.05	-0.14	0.14	0.00
7	6	-0.08	0.00	-0.07	-0.01	0.02	-0.02	0.06	0.02
8	6	-0.08	0.00	-0.06	0.04	0.02	0.05	-0.01	0.01
9	1	-0.10	0.02	-0.01	0.09	0.05	0.11	-0.14	-0.05
10	6	-0.10	-0.01	-0.03	-0.05	0.04	-0.10	0.11	0.01
11	6	-0.09	0.01	-0.01	0.07	0.04	0.09	-0.10	-0.03
12	6	-0.05	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.02	0.04	0.01
13	6	-0.04	0.00	-0.01	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00
14	6	-0.07	0.00	0.03	-0.04	0.04	-0.08	0.09	0.00
15	8	-0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01
16	6	-0.06	0.02	0.04	0.05	0.03	0.05	-0.08	-0.04
17	6	-0.04	0.00	0.03	-0.01	0.02	-0.04	0.05	0.00
18	1	-0.06	0.00	0.06	-0.05	0.04	-0.10	0.10	-0.01
19	6	-0.04	0.01	0.04	0.03	0.02	0.02	-0.03	-0.02
20	1	-0.05	0.02	0.08	0.05	0.03	0.05	-0.10	-0.06
21	15	-0.02	0.01	0.08	0.01	0.02	0.02	0.01	-0.05
22	15	-0.01	0.00	0.08	0.00	0.01	-0.03	0.02	-0.06
23	78	0.02	0.00	0.03	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
24	1	-0.13	-0.01	-0.15	0.03	0.02	0.03	0.04	0.04
25	1	-0.03	-0.01	-0.16	0.01	-0.03	0.04	0.01	0.09
26	1	-0.02	-0.01	0.11	0.00	0.00	-0.07	0.01	-0.06
27	1	0.02	-0.02	0.07	-0.04	0.02	-0.02	0.09	-0.12
28	1	0.02	0.03	0.07	0.07	0.05	0.00	-0.03	-0.08
29	1	-0.02	0.01	0.11	0.03	0.02	0.07	0.04	-0.07
30	1	0.03	0.00	-0.08	0.06	0.03	-0.16	0.05	0.03
31	6	0.09	0.00	-0.07	0.05	-0.02	-0.11	0.06	0.07
32	1	0.17	0.02	-0.02	0.09	-0.08	-0.11	0.13	0.10
33	6	0.13	0.01	-0.20	0.04	0.01	-0.11	0.06	0.15
34	6	0.19	0.00	-0.16	0.00	-0.06	0.00	0.04	0.14
35	1	0.21	0.01	-0.26	0.10	-0.02	-0.18	0.16	0.19
36	1	0.04	0.02	-0.26	0.00	0.10	-0.12	-0.02	0.17
37	7	0.09	0.00	-0.06	-0.07	-0.03	0.10	-0.09	0.08
38	1	0.28	-0.02	-0.10	0.04	-0.16	0.01	0.13	0.11
39	1	0.21	0.01	-0.24	-0.02	-0.04	0.02	0.03	0.20
40	6	0.12	-0.03	0.01	-0.16	-0.15	0.24	-0.20	-0.01
41	1	0.01	0.03	-0.11	-0.10	0.11	0.13	-0.16	0.18
42	1	0.15	-0.02	-0.04	-0.20	-0.13	0.28	-0.24	0.06
43	1	0.04	-0.02	0.07	-0.24	-0.11	0.32	-0.31	-0.03
44	1	0.19	-0.06	0.07	-0.13	-0.29	0.22	-0.14	-0.13

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1592.473515

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IXb**



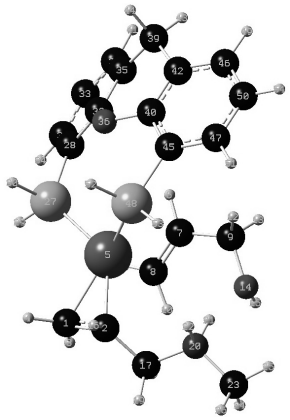
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	4.431524	2.489193	-0.460600
2	1	0	4.431524	-2.489193	-0.460600
3	6	0	3.610461	0.000000	0.520341
4	6	0	3.357634	2.422961	-0.297145
5	6	0	3.357634	-2.422961	-0.297145
6	1	0	2.970281	4.445383	-0.936637
7	6	0	2.809562	1.236289	0.187173
8	6	0	2.809562	-1.236289	0.187173
9	1	0	2.970281	-4.445383	-0.936637
10	6	0	2.538128	3.519995	-0.564971
11	6	0	2.538128	-3.519995	-0.564971
12	6	0	1.426801	1.168679	0.382608
13	6	0	1.426801	-1.168679	0.382608
14	6	0	1.160914	3.426046	-0.369424
15	8	0	0.886933	0.000000	0.867466
16	6	0	1.160914	-3.426046	-0.369424
17	6	0	0.570839	2.243277	0.098719
18	1	0	0.529278	4.280485	-0.601438
19	6	0	0.570839	-2.243277	0.098719
20	1	0	0.529278	-4.280485	-0.601438
21	15	0	-1.261783	2.085130	0.232532
22	15	0	-1.261783	-2.085130	0.232532
23	78	0	-1.940981	0.000000	-0.129347
24	1	0	4.567086	0.000000	-0.013665
25	1	0	3.849954	0.000000	1.596426
26	1	0	-1.588854	-3.298177	-0.435977
27	1	0	-1.488126	-2.571382	1.547155
28	1	0	-1.488126	2.571382	1.547155
29	1	0	-1.588854	3.298177	-0.435977

1				2			3		
A				A			A		
Frequencies --				54.3841			58.7901		
Red. masses --				4.6871			4.6042		
Frc consts --				0.0082			0.0094		
IR Inten --				0.8413			0.1842		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y
1	1	-0.05	0.01	-0.14	0.05	0.03	0.19	0.01	-0.10
2	1	-0.05	-0.01	-0.14	-0.05	0.04	-0.19	0.01	0.10
3	6	0.02	0.00	-0.11	0.00	-0.02	0.00	-0.01	0.00
4	6	-0.04	0.01	-0.07	0.04	0.03	0.14	0.01	-0.08
5	6	-0.04	-0.01	-0.07	-0.04	0.03	-0.14	0.01	0.08
6	1	-0.08	0.01	-0.02	0.08	0.06	0.22	-0.01	-0.17
7	6	-0.01	0.00	-0.04	0.02	0.01	0.06	0.01	-0.02
8	6	-0.01	0.00	-0.04	-0.02	0.01	-0.06	0.01	0.02
9	1	-0.08	-0.01	-0.03	-0.07	0.06	-0.22	-0.01	0.17
10	6	-0.06	0.01	0.00	0.06	0.04	0.15	0.00	-0.12

11	6	-0.06	-0.01	-0.01	-0.06	0.05	-0.15	0.00	0.12	-0.19
12	6	0.01	0.00	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	-0.01	0.09
13	6	0.01	0.00	0.05	-0.01	0.01	-0.01	0.01	0.01	0.09
14	6	-0.04	0.01	0.08	0.05	0.03	0.05	0.00	-0.10	-0.16
15	8	0.03	0.00	0.08	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.16
16	6	-0.05	-0.01	0.08	-0.04	0.03	-0.05	0.00	0.10	-0.16
17	6	-0.01	0.00	0.10	0.02	0.01	-0.03	0.01	-0.04	-0.01
18	1	-0.06	0.01	0.13	0.06	0.03	0.03	0.00	-0.13	-0.26
19	6	-0.01	0.00	0.11	-0.02	0.01	0.02	0.01	0.04	-0.01
20	1	-0.06	-0.01	0.12	-0.05	0.03	-0.04	0.00	0.13	-0.26
21	15	0.00	-0.04	0.16	0.00	0.01	-0.19	0.01	-0.02	0.03
22	15	0.00	0.04	0.17	0.00	0.01	0.19	0.01	0.02	0.03
23	78	0.02	0.00	-0.07	0.00	-0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.01
24	1	-0.02	0.00	-0.19	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.34
25	1	0.11	0.00	-0.13	0.00	-0.08	0.00	-0.16	0.00	0.25
26	1	-0.04	-0.09	0.42	-0.07	-0.08	0.39	0.02	-0.01	0.08
27	1	0.04	0.31	0.27	0.13	0.19	0.28	0.05	0.06	0.05
28	1	0.04	-0.30	0.26	-0.13	0.20	-0.29	0.05	-0.07	0.05
29	1	-0.03	0.09	0.41	0.07	-0.08	-0.40	0.01	0.01	0.08

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1379.481688

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **IIb_TS_Xb**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.790449	-2.073152	-0.732847
2	6	0	-3.259509	-0.724250	-0.848188
3	1	0	-3.065718	-2.659567	0.143912
4	1	0	-2.664159	-2.664080	-1.637027
5	78	0	-1.140988	-0.732225	-0.415169
6	1	0	0.733430	-0.083822	1.735184
7	6	0	-0.339802	0.062180	1.847942
8	6	0	-1.149765	-1.032930	2.005748
9	6	0	-0.720060	1.475252	2.202616
10	1	0	-2.179712	-0.930118	2.338528
11	1	0	-0.735487	-2.033073	2.073822
12	1	0	-0.450930	2.181540	1.414540
13	1	0	-0.167902	1.784397	3.102410
14	8	0	-2.122570	1.664404	2.440260
15	1	0	-2.341887	1.300029	3.310854
16	1	0	-3.431892	-0.357107	-1.862732
17	6	0	-4.258223	-0.192532	0.139967
18	1	0	-4.219527	-0.722845	1.095534

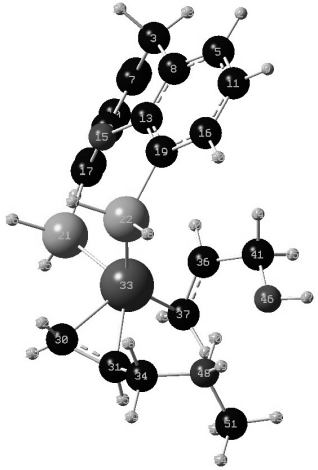
19	1	0	-5.285769	-0.250015	-0.242813
20	7	0	-4.004874	1.263404	0.447093
21	1	0	-3.185297	1.327013	1.097966
22	1	0	-3.709038	1.721439	-0.419107
23	6	0	-5.154747	1.991688	1.045710
24	1	0	-5.466084	1.468876	1.951934
25	1	0	-4.843811	3.007381	1.297163
26	1	0	-5.982784	2.015247	0.334820
27	15	0	0.642859	-2.246785	-0.729650
28	6	0	2.286367	-1.997742	0.039800
29	1	0	0.431208	-3.595376	-0.357401
30	1	0	0.997934	-2.479488	-2.078652
31	6	0	2.903496	-2.862826	0.951894
32	6	0	2.908907	-0.773848	-0.207962
33	6	0	4.082164	-2.475936	1.593984
34	1	0	2.463458	-3.833344	1.168693
35	6	0	4.068405	-0.344191	0.432629
36	8	0	2.286711	0.044335	-1.125572
37	6	0	4.650979	-1.223013	1.349135
38	1	0	4.556741	-3.153339	2.298485
39	6	0	4.581145	1.038199	0.088659
40	6	0	2.291151	1.383267	-0.807829
41	1	0	5.559085	-0.929609	1.871150
42	6	0	3.413424	1.953808	-0.211470
43	1	0	5.193394	1.441266	0.902334
44	1	0	5.235224	0.977477	-0.795573
45	6	0	1.117103	2.082804	-1.090157
46	6	0	3.359058	3.321345	0.069772
47	6	0	1.101907	3.456053	-0.816918
48	15	0	-0.318379	1.073233	-1.627359
49	1	0	4.214752	3.808554	0.531976
50	6	0	2.221179	4.068501	-0.247049
51	1	0	0.219001	4.049883	-1.043889
52	1	0	0.079047	0.738914	-2.943823
53	1	0	-1.182834	2.141421	-1.988331
54	1	0	2.204004	5.135338	-0.041434

1		2			3				
A		A			A				
Frequencies --		-121.7703			24.7989			33.4684	
Red. masses --		8.4690			5.3924			4.1167	
Frc consts --		0.0740			0.0020			0.0027	
IR Inten --		3.8109			1.6651			2.8517	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	0.00	0.07	-0.26	-0.04	0.03	0.02	-0.03	-0.01	0.04
2 6	0.02	0.08	-0.07	-0.01	0.04	0.05	0.01	-0.01	-0.03
3 1	0.02	-0.04	-0.33	-0.02	0.02	0.02	-0.06	0.04	0.06
4 1	0.05	0.21	-0.33	-0.09	0.04	0.01	-0.03	-0.05	0.07
5 78	0.03	0.04	0.11	0.01	-0.02	-0.04	-0.01	-0.02	0.02
6 1	-0.05	-0.05	-0.21	0.09	-0.06	-0.10	-0.02	-0.15	0.07
7 6	-0.06	-0.04	-0.37	0.10	-0.04	-0.06	-0.01	-0.09	0.04
8 6	-0.08	-0.09	-0.31	0.09	-0.03	-0.04	-0.08	-0.05	0.00
9 6	0.00	-0.07	-0.13	0.14	-0.04	-0.03	0.05	-0.07	0.04
10 1	-0.03	-0.07	-0.17	0.10	-0.02	0.00	-0.08	0.01	-0.02
11 1	-0.03	-0.06	-0.08	0.08	-0.04	-0.06	-0.14	-0.07	0.01
12 1	0.01	0.05	-0.01	0.12	-0.04	-0.03	0.14	-0.08	0.07
13 1	0.02	-0.25	-0.08	0.19	-0.06	-0.05	0.03	-0.12	0.08
14 8	0.01	-0.05	-0.06	0.16	-0.02	0.04	0.05	0.01	-0.02
15 1	0.03	-0.14	-0.09	0.19	-0.03	0.04	-0.01	0.02	-0.03
16 1	0.10	0.24	-0.03	-0.04	0.06	0.06	0.04	-0.04	-0.05
17 6	0.00	0.00	-0.05	0.04	0.06	0.10	0.01	0.09	-0.07
18 1	0.01	-0.05	-0.08	0.07	0.04	0.09	-0.05	0.12	-0.05
19 1	0.01	0.00	-0.06	0.03	0.08	0.14	0.02	0.16	-0.10
20 7	-0.01	-0.01	0.01	0.09	0.05	0.10	0.12	0.08	-0.11
21 1	-0.01	-0.02	0.01	0.11	0.02	0.08	0.09	0.04	-0.07
22 1	-0.02	0.02	0.02	0.08	0.04	0.10	0.20	0.03	-0.11
23 6	-0.02	-0.04	0.02	0.12	0.07	0.14	0.15	0.21	-0.19
24 1	-0.02	-0.06	0.01	0.13	0.08	0.14	0.06	0.27	-0.18

25	1	-0.03	-0.04	0.05	0.16	0.07	0.13	0.23	0.19	-0.22
26	1	-0.02	-0.02	0.02	0.11	0.10	0.16	0.19	0.25	-0.23
27	15	0.00	-0.02	-0.02	0.00	-0.02	-0.06	0.01	-0.02	0.01
28	6	0.00	-0.02	-0.01	-0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	-0.03
29	1	0.00	-0.02	-0.02	0.01	-0.03	-0.08	0.04	-0.02	0.02
30	1	0.02	-0.02	-0.02	0.05	0.01	-0.05	-0.01	-0.02	0.00
31	6	0.00	-0.01	-0.01	-0.07	0.02	0.05	0.06	0.00	-0.05
32	6	-0.01	-0.01	-0.01	-0.04	0.02	0.04	0.00	0.02	-0.02
33	6	-0.01	0.00	0.00	-0.11	0.04	0.11	0.07	0.01	-0.07
34	1	0.00	-0.01	-0.01	-0.07	0.01	0.03	0.08	-0.01	-0.06
35	6	-0.01	-0.01	-0.01	-0.08	0.04	0.10	0.01	0.03	-0.03
36	8	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.02	0.02	0.00
37	6	-0.01	0.00	0.00	-0.12	0.05	0.14	0.04	0.02	-0.06
38	1	-0.01	0.00	0.00	-0.14	0.05	0.14	0.10	0.00	-0.10
39	6	-0.03	0.00	0.00	-0.08	0.04	0.12	-0.02	0.05	-0.02
40	6	-0.03	-0.02	-0.01	-0.04	0.01	0.00	-0.04	0.02	0.02
41	1	-0.02	0.00	0.00	-0.15	0.06	0.18	0.05	0.03	-0.08
42	6	-0.03	-0.01	-0.01	-0.08	0.02	0.05	-0.04	0.03	0.01
43	1	-0.03	0.00	0.00	-0.13	0.05	0.16	-0.02	0.04	-0.02
44	1	-0.02	0.00	0.00	-0.03	0.05	0.16	-0.03	0.07	-0.03
45	6	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.01	-0.06	-0.05	0.00	0.03
46	6	-0.04	-0.01	-0.01	-0.11	0.03	0.04	-0.07	0.02	0.04
47	6	-0.04	-0.03	-0.02	-0.07	-0.01	-0.07	-0.07	0.00	0.05
48	15	-0.01	-0.05	-0.09	0.00	-0.04	-0.08	-0.03	-0.02	0.02
49	1	-0.05	-0.01	-0.01	-0.14	0.04	0.08	-0.07	0.03	0.04
50	6	-0.05	-0.02	-0.01	-0.10	0.01	-0.02	-0.08	0.01	0.06
51	1	-0.04	-0.04	-0.03	-0.06	-0.02	-0.12	-0.09	-0.01	0.07
52	1	0.05	0.01	-0.09	0.04	-0.07	-0.06	-0.02	-0.01	0.02
53	1	-0.02	-0.06	-0.09	-0.01	-0.07	-0.13	-0.05	-0.04	0.03
54	1	-0.06	-0.02	-0.01	-0.12	0.01	-0.04	-0.10	0.01	0.07

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1785.468759

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **Xb**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.670229	-1.141239	1.560323
2	1	0	4.345746	3.693489	0.615236
3	6	0	4.611693	0.954790	-0.007249
4	6	0	4.724791	-1.387949	1.082277

5	6	0	3.450351	3.256626	0.178637
6	1	0	4.664193	-3.378878	1.900461
7	6	0	4.095196	-0.439742	0.272480
8	6	0	3.448522	1.907054	-0.180759
9	1	0	2.344880	5.104112	0.237734
10	6	0	4.154879	-2.648738	1.277716
11	6	0	2.319412	4.050950	-0.028415
12	6	0	2.888079	-0.808075	-0.315728
13	6	0	2.277545	1.397021	-0.738709
14	6	0	2.930955	-2.976208	0.690400
15	8	0	2.214322	0.079335	-1.126435
16	6	0	1.154913	3.502218	-0.569361
17	6	0	2.268318	-2.042493	-0.116264
18	1	0	2.490609	-3.954351	0.868048
19	6	0	1.114392	2.147057	-0.919729
20	1	0	0.278613	4.130086	-0.713619
21	15	0	0.574173	-2.219202	-0.782034
22	15	0	-0.380441	1.242530	-1.464301
23	1	0	5.274252	1.293129	0.796551
24	1	0	5.216600	0.944666	-0.927871
25	1	0	0.353291	-3.578563	-0.453662
26	1	0	0.824187	-2.404915	-2.162349
27	1	0	-0.070253	1.014704	-2.829754
28	1	0	-1.207327	2.375189	-1.698183
29	1	0	-2.563063	-2.421186	-1.875087
30	6	0	-2.577897	-1.340107	-1.759952
31	6	0	-3.312139	-0.778865	-0.674328
32	1	0	-2.499528	-0.794098	-2.699894
33	78	0	-1.190690	-0.647453	-0.224260
34	6	0	-4.048087	0.515639	-0.857186
35	1	0	-3.793922	-1.486160	0.000874
36	6	0	-0.429018	-0.228842	1.784743
37	6	0	-1.383310	-1.282279	1.836110
38	1	0	-3.561633	1.137449	-1.613699
39	1	0	-5.099098	0.379086	-1.147210
40	1	0	0.624719	-0.508677	1.829239
41	6	0	-0.628998	1.122585	2.414439
42	1	0	-2.370409	-1.083513	2.248263
43	1	0	-1.051858	-2.311012	1.961217
44	1	0	0.075070	1.846969	1.987110
45	1	0	-0.428403	1.048878	3.494540
46	8	0	-1.975940	1.610189	2.246675
47	1	0	-2.102507	2.337710	2.873023
48	7	0	-4.063285	1.316324	0.421021
49	1	0	-4.278494	2.294120	0.210021
50	1	0	-3.099365	1.297220	0.839216
51	6	0	-5.023916	0.824362	1.446651
52	1	0	-4.753027	-0.195384	1.717489
53	1	0	-4.958637	1.462111	2.329347
54	1	0	-6.035210	0.849954	1.036231

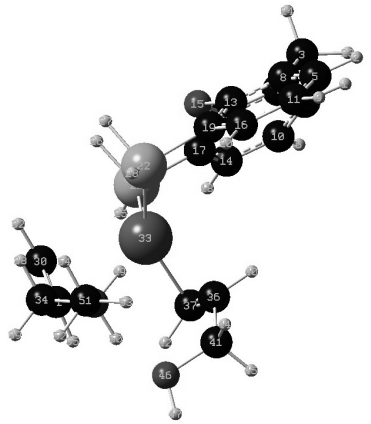
1	2	3
A	A	A
Frequencies -- 22.0161	26.9504	36.1177
Red. masses -- 4.8500	4.3028	4.9543
Frc consts -- 0.0014	0.0018	0.0038
IR Inten -- 1.9523	1.2189	2.3855

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	-0.11	0.05	0.14	0.08	0.03	-0.11	0.06	-0.03	-0.11
2	1	-0.12	0.04	0.07	0.03	0.02	-0.07	-0.08	-0.01	0.13
3	6	-0.06	0.04	0.10	0.03	0.02	-0.09	-0.03	0.02	0.02
4	6	-0.08	0.04	0.10	0.06	0.03	-0.08	0.05	-0.03	-0.10
5	6	-0.10	0.03	0.04	0.02	0.01	-0.04	-0.07	-0.01	0.12
6	1	-0.09	0.04	0.10	0.08	0.03	-0.06	0.11	-0.06	-0.19
7	6	-0.06	0.03	0.08	0.04	0.02	-0.07	0.01	0.00	-0.03
8	6	-0.07	0.03	0.05	0.02	0.02	-0.05	-0.05	0.01	0.07
9	1	-0.12	0.02	-0.02	0.01	0.00	0.01	-0.10	-0.02	0.17
10	6	-0.07	0.03	0.08	0.07	0.03	-0.05	0.08	-0.05	-0.13

11	6	-0.10	0.02	-0.01	0.01	0.00	0.00	-0.08	-0.02	0.14
12	6	-0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	-0.04	0.00	0.00	-0.02
13	6	-0.04	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.02	-0.04	0.01	0.06
14	6	-0.04	0.02	0.02	0.05	0.03	-0.02	0.06	-0.04	-0.10
15	8	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.03	-0.03	0.02	0.02
16	6	-0.07	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.03	-0.07	-0.01	0.11
17	6	-0.02	0.01	-0.01	0.03	0.02	-0.01	0.02	-0.02	-0.04
18	1	-0.04	0.01	0.00	0.05	0.03	0.01	0.08	-0.05	-0.13
19	6	-0.04	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.02	-0.05	0.00	0.07
20	1	-0.08	-0.01	-0.08	-0.01	-0.01	0.06	-0.08	-0.02	0.12
21	15	0.01	0.00	-0.07	0.01	0.01	0.03	0.00	-0.02	0.02
22	15	-0.01	-0.04	-0.06	0.00	-0.01	0.04	-0.03	-0.01	0.02
23	1	-0.10	0.05	0.13	0.06	0.02	-0.12	-0.03	0.00	0.03
24	1	-0.02	0.05	0.12	0.00	0.02	-0.12	-0.04	0.08	0.02
25	1	0.01	-0.01	-0.10	0.02	0.01	0.06	0.01	-0.02	0.03
26	1	0.05	0.03	-0.06	-0.01	-0.01	0.03	-0.05	-0.03	0.01
27	1	0.02	-0.06	-0.05	-0.02	0.00	0.03	0.01	0.02	0.02
28	1	-0.03	-0.06	-0.10	-0.01	-0.01	0.05	-0.03	-0.01	0.02
29	1	-0.16	-0.04	0.13	-0.05	-0.04	0.08	0.02	-0.10	0.08
30	6	-0.09	-0.03	0.08	0.00	-0.03	0.03	0.01	-0.09	0.03
31	6	-0.01	0.06	0.09	0.00	0.05	0.00	0.00	-0.05	0.00
32	1	-0.12	-0.08	0.04	0.03	-0.08	0.01	0.02	-0.14	0.01
33	78	0.02	-0.03	-0.02	0.00	-0.02	0.02	-0.01	-0.02	0.02
34	6	0.04	0.08	0.06	0.06	0.07	-0.08	0.01	-0.05	-0.06
35	1	-0.01	0.12	0.15	-0.04	0.10	0.02	-0.01	-0.02	0.03
36	6	0.09	-0.05	-0.04	-0.07	-0.07	0.06	0.01	0.04	0.00
37	6	0.10	-0.07	-0.03	-0.06	-0.08	0.00	-0.04	0.09	0.05
38	1	0.05	0.04	0.03	0.11	0.03	-0.08	0.00	-0.11	-0.12
39	1	0.03	0.12	0.08	0.07	0.10	-0.12	0.00	-0.05	-0.02
40	1	0.09	-0.04	-0.08	-0.06	-0.06	0.09	-0.01	-0.01	0.01
41	6	0.10	-0.07	-0.01	-0.10	-0.09	0.10	0.07	0.09	-0.08
42	1	0.11	-0.09	0.00	-0.07	-0.11	-0.04	-0.03	0.16	0.03
43	1	0.12	-0.06	-0.06	-0.05	-0.08	-0.02	-0.09	0.08	0.10
44	1	0.08	-0.05	-0.01	-0.10	-0.07	0.14	0.14	0.01	-0.09
45	1	0.13	-0.09	-0.01	-0.13	-0.12	0.10	0.02	0.13	-0.07
46	8	0.09	-0.07	0.05	-0.11	-0.11	0.08	0.11	0.17	-0.16
47	1	0.10	-0.11	0.09	-0.15	-0.17	0.14	0.15	0.25	-0.24
48	7	0.09	0.13	0.03	0.03	0.11	-0.11	0.07	0.04	-0.12
49	1	0.16	0.13	0.00	0.12	0.12	-0.15	0.09	0.03	-0.17
50	1	0.09	0.07	0.04	-0.01	0.05	-0.03	0.08	0.03	-0.15
51	6	0.06	0.22	0.05	-0.09	0.22	-0.16	0.08	0.13	-0.06
52	1	0.00	0.22	0.09	-0.17	0.21	-0.09	0.04	0.13	-0.02
53	1	0.09	0.26	0.02	-0.12	0.25	-0.19	0.15	0.17	-0.09
54	1	0.06	0.26	0.04	-0.05	0.26	-0.25	0.07	0.16	-0.02

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1785.473093

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **Xb_TS_XIb**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	5.773289	-1.203946	1.355102
2	1	0	4.349444	3.681179	1.045071
3	6	0	4.666556	1.051872	0.051828
4	6	0	4.822522	-1.402352	0.865363
5	6	0	3.456866	3.282076	0.568435
6	1	0	4.784665	-3.471665	1.459413
7	6	0	4.175512	-0.374845	0.174684
8	6	0	3.482595	1.995191	0.026407
9	1	0	2.302790	5.068026	0.908611
10	6	0	4.261461	-2.680702	0.929374
11	6	0	2.299594	4.062358	0.497462
12	6	0	2.962792	-0.686217	-0.433080
13	6	0	2.312090	1.534574	-0.571803
14	6	0	3.026865	-2.949249	0.333935
15	8	0	2.276450	0.280260	-1.135584
16	6	0	1.134759	3.557512	-0.084605
17	6	0	2.347820	-1.934536	-0.350756
18	1	0	2.591743	-3.942373	0.414343
19	6	0	1.124506	2.263254	-0.615940
20	1	0	0.236261	4.169752	-0.113392
21	15	0	0.645503	-2.042307	-1.004145
22	15	0	-0.353410	1.382602	-1.239739
23	1	0	5.345203	1.302445	0.873905
24	1	0	5.244893	1.164027	-0.878882
25	1	0	0.427530	-3.430969	-0.837495
26	1	0	0.881121	-2.063462	-2.402069
27	1	0	-0.044298	1.281478	-2.620876
28	1	0	-1.199551	2.520987	-1.378151
29	1	0	-2.243280	-2.853857	-1.477493
30	6	0	-2.576312	-1.836137	-1.653660
31	6	0	-3.415542	-1.225786	-0.775636
32	1	0	-2.375780	-1.419120	-2.637713
33	78	0	-0.940346	-0.535813	-0.081042
34	6	0	-4.157803	0.031534	-1.105351
35	1	0	-3.705763	-1.733977	0.140314
36	6	0	-1.155336	-0.183404	2.070309
37	6	0	-1.100779	-1.579875	1.792381
38	1	0	-3.887086	0.412578	-2.094822
39	1	0	-5.243616	-0.117718	-1.073554
40	1	0	-0.224171	0.293951	2.381879
41	6	0	-2.318656	0.468408	2.776578
42	1	0	-2.008415	-2.173994	1.897044

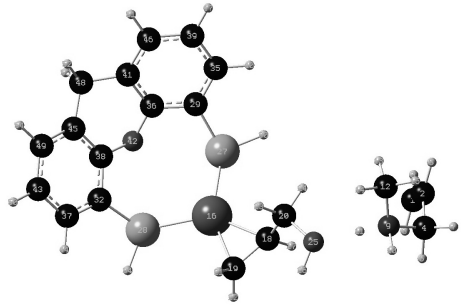
43	1	0	-0.180928	-2.123646	1.998531
44	1	0	-2.299052	1.558971	2.639842
45	1	0	-2.226127	0.277095	3.855208
46	8	0	-3.600159	-0.039457	2.341565
47	1	0	-4.193758	-0.100932	3.103058
48	7	0	-3.838098	1.106271	-0.108812
49	1	0	-2.791168	1.154487	-0.103149
50	1	0	-4.026083	0.732899	0.851025
51	6	0	-4.497601	2.413038	-0.336096
52	1	0	-5.581002	2.288094	-0.276802
53	1	0	-4.169267	3.118219	0.430030
54	1	0	-4.227104	2.789843	-1.324558

1		2		3				
A		A		A				
Frequencies --		-122.6436		21.4934			31.8628	
Red. masses --		9.0259		5.5055			4.4607	
Frc consts --		0.0800		0.0015			0.0027	
IR Inten --		0.7316		1.2894			0.6721	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 1	0.04	0.02	0.01	-0.13	0.01	0.20	0.01	-0.07	-0.06
2 1	0.01	0.01	0.00	-0.11	0.01	0.10	-0.01	-0.06	0.12
3 6	0.02	0.02	0.01	-0.07	0.00	0.14	0.00	-0.03	0.02
4 6	0.04	0.01	0.01	-0.10	0.00	0.15	0.01	-0.05	-0.06
5 6	0.01	0.01	0.01	-0.09	0.01	0.06	0.00	-0.05	0.11
6 1	0.06	0.01	0.01	-0.12	0.00	0.14	0.01	-0.07	-0.12
7 6	0.03	0.01	0.01	-0.07	0.00	0.11	0.00	-0.03	-0.02
8 6	0.01	0.01	0.01	-0.06	0.00	0.07	0.00	-0.03	0.06
9 1	0.00	0.00	0.00	-0.10	0.02	-0.02	-0.01	-0.06	0.17
10 6	0.05	0.01	0.01	-0.10	0.00	0.11	0.01	-0.05	-0.09
11 6	0.01	0.00	0.01	-0.08	0.01	-0.01	0.00	-0.04	0.13
12 6	0.04	0.00	0.01	-0.04	0.00	0.05	0.00	-0.01	-0.02
13 6	0.01	0.00	0.01	-0.03	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.04
14 6	0.05	0.00	0.02	-0.06	0.00	0.04	0.00	-0.03	-0.08
15 8	0.02	-0.01	0.02	-0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01
16 6	0.01	0.00	0.01	-0.06	0.00	-0.06	0.00	-0.02	0.10
17 6	0.05	0.00	0.02	-0.03	-0.01	0.01	0.00	-0.01	-0.05
18 1	0.05	0.00	0.02	-0.06	-0.01	0.02	0.00	-0.03	-0.11
19 6	0.01	-0.01	0.01	-0.03	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.06
20 1	0.01	-0.01	0.00	-0.06	0.00	-0.11	0.00	-0.02	0.12
21 15	0.04	0.03	0.06	0.00	-0.01	-0.07	-0.01	0.01	-0.03
22 15	0.01	-0.01	0.02	-0.01	-0.02	-0.08	0.00	0.03	0.01
23 1	0.02	0.02	0.01	-0.11	0.01	0.18	0.00	-0.05	0.03
24 1	0.02	0.02	0.01	-0.01	0.00	0.17	0.00	0.01	0.03
25 1	0.01	0.04	0.04	0.00	-0.02	-0.10	-0.02	0.01	-0.04
26 1	-0.01	0.07	0.05	0.05	0.01	-0.06	-0.03	0.02	-0.03
27 1	0.02	-0.02	0.02	0.03	-0.04	-0.07	0.02	0.06	0.01
28 1	0.03	0.00	0.00	-0.02	-0.03	-0.12	0.01	0.04	0.03
29 1	0.21	0.08	0.08	-0.07	0.01	-0.02	0.06	-0.11	0.14
30 6	0.33	0.13	0.14	-0.09	0.01	0.00	0.01	-0.13	0.09
31 6	0.34	0.16	0.19	-0.05	-0.01	0.05	0.02	-0.11	0.08
32 1	0.21	0.08	0.10	-0.12	0.02	0.00	-0.03	-0.18	0.06
33 78	-0.10	-0.05	-0.06	0.02	-0.01	-0.05	0.00	0.02	-0.01
34 6	0.18	0.04	0.09	-0.06	0.00	0.11	-0.04	-0.16	0.02
35 1	0.27	0.11	0.14	0.00	-0.02	0.05	0.06	-0.06	0.12
36 6	0.08	-0.02	0.00	0.13	0.01	-0.04	0.05	0.10	-0.02
37 6	0.01	-0.01	0.01	0.09	0.00	-0.04	0.03	0.09	0.04
38 1	0.17	0.03	0.08	-0.12	0.00	0.09	-0.09	-0.22	-0.02
39 1	0.19	-0.10	0.05	-0.06	0.02	0.19	-0.03	-0.20	0.07
40 1	0.09	-0.04	-0.03	0.16	-0.02	-0.10	0.06	0.11	-0.06
41 6	0.09	0.02	-0.01	0.19	0.04	0.02	0.06	0.15	-0.03
42 1	0.01	0.01	0.08	0.08	0.03	0.01	0.04	0.10	0.09
43 1	0.02	-0.03	-0.07	0.08	-0.02	-0.08	0.04	0.10	0.04
44 1	0.10	0.01	-0.03	0.20	0.04	0.00	0.07	0.14	-0.09
45 1	0.09	0.04	0.00	0.26	0.05	0.02	0.08	0.20	-0.02
46 8	0.07	0.03	0.02	0.16	0.05	0.11	0.05	0.14	0.02
47 1	0.10	0.00	0.03	0.20	0.08	0.14	0.06	0.18	0.03
48 7	0.00	0.12	0.06	0.04	-0.01	0.09	-0.04	-0.07	-0.07

49	1	-0.02	0.23	0.08	0.04	-0.04	0.02	-0.05	-0.03	-0.11
50	1	0.01	0.12	0.06	0.09	0.01	0.10	0.01	0.00	-0.04
51	6	-0.11	0.05	-0.01	0.06	0.01	0.13	-0.11	-0.12	-0.15
52	1	-0.10	-0.04	-0.04	0.06	0.04	0.19	-0.10	-0.16	-0.10
53	1	-0.20	0.11	-0.03	0.12	0.00	0.11	-0.11	-0.04	-0.22
54	1	-0.11	0.04	-0.01	0.01	0.00	0.11	-0.16	-0.18	-0.19

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1785.464171

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **XIb**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	6.121468	1.036520	-1.639387
2	6	0	6.662106	1.425724	-0.482185
3	1	0	5.745506	1.760399	-2.357153
4	6	0	7.245700	0.463893	0.506310
5	1	0	6.746766	2.487396	-0.254467
6	1	0	7.320632	-0.540791	0.080878
7	1	0	8.242778	0.778993	0.834345
8	1	0	6.047254	-0.012683	-1.919129
9	7	0	6.405854	0.324176	1.756471
10	1	0	6.869702	-0.349847	2.372419
11	1	0	5.465787	-0.115085	1.513911
12	6	0	6.176317	1.581305	2.519976
13	1	0	5.590988	2.265033	1.905399
14	1	0	5.618182	1.340394	3.426398
15	1	0	7.136044	2.034359	2.778066
16	78	0	0.108178	-1.102859	-0.619538
17	1	0	2.760575	-1.392954	-1.126762
18	6	0	2.166582	-1.295692	-0.214212
19	6	0	1.438811	-2.468101	0.240205
20	6	0	2.751472	-0.351745	0.785281
21	1	0	1.269948	-2.609279	1.311585
22	1	0	1.537680	-3.403891	-0.310646
23	1	0	2.087357	-0.202340	1.643236
24	1	0	3.000803	0.620236	0.350852
25	8	0	4.033674	-0.863194	1.309317
26	1	0	3.931803	-1.825653	1.390090
27	15	0	-0.365507	0.885904	-1.710594
28	15	0	-1.964733	-2.134028	-0.577129
29	6	0	-1.420423	2.178704	-0.950920
30	1	0	0.708954	1.719713	-2.108870
31	1	0	-0.958871	0.755677	-2.991002
32	6	0	-3.343862	-1.484273	0.437194
33	1	0	-2.597122	-2.320643	-1.830947
34	1	0	-2.005873	-3.482025	-0.150886
35	6	0	-1.012937	3.491219	-0.683897
36	6	0	-2.679546	1.790688	-0.494890
37	6	0	-3.983549	-2.181303	1.469035

38	6	0	-3.700774	-0.151320	0.242536
39	6	0	-1.840836	4.349076	0.043028
40	1	0	-0.044113	3.841876	-1.032294
41	6	0	-3.517430	2.609493	0.260269
42	8	0	-3.071956	0.505643	-0.792759
43	6	0	-4.919473	-1.531443	2.276408
44	1	0	-3.742057	-3.225265	1.653813
45	6	0	-4.605164	0.536662	1.047799
46	6	0	-3.075078	3.906372	0.526634
47	1	0	-1.517291	5.366658	0.244827
48	6	0	-4.817458	2.004361	0.744952
49	6	0	-5.215568	-0.179928	2.078976
50	1	0	-5.411678	-2.079048	3.075464
51	1	0	-3.699814	4.576842	1.112832
52	1	0	-5.190335	2.535819	1.626892
53	1	0	-5.586257	2.111248	-0.036725
54	1	0	-5.928541	0.319644	2.731301

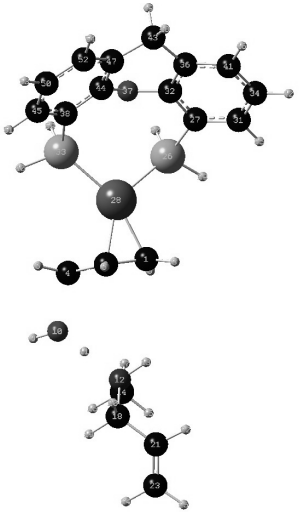
1	2	3
A	A	A
Frequencies -- 7.2362	13.7097	15.2436
Red. masses -- 5.7117	3.9010	5.3425
Frc consts -- 0.0002	0.0004	0.0007
IR Inten -- 1.8944	1.1555	1.1707

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.04	0.20	0.11	-0.17	0.26	0.02	0.28	0.03	0.02
2	6	0.01	0.15	0.15	-0.09	0.13	0.02	0.23	-0.02	0.06
3	1	0.06	0.23	0.14	-0.22	0.34	0.12	0.34	0.06	0.02
4	6	-0.01	0.11	0.12	-0.02	0.03	-0.12	0.15	-0.07	0.06
5	1	-0.01	0.14	0.20	-0.06	0.11	0.12	0.26	-0.03	0.09
6	1	0.03	0.14	0.07	-0.07	0.07	-0.23	0.13	-0.06	0.04
7	1	-0.03	0.12	0.17	0.00	-0.02	-0.17	0.14	-0.11	0.13
8	1	0.07	0.21	0.06	-0.20	0.29	-0.09	0.25	0.04	-0.01
9	7	-0.05	0.03	0.08	0.07	-0.09	-0.08	0.07	-0.08	0.01
10	1	-0.06	0.02	0.07	0.11	-0.15	-0.17	0.02	-0.10	0.02
11	1	-0.03	0.01	0.02	0.05	-0.07	-0.05	0.08	-0.05	-0.05
12	6	-0.12	-0.01	0.13	0.12	-0.16	0.06	0.07	-0.09	0.03
13	1	-0.12	0.00	0.14	0.09	-0.10	0.16	0.11	-0.06	0.02
14	1	-0.15	-0.07	0.10	0.18	-0.24	0.07	0.02	-0.09	0.00
15	1	-0.15	0.01	0.19	0.14	-0.19	0.04	0.06	-0.11	0.09
16	78	-0.02	-0.04	-0.04	0.01	-0.01	0.03	0.00	0.02	0.01
17	1	-0.03	-0.06	-0.08	0.00	-0.03	0.00	-0.03	0.01	-0.11
18	6	-0.02	-0.04	-0.08	0.01	-0.03	0.01	0.01	0.01	-0.08
19	6	-0.02	-0.03	-0.04	0.00	-0.02	0.01	0.03	0.01	-0.05
20	6	0.00	-0.03	-0.10	0.03	-0.04	0.00	0.07	-0.01	-0.10
21	1	0.00	-0.02	-0.04	0.01	-0.02	0.01	0.07	0.00	-0.05
22	1	-0.03	-0.04	-0.03	-0.01	-0.02	0.01	0.00	0.01	-0.07
23	1	0.02	-0.02	-0.09	0.04	-0.04	0.01	0.11	0.00	-0.07
24	1	0.00	-0.04	-0.12	0.03	-0.04	0.00	0.06	-0.01	-0.10
25	8	0.01	-0.03	-0.12	0.03	-0.05	-0.02	0.08	-0.03	-0.16
26	1	0.02	-0.03	-0.12	0.03	-0.05	-0.02	0.08	-0.03	-0.19
27	15	-0.03	-0.05	-0.06	0.02	-0.01	0.02	-0.04	0.02	0.02
28	15	-0.03	-0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.06
29	6	0.02	-0.02	-0.04	0.01	0.00	0.00	-0.07	0.01	-0.01
30	1	-0.03	-0.07	-0.11	0.03	-0.01	0.04	-0.05	0.04	0.04
31	1	-0.07	-0.05	-0.04	0.04	-0.01	0.01	-0.01	0.00	0.01
32	6	0.01	0.02	0.06	-0.01	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.04
33	1	-0.08	-0.01	0.04	0.02	-0.02	0.02	0.01	-0.04	0.07
34	1	-0.04	-0.01	0.03	0.00	0.01	0.05	0.03	0.01	0.10
35	6	0.05	-0.02	-0.08	0.01	0.00	-0.01	-0.10	0.02	-0.03
36	6	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.07	-0.01	-0.02
37	6	0.03	0.04	0.09	-0.03	0.02	-0.01	-0.01	0.01	0.05
38	6	0.02	0.02	0.06	-0.01	0.01	-0.02	-0.04	-0.01	0.01
39	6	0.08	0.00	-0.06	-0.01	0.01	-0.03	-0.13	0.02	-0.06
40	1	0.04	-0.04	-0.11	0.01	0.00	0.01	-0.11	0.03	-0.02
41	6	0.07	0.02	0.02	-0.01	0.01	-0.05	-0.10	-0.01	-0.04
42	8	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	-0.02	-0.04	-0.02	0.00
43	6	0.07	0.06	0.11	-0.05	0.03	-0.03	-0.03	0.00	0.03

44	1	0.02	0.04	0.09	-0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.08
45	6	0.06	0.05	0.08	-0.03	0.02	-0.05	-0.06	-0.02	-0.01
46	6	0.09	0.02	-0.01	-0.02	0.01	-0.05	-0.13	0.00	-0.06
47	1	0.10	0.00	-0.08	-0.01	0.01	-0.03	-0.15	0.03	-0.07
48	6	0.07	0.05	0.08	-0.02	0.01	-0.07	-0.09	-0.03	-0.05
49	6	0.09	0.07	0.11	-0.05	0.03	-0.05	-0.06	-0.01	0.00
50	1	0.09	0.08	0.14	-0.07	0.04	-0.04	-0.03	0.01	0.04
51	1	0.12	0.04	0.00	-0.03	0.02	-0.07	-0.15	0.00	-0.08
52	1	0.11	0.06	0.08	-0.04	0.02	-0.08	-0.11	-0.02	-0.06
53	1	0.05	0.05	0.10	-0.01	0.01	-0.08	-0.08	-0.06	-0.06
54	1	0.12	0.08	0.13	-0.06	0.03	-0.07	-0.08	-0.01	-0.02

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1785.492319

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses et énergie PCM pour **XIb_TS_Ib**



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.986890	0.807229	0.033001
2	6	0	2.068236	-0.587674	0.417850
3	1	0	1.881076	1.548210	0.824863
4	6	0	2.564156	-1.593996	-0.459057
5	1	0	1.897025	-0.871945	1.455036
6	1	0	2.287717	-2.624096	-0.260004
7	1	0	2.718798	-1.340769	-1.504303
8	1	0	2.574084	1.156384	-0.819716
9	1	0	4.742930	-2.553373	-0.671335
10	8	0	4.355579	-1.924092	-0.040144
11	1	0	4.999186	-1.030623	0.019126
12	7	0	5.859479	0.125424	0.218215
13	1	0	5.226033	0.880471	0.485907
14	6	0	6.561225	0.509641	-1.017557
15	1	0	7.207539	1.383066	-0.876632
16	1	0	7.181517	-0.328860	-1.349738
17	1	0	5.825030	0.728242	-1.796449
18	6	0	6.768550	-0.151050	1.361474
19	1	0	7.428533	-0.973477	1.063033
20	1	0	6.137663	-0.520752	2.179670
21	6	0	7.570872	1.036028	1.811031
22	1	0	6.999664	1.891213	2.178947

23	6	0	8.904674	1.089143	1.811359
24	1	0	9.512289	0.253510	1.467493
25	1	0	9.439505	1.964006	2.171561
26	15	0	-1.009330	1.647728	-1.374364
27	6	0	-2.441722	2.243235	-0.415824
28	78	0	0.222589	-0.129153	-0.593692
29	1	0	-0.308697	2.860911	-1.550225
30	1	0	-1.530941	1.514362	-2.682155
31	6	0	-2.564420	3.519520	0.145650
32	6	0	-3.432030	1.306512	-0.128110
33	15	0	-1.239163	-1.906641	-1.002631
34	6	0	-3.641125	3.804404	0.987501
35	1	0	-1.818512	4.283746	-0.058073
36	6	0	-4.499217	1.546545	0.733050
37	8	0	-3.286963	0.070250	-0.716561
38	6	0	-2.732457	-2.091047	0.032448
39	1	0	-1.757523	-1.998756	-2.316161
40	1	0	-0.732183	-3.223009	-0.906370
41	6	0	-4.588562	2.822893	1.292716
42	1	0	-3.734214	4.795367	1.422704
43	6	0	-5.441129	0.392620	1.003110
44	6	0	-3.584804	-0.991434	0.109692
45	6	0	-3.021088	-3.198265	0.838829
46	1	0	-5.405531	3.054099	1.972566
47	6	0	-4.664091	-0.906764	0.985608
48	1	0	-5.955768	0.525646	1.960366
49	1	0	-6.221367	0.365178	0.226254
50	6	0	-4.115611	-3.160096	1.704559
51	1	0	-2.388253	-4.081633	0.805158
52	6	0	-4.918178	-2.019075	1.790651
53	1	0	-4.335772	-4.021046	2.329381
54	1	0	-5.750675	-1.995907	2.490292

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-383.2461	11.9176	18.2100
Red. masses --	5.8981	5.9441	5.2909
Frc consts --	0.5104	0.0005	0.0010
IR Inten --	2271.1646	0.3074	1.0878

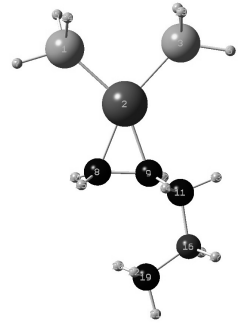
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.02	-0.05	-0.01	0.00	0.00	-0.09	0.03	-0.08	0.03
2	6	-0.03	-0.08	-0.07	0.00	0.00	-0.08	0.01	-0.08	0.01
3	1	0.01	-0.07	0.01	0.00	0.01	-0.10	0.04	-0.08	0.03
4	6	0.50	-0.09	0.06	-0.01	0.00	-0.08	0.00	-0.08	0.00
5	1	0.01	-0.07	-0.05	0.01	0.01	-0.08	0.01	-0.09	0.01
6	1	0.16	-0.04	-0.08	-0.01	0.00	-0.07	-0.01	-0.08	0.00
7	1	0.16	-0.06	0.01	-0.01	-0.01	-0.08	0.00	-0.07	0.00
8	1	0.02	-0.02	0.00	-0.01	-0.01	-0.10	0.04	-0.08	0.03
9	1	-0.35	0.08	0.03	0.01	0.04	-0.13	0.01	-0.07	-0.01
10	8	-0.20	0.24	-0.02	0.00	0.00	-0.09	0.00	-0.08	0.00
11	1	0.21	0.52	0.05	-0.02	0.00	-0.03	-0.03	-0.06	-0.02
12	7	-0.07	-0.10	0.00	-0.04	0.01	0.06	-0.09	0.00	-0.05
13	1	-0.08	-0.10	0.00	-0.07	-0.01	0.05	-0.13	-0.03	-0.08
14	6	-0.05	-0.04	-0.01	0.01	0.06	0.10	-0.09	0.00	-0.05
15	1	-0.10	-0.03	0.10	-0.01	0.07	0.17	-0.14	0.04	-0.06
16	1	-0.01	-0.01	0.00	0.04	0.08	0.10	-0.04	0.03	-0.02
17	1	-0.04	-0.03	-0.01	0.05	0.08	0.08	-0.10	-0.06	-0.06
18	6	-0.01	-0.04	0.02	-0.10	-0.02	0.09	-0.08	0.09	-0.03
19	1	-0.01	-0.03	0.01	-0.07	0.00	0.09	-0.02	0.13	0.00
20	1	0.00	-0.03	0.02	-0.13	-0.06	0.04	-0.07	0.06	-0.03
21	6	-0.03	-0.01	-0.03	-0.14	-0.03	0.18	-0.18	0.16	-0.04
22	1	-0.03	-0.02	-0.02	-0.17	-0.05	0.19	-0.26	0.12	-0.06
23	6	-0.03	-0.01	-0.01	-0.14	0.00	0.24	-0.19	0.28	-0.03
24	1	-0.02	-0.01	0.00	-0.11	0.03	0.23	-0.12	0.32	-0.01
25	1	-0.04	-0.01	0.01	-0.17	-0.01	0.30	-0.27	0.33	-0.04
26	15	0.00	0.00	-0.02	-0.03	-0.02	-0.06	0.06	0.00	0.03
27	6	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	-0.01	0.07	0.02	0.04
28	78	0.00	0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.07	0.02	-0.04	0.01

29	1	-0.04	0.03	0.00	-0.03	-0.02	-0.11	0.09	-0.02	0.05
30	1	-0.05	0.10	-0.02	-0.08	-0.04	-0.04	0.06	0.03	0.03
31	6	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.02	0.10	0.01	0.07
32	6	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.05	0.03	0.02
33	15	0.02	0.00	0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.02	0.00	-0.02
34	6	0.00	0.00	0.00	0.07	0.01	0.02	0.11	0.02	0.07
35	1	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	-0.06	0.12	-0.01	0.08
36	6	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.08	0.05	0.04	0.02
37	8	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.05	0.02	0.04	0.00
38	6	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	-0.03	0.01	-0.04
39	1	0.00	0.01	0.02	-0.08	-0.01	0.00	-0.01	0.03	-0.03
40	1	-0.04	-0.03	-0.01	-0.02	-0.01	-0.04	-0.05	-0.01	-0.03
41	6	0.00	0.00	0.00	0.08	0.02	0.07	0.08	0.03	0.05
42	1	0.00	0.00	0.00	0.09	0.02	0.01	0.13	0.01	0.09
43	6	0.00	0.00	0.00	0.07	0.01	0.14	0.02	0.06	-0.01
44	6	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.07	-0.01	0.03	-0.02
45	6	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.07	-0.07	0.01	-0.06
46	1	0.00	0.00	0.00	0.11	0.03	0.10	0.08	0.04	0.05
47	6	0.00	0.00	0.00	0.07	0.01	0.12	-0.01	0.04	-0.03
48	1	0.00	0.00	0.00	0.11	0.03	0.16	0.02	0.05	-0.01
49	1	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.17	0.03	0.10	-0.02
50	6	0.00	0.00	0.00	0.10	0.02	0.11	-0.07	0.01	-0.07
51	1	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.05	-0.09	-0.01	-0.07
52	6	0.00	0.00	0.00	0.10	0.02	0.14	-0.04	0.03	-0.05
53	1	0.00	0.00	0.00	0.12	0.03	0.13	-0.10	0.01	-0.09
54	1	0.00	0.00	0.00	0.13	0.03	0.18	-0.05	0.04	-0.06

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1785.466936

II.4. Calculs avec $[Pt(PH_3)_2]$

Géométrie optimisée et énergie PCM pour **II(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 90 °

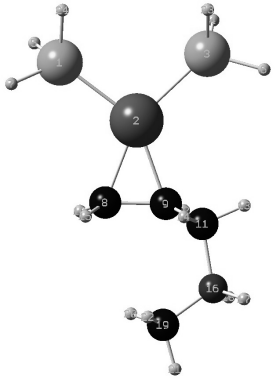


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.377431	-1.340773	0.350592
2	78	0	-0.487740	-0.079526	-0.100571
3	15	0	-1.749034	1.871834	0.071635
4	1	0	-2.803748	2.043564	-0.853728
5	1	0	-3.445000	-1.294872	-0.574171
6	1	0	-1.199300	3.170944	-0.039700
7	1	0	-2.302775	-2.743375	0.496349
8	6	0	1.160480	-1.298613	-0.423762
9	6	0	1.543345	0.096382	-0.587941
10	1	0	1.085282	-1.928706	-1.310379
11	6	0	2.375761	0.806212	0.426572
12	1	0	1.671760	0.474393	-1.606978

13	1	0	2.212053	1.888284	0.427711
14	1	0	2.236878	0.420339	1.440159
15	1	0	1.480093	-1.842655	0.467980
16	7	0	3.895906	0.655677	0.140784
17	1	0	4.416046	1.304605	0.740327
18	1	0	4.057863	0.965859	-0.822681
19	6	0	4.446286	-0.722027	0.307839
20	1	0	3.894503	-1.393557	-0.349306
21	1	0	5.507276	-0.717484	0.050235
22	1	0	4.313157	-1.024259	1.347767
23	1	0	-2.493015	2.093550	1.253608
24	1	0	-3.116938	-1.060971	1.522182

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.410425

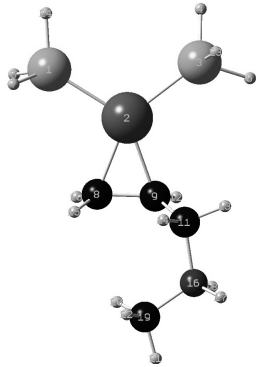
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **II(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 100 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.310635	-1.454225	0.336010
2	78	0	-0.529502	-0.058589	-0.091191
3	15	0	-1.578926	1.995471	0.078989
4	1	0	-2.458422	2.374568	-0.960260
5	1	0	-3.076925	-1.885190	-0.769474
6	1	0	-0.835357	3.198231	0.133829
7	1	0	-2.052996	-2.718462	0.909386
8	6	0	1.104292	-1.306857	-0.445757
9	6	0	1.510844	0.080690	-0.592836
10	1	0	1.011441	-1.921504	-1.341349
11	6	0	2.356786	0.763249	0.428840
12	1	0	1.638449	0.470314	-1.607357
13	1	0	2.210273	1.847616	0.446387
14	1	0	2.213509	0.364899	1.436990
15	1	0	1.417090	-1.869253	0.436748
16	7	0	3.874685	0.594313	0.139255
17	1	0	4.404371	1.221626	0.753345
18	1	0	4.042978	0.922909	-0.816983
19	6	0	4.403407	-0.795029	0.277326
20	1	0	3.841765	-1.444209	-0.393807
21	1	0	5.464462	-0.801413	0.020062
22	1	0	4.265163	-1.116853	1.310703
23	1	0	-2.437586	2.268640	1.168763
24	1	0	-3.378427	-1.073190	1.180689

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.412559

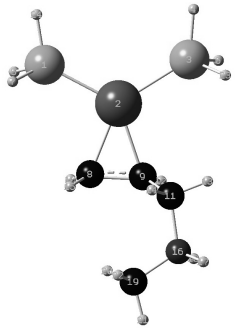
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **II(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 110 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.238880	-1.567913	0.304815
2	78	0	-0.572993	-0.033987	-0.078394
3	15	0	-1.417246	2.102929	0.083645
4	1	0	-2.718163	2.431443	-0.361534
5	1	0	-2.401605	-2.563523	-0.682735
6	1	0	-0.735150	3.152899	-0.574819
7	1	0	-2.069879	-2.412191	1.423942
8	6	0	1.049289	-1.307108	-0.457388
9	6	0	1.474242	0.072633	-0.598866
10	1	0	0.934774	-1.915671	-1.354422
11	6	0	2.347446	0.730039	0.416702
12	1	0	1.591831	0.470913	-1.611060
13	1	0	2.231422	1.818016	0.436777
14	1	0	2.203370	0.334390	1.425736
15	1	0	1.363315	-1.876986	0.419749
16	7	0	3.858158	0.522017	0.111659
17	1	0	4.409078	1.147206	0.709059
18	1	0	4.021392	0.831717	-0.851824
19	6	0	4.359087	-0.875967	0.265677
20	1	0	3.778769	-1.523389	-0.391188
21	1	0	5.417381	-0.908215	-0.000910
22	1	0	4.223996	-1.179520	1.305001
23	1	0	-1.497414	2.706201	1.360104
24	1	0	-3.605288	-1.259276	0.497579

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.411095

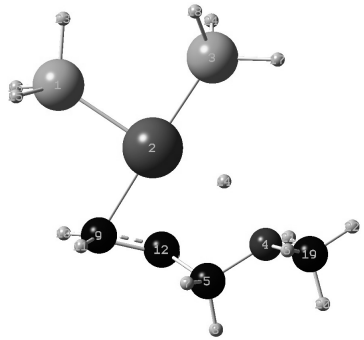
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **II(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 120 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	2.174466	-1.655427	-0.294469
2	78	0	0.617685	-0.010352	0.065122
3	15	0	1.227866	2.201342	-0.080643
4	1	0	2.473682	2.702762	-0.525836
5	1	0	2.381071	-2.537100	0.788578
6	1	0	1.151648	2.936351	1.124184
7	1	0	1.829556	-2.610460	-1.275633
8	6	0	-0.986783	-1.303932	0.506681
9	6	0	-1.440982	0.065451	0.605556
10	1	0	-0.845753	-1.877070	1.422910
11	6	0	-2.327794	0.670657	-0.430813
12	1	0	-1.560003	0.494642	1.604423
13	1	0	-2.232662	1.759181	-0.489944
14	1	0	-2.174290	0.243654	-1.425534
15	1	0	-1.291361	-1.910250	-0.348875
16	7	0	-3.833509	0.444891	-0.118316
17	1	0	-4.395135	1.041572	-0.734718
18	1	0	-4.003437	0.780991	0.835142
19	6	0	-4.310361	-0.965707	-0.229937
20	1	0	-3.718747	-1.583564	0.445134
21	1	0	-5.367554	-1.007872	0.039582
22	1	0	-4.171801	-1.297470	-1.260126
23	1	0	0.412387	3.048265	-0.868779
24	1	0	3.528102	-1.477980	-0.664037

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.407615

Géométrie optimisée, les trois fréquences le plus basses, et énergie PCM pour **II_TS_III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 90 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.634237	-0.687690	0.047076
2	78	0	-0.310361	-0.058485	-0.025507
3	15	0	-0.908182	2.157514	0.044141
4	7	0	2.812130	0.401918	0.580927
5	6	0	2.577172	-1.042689	0.514093
6	1	0	3.211377	0.667222	1.478497
7	1	0	2.325522	-1.397849	1.517883
8	1	0	3.472624	-1.583396	0.174298
9	6	0	0.330654	-2.140744	-0.108985
10	1	0	-0.196361	-2.674184	-0.897342
11	1	0	0.249584	-2.575403	0.887475
12	6	0	1.435341	-1.335620	-0.438789
13	1	0	1.658393	-1.207892	-1.499097
14	1	0	1.228191	0.617506	0.279086
15	1	0	-3.047264	-1.524628	1.103577
16	1	0	-3.188098	-1.400076	-1.036760
17	1	0	0.037443	3.172217	0.285484
18	1	0	-1.886582	2.522873	0.991607
19	6	0	3.588377	0.972238	-0.522376
20	1	0	4.565833	0.486237	-0.643372
21	1	0	3.027120	0.869570	-1.456741
22	1	0	3.745140	2.037749	-0.336228
23	1	0	-3.621437	0.313527	0.170131
24	1	0	-1.511244	2.658488	-1.127402

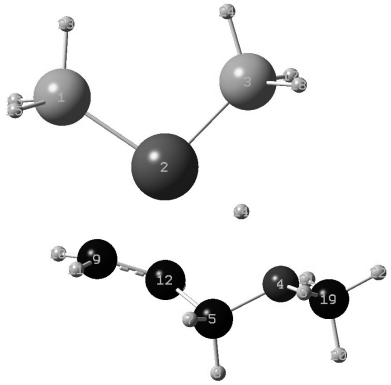
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-157.4906	36.8460	48.7861
Red. masses --	3.2889	1.1357	2.4125
Frc consts --	0.0481	0.0009	0.0034
IR Inten --	290.9877	0.2837	0.9955

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	0.04	0.01	-0.03	0.15
2	78	0.03	-0.02	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.02
3	15	0.09	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01	-0.07
4	7	-0.28	0.06	-0.04	0.00	-0.02	0.02	0.00	-0.02	0.06
5	6	-0.05	-0.01	-0.03	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	0.00
6	1	-0.50	0.19	0.03	-0.01	-0.04	0.03	-0.06	-0.06	0.10
7	1	-0.01	-0.04	-0.03	-0.01	-0.04	-0.02	-0.05	-0.05	-0.02
8	1	0.05	0.17	-0.02	0.00	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	0.00
9	6	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.01	-0.09
10	1	-0.05	-0.03	0.02	0.00	0.02	-0.06	0.01	0.05	-0.12
11	1	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.06	-0.01	-0.04	-0.11
12	6	-0.04	-0.02	-0.03	0.00	0.01	-0.03	0.00	0.02	-0.04
13	1	-0.01	-0.10	-0.04	0.00	0.03	-0.02	0.03	0.07	-0.03
14	1	0.40	-0.05	0.17	0.00	-0.01	0.01	-0.02	0.00	-0.03

15	1	-0.02	0.02	-0.01	-0.04	0.45	0.39	0.18	-0.31	-0.01
16	1	0.03	0.08	0.01	0.09	-0.50	0.32	-0.16	0.26	0.05
17	1	0.01	0.10	-0.07	-0.02	-0.01	0.08	-0.03	-0.01	0.12
18	1	0.11	0.00	0.02	-0.08	0.00	-0.09	-0.17	0.01	-0.24
19	6	-0.16	0.12	0.06	0.01	0.01	0.05	0.09	0.00	0.14
20	1	-0.09	0.22	0.29	0.01	0.01	0.05	0.10	0.01	0.21
21	1	0.01	-0.04	-0.02	0.02	0.03	0.04	0.17	0.02	0.09
22	1	-0.33	0.15	0.02	0.01	0.01	0.07	0.07	0.00	0.18
23	1	-0.04	0.02	0.04	-0.04	0.02	-0.46	0.04	-0.05	0.57
24	1	0.01	-0.03	0.02	0.09	0.01	-0.05	0.22	0.03	-0.17

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.383717

Géométrie optimisée, les trois fréquences le plus basses, et énergie PCM pour **II_TS_III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 100 °



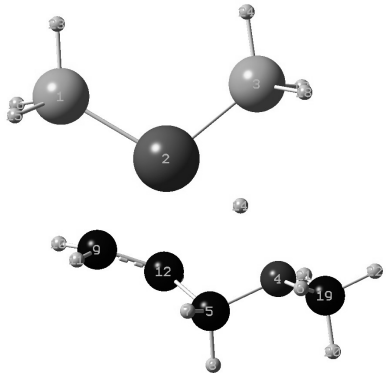
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.650429	-0.645016	0.049044
2	78	0	-0.353697	-0.016575	-0.022963
3	15	0	-0.562466	2.257592	0.041003
4	7	0	2.801604	0.213327	0.579746
5	6	0	2.463570	-1.210804	0.506567
6	1	0	3.216696	0.445098	1.479689
7	1	0	2.187877	-1.551639	1.508967
8	1	0	3.318750	-1.811388	0.164195
9	6	0	0.151551	-2.151943	-0.117689
10	1	0	-0.408590	-2.649011	-0.906813
11	1	0	0.046531	-2.583003	0.878020
12	6	0	1.304216	-1.419367	-0.447039
13	1	0	1.533134	-1.301011	-1.507026
14	1	0	1.252848	0.542272	0.278822
15	1	0	-3.040687	-1.496732	1.102086
16	1	0	-3.175668	-1.372742	-1.038507
17	1	0	-0.112790	2.958235	-1.095378
18	1	0	0.122498	2.961033	1.050640
19	6	0	3.622969	0.729052	-0.518641
20	1	0	4.565941	0.177839	-0.631215
21	1	0	3.063097	0.662303	-1.457081
22	1	0	3.850386	1.781738	-0.332119
23	1	0	-3.661171	0.332184	0.167507
24	1	0	-1.842121	2.834102	0.181210

1	2	3
A	A	A

Frequencies --	-204.4253			49.7712			62.6671		
Red. masses --	2.7881			2.8535			1.0801		
Frc consts --	0.0686			0.0042			0.0025		
IR Inten --	487.4481			2.1101			0.7102		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	0.01	0.04	0.03	0.01	-0.02	0.16	0.00	0.00	0.04
2 78	0.02	-0.02	0.00	0.00	0.01	-0.02	0.00	0.00	-0.01
3 15	0.07	-0.02	-0.01	-0.03	0.00	-0.06	0.01	0.00	0.00
4 7	-0.27	0.07	-0.05	0.00	-0.04	0.08	0.00	0.00	0.01
5 6	-0.05	-0.02	-0.03	-0.02	-0.03	-0.01	0.00	0.00	-0.01
6 1	-0.49	0.23	0.02	-0.08	-0.09	0.13	-0.01	-0.01	0.02
7 1	-0.02	-0.04	-0.03	-0.06	-0.08	-0.04	0.00	-0.01	-0.02
8 1	0.07	0.15	0.00	-0.02	-0.03	-0.01	0.00	0.00	-0.02
9 6	-0.05	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.13	0.00	0.00	-0.02
10 1	-0.05	-0.02	0.01	0.01	0.07	-0.17	0.00	0.01	-0.03
11 1	-0.04	0.00	0.00	-0.02	-0.05	-0.16	0.01	-0.01	-0.03
12 6	-0.04	0.00	-0.03	0.01	0.03	-0.06	0.00	0.01	-0.01
13 1	0.00	-0.09	-0.03	0.04	0.08	-0.05	0.00	0.02	-0.01
14 1	0.52	-0.08	0.22	-0.02	-0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00
15 1	-0.02	0.00	-0.01	0.13	0.07	0.27	-0.02	0.26	0.24
16 1	0.05	0.05	0.00	-0.08	-0.12	0.27	0.04	-0.28	0.20
17 1	-0.01	0.05	-0.01	-0.34	-0.07	-0.23	0.45	0.06	0.21
18 1	0.04	0.08	-0.04	0.22	0.09	-0.29	-0.36	-0.08	0.30
19 6	-0.12	0.09	0.04	0.10	0.00	0.18	0.01	0.01	0.02
20 1	-0.07	0.15	0.29	0.11	-0.01	0.24	0.01	0.02	0.03
21 1	0.04	-0.05	-0.03	0.19	0.04	0.12	0.02	0.02	0.02
22 1	-0.25	0.12	0.01	0.09	-0.01	0.24	0.00	0.01	0.04
23 1	-0.05	-0.01	0.02	0.01	-0.02	0.17	-0.01	0.02	-0.24
24 1	0.06	-0.04	0.03	-0.01	-0.01	0.24	-0.03	0.02	-0.45

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.385484

Géométrie optimisée, les trois fréquences le plus basses, et énergie PCM pour **II_TS_III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 110 °



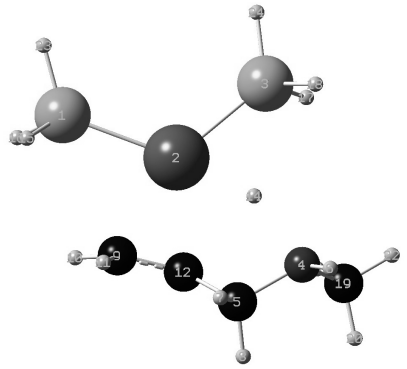
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.672340	-0.611218	0.033393
2	78	0	-0.389286	0.042712	-0.016224
3	15	0	-0.228063	2.313849	0.041683
4	7	0	2.795270	0.012915	0.568587
5	6	0	2.337467	-1.376999	0.502317
6	1	0	3.233283	0.209315	1.466111
7	1	0	2.036059	-1.689097	1.506647
8	1	0	3.137431	-2.050393	0.161083
9	6	0	-0.032924	-2.145551	-0.112732

10	1	0	-0.628844	-2.603554	-0.899350
11	1	0	-0.161603	-2.565837	0.884680
12	6	0	1.163703	-1.496357	-0.447814
13	1	0	1.394462	-1.389810	-1.508429
14	1	0	1.262597	0.458353	0.273421
15	1	0	-3.015519	-1.515479	1.058130
16	1	0	-3.146672	-1.335860	-1.078921
17	1	0	0.412076	2.905072	-1.064695
18	1	0	0.525458	2.873020	1.091439
19	6	0	3.657087	0.449918	-0.533491
20	1	0	4.547428	-0.183042	-0.644856
21	1	0	3.092963	0.429269	-1.471535
22	1	0	3.977824	1.478850	-0.351596
23	1	0	-3.739610	0.300798	0.173502
24	1	0	-1.375870	3.130890	0.113892

	1			2			3	
A			A			A		
Frequencies --	-176.7704			49.5687			89.0287	
Red. masses --	3.0132			3.7927			2.1742	
Frc consts --	0.0555			0.0055			0.0102	
IR Inten --	360.3334			2.3332			8.2522	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	0.01	0.04	0.03	0.01	-0.02	0.20	0.00	-0.01	-0.05
2 78	0.02	-0.02	0.00	0.00	0.01	-0.03	0.00	0.01	0.04
3 15	0.08	-0.03	-0.01	-0.04	0.01	-0.06	-0.02	0.01	-0.12
4 7	-0.27	0.08	-0.04	-0.01	-0.04	0.10	0.02	-0.07	0.03
5 6	-0.05	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03	-0.01	0.02	-0.06	-0.10
6 1	-0.48	0.26	0.03	-0.10	-0.09	0.15	0.05	-0.17	0.03
7 1	-0.02	-0.05	-0.03	-0.09	-0.08	-0.04	0.07	-0.17	-0.12
8 1	0.07	0.15	-0.01	-0.03	-0.03	0.00	0.01	-0.03	-0.20
9 6	-0.06	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.17	-0.01	0.00	-0.04
10 1	-0.06	-0.01	0.01	0.02	0.08	-0.22	-0.04	0.04	-0.03
11 1	-0.04	0.01	0.00	-0.02	-0.07	-0.20	0.03	-0.03	-0.05
12 6	-0.05	-0.01	-0.04	0.02	0.04	-0.07	-0.02	0.01	-0.06
13 1	-0.02	-0.09	-0.04	0.06	0.11	-0.06	-0.06	0.05	-0.07
14 1	0.46	-0.10	0.19	-0.02	0.00	-0.04	-0.03	-0.03	0.09
15 1	-0.01	0.00	-0.01	0.16	0.04	0.30	0.03	-0.32	-0.31
16 1	0.03	0.05	0.01	-0.12	-0.10	0.31	-0.03	0.32	-0.26
17 1	0.01	0.04	-0.02	-0.16	0.00	-0.13	-0.23	-0.09	-0.30
18 1	0.08	0.05	-0.05	0.06	0.04	-0.14	0.17	0.12	-0.31
19 6	-0.13	0.12	0.05	0.13	-0.02	0.21	-0.03	0.06	0.04
20 1	-0.06	0.19	0.29	0.14	-0.03	0.30	-0.03	0.08	-0.07
21 1	0.01	-0.04	-0.02	0.24	0.00	0.14	-0.07	0.16	0.06
22 1	-0.28	0.17	0.03	0.11	-0.03	0.27	-0.03	0.04	0.14
23 1	-0.03	-0.01	0.03	0.02	-0.03	0.28	0.00	-0.05	0.25
24 1	0.07	-0.05	0.04	-0.04	-0.01	0.04	-0.01	0.00	0.02

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.382788

Géométrie optimisée, les trois fréquences le plus basses, et énergie PCM pour **II_TS_III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 120 °



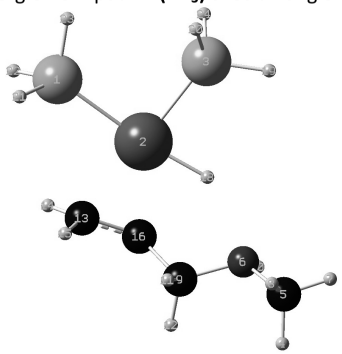
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	2.701126	-0.570315	-0.018011
2	78	0	0.423142	0.107658	0.007191
3	15	0	-0.106261	2.321787	-0.035972
4	7	0	-2.791088	-0.188266	-0.564212
5	6	0	-2.210282	-1.529155	-0.497415
6	1	0	-3.262980	-0.044749	-1.454364
7	1	0	-1.882601	-1.814047	-1.501684
8	1	0	-2.944634	-2.274380	-0.154954
9	6	0	0.199743	-2.127904	0.118137
10	1	0	0.825846	-2.540008	0.906652
11	1	0	0.350655	-2.544188	-0.877595
12	6	0	-1.031295	-1.555459	0.452030
13	1	0	-1.263855	-1.445596	1.511787
14	1	0	-1.239139	0.375265	-0.280157
15	1	0	3.004530	-1.505584	-1.026699
16	1	0	3.135823	-1.296237	1.109045
17	1	0	-0.923924	2.744467	1.029081
18	1	0	-0.882683	2.743634	-1.131548
19	6	0	-3.672997	0.173805	0.548585
20	1	0	-4.493552	-0.543635	0.685781
21	1	0	-3.094993	0.223554	1.477184
22	1	0	-4.100032	1.162356	0.361107
23	1	0	3.810212	0.289171	-0.167929
24	1	0	0.859881	3.350698	-0.015378

	1			2			3		
A			A			A			
Frequencies --	-92.1615			42.8380			87.8279		
Red. masses --	3.6496			3.8474			3.5355		
Frc consts --	0.0183			0.0042			0.0161		
IR Inten --	103.4697			2.7846			10.5628		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	0.00	-0.04	0.05	0.01	0.02	0.20	0.00	0.03	-0.06
2 78	0.02	0.02	0.00	-0.01	-0.01	-0.04	0.00	-0.01	0.06
3 15	0.11	0.05	-0.03	-0.04	-0.02	-0.03	-0.02	-0.02	-0.17
4 7	-0.25	-0.09	0.00	0.00	0.04	0.09	0.04	0.12	0.05
5 6	-0.06	0.01	-0.05	-0.03	0.02	0.01	0.03	0.09	-0.15
6 1	-0.40	-0.21	0.07	-0.09	0.07	0.14	0.09	0.28	0.06
7 1	-0.02	0.10	-0.07	-0.11	0.04	-0.02	0.07	0.26	-0.18
8 1	0.07	-0.14	-0.08	-0.03	0.03	0.04	0.01	0.05	-0.29
9 6	-0.06	0.01	-0.02	0.01	-0.02	-0.18	0.00	-0.01	-0.08
10 1	-0.08	0.01	0.00	0.04	-0.09	-0.24	-0.04	-0.07	-0.09
11 1	-0.04	0.01	-0.01	-0.04	0.07	-0.22	0.05	0.07	-0.11
12 6	-0.06	0.02	-0.05	0.03	-0.04	-0.07	-0.01	-0.03	-0.10
13 1	-0.06	0.08	-0.06	0.09	-0.11	-0.05	-0.06	-0.13	-0.10

14	1	0.24	0.08	0.13	-0.02	-0.01	-0.07	-0.06	0.03	0.15
15	1	0.00	-0.01	0.03	0.15	-0.03	0.30	0.00	0.14	-0.15
16	1	-0.03	-0.06	0.05	-0.12	0.10	0.30	0.04	-0.07	-0.14
17	1	0.09	0.03	-0.04	-0.13	-0.04	-0.09	-0.02	0.15	-0.24
18	1	0.13	0.02	-0.06	0.04	-0.01	-0.09	-0.02	-0.19	-0.24
19	6	-0.16	-0.20	0.10	0.14	0.06	0.19	-0.01	-0.06	0.08
20	1	-0.03	-0.32	0.27	0.15	0.07	0.30	-0.03	-0.07	-0.11
21	1	-0.05	-0.03	0.02	0.26	0.06	0.12	-0.05	-0.26	0.12
22	1	-0.36	-0.28	0.10	0.13	0.06	0.24	0.04	-0.02	0.24
23	1	-0.01	-0.02	0.09	0.02	0.03	0.29	-0.03	0.07	0.00
24	1	0.13	0.03	-0.02	-0.06	0.00	0.06	-0.02	-0.01	-0.33

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.376021

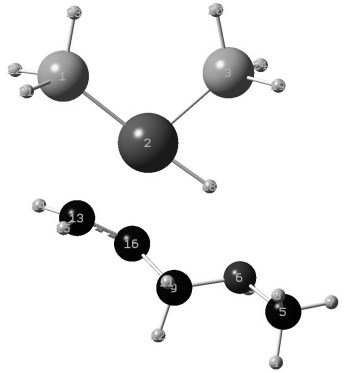
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 90 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.562735	-0.807859	0.452122
2	78	0	-0.365380	-0.025993	-0.099702
3	15	0	-1.130376	2.134085	-0.085345
4	1	0	5.035805	0.294195	0.689143
5	6	0	4.126584	0.915521	0.679866
6	7	0	3.068180	0.392085	-0.182089
7	1	0	4.396645	1.919502	0.341373
8	1	0	3.752187	0.994238	1.705887
9	6	0	2.641110	-0.958368	0.145795
10	1	0	3.364963	0.439239	-1.154992
11	1	0	2.471392	-1.016094	1.226545
12	1	0	3.401975	-1.720484	-0.103642
13	6	0	0.347820	-2.106501	-0.056224
14	1	0	-0.269994	-2.712416	-0.715827
15	1	0	0.402025	-2.433850	0.982001
16	6	0	1.384459	-1.337932	-0.598613
17	1	0	1.454531	-1.291415	-1.687268
18	1	0	1.061853	0.709356	-0.349553
19	1	0	-0.215159	3.198449	-0.147715
20	1	0	-1.896289	2.520151	1.032672
21	1	0	-2.724523	-1.525954	1.653716
22	1	0	-3.211979	-1.685223	-0.439626
23	1	0	-3.592616	0.140857	0.619914
24	1	0	-2.011591	2.482615	-1.127829

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.386233

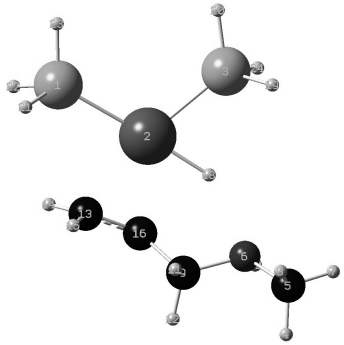
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 100 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.559474	-0.843637	0.438875
2	78	0	-0.411564	0.010580	-0.089722
3	15	0	-0.859144	2.248154	-0.070062
4	1	0	5.039536	0.013864	0.663342
5	6	0	4.173945	0.694635	0.676807
6	7	0	3.072993	0.260243	-0.182105
7	1	0	4.507538	1.684683	0.354235
8	1	0	3.816818	0.778194	1.708562
9	6	0	2.563737	-1.064974	0.129094
10	1	0	3.365800	0.301713	-1.156594
11	1	0	2.384829	-1.124539	1.208307
12	1	0	3.279311	-1.869008	-0.124649
13	6	0	0.228254	-2.110446	-0.102962
14	1	0	-0.407396	-2.677569	-0.779878
15	1	0	0.271857	-2.467658	0.925736
16	6	0	1.293348	-1.368725	-0.624988
17	1	0	1.364544	-1.293796	-1.711856
18	1	0	1.054855	0.679502	-0.349536
19	1	0	-0.085137	3.030950	0.804953
20	1	0	-2.154271	2.694152	0.260747
21	1	0	-2.663418	-1.678444	1.568856
22	1	0	-3.184807	-1.662225	-0.522623
23	1	0	-3.618674	0.046386	0.709384
24	1	0	-0.656820	2.926182	-1.285837

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.387901

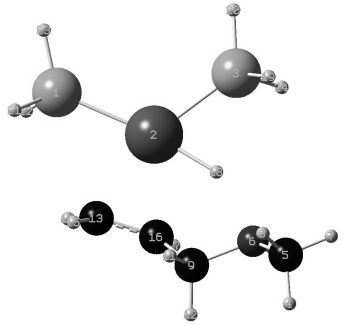
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 110 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.589660	-0.809648	0.423982
2	78	0	-0.443989	0.054021	-0.074725
3	15	0	-0.502577	2.332913	-0.079408
4	1	0	4.976564	-0.267807	0.656179
5	6	0	4.142577	0.449701	0.694327
6	7	0	3.024015	0.090930	-0.178239
7	1	0	4.519529	1.433996	0.403747
8	1	0	3.788618	0.513739	1.728381
9	6	0	2.457634	-1.222502	0.087165
10	1	0	3.318504	0.153321	-1.151311
11	1	0	2.288693	-1.316092	1.165418
12	1	0	3.132967	-2.045518	-0.209018
13	6	0	0.062968	-2.117848	-0.138407
14	1	0	-0.609933	-2.635039	-0.819345
15	1	0	0.100096	-2.499210	0.881768
16	6	0	1.164315	-1.432137	-0.659867
17	1	0	1.227780	-1.337783	-1.745666
18	1	0	1.091080	0.593747	-0.298467
19	1	0	0.382996	2.960165	0.814546
20	1	0	-1.690149	3.041251	0.194983
21	1	0	-2.653225	-1.693950	1.518412
22	1	0	-3.180855	-1.615295	-0.569189
23	1	0	-3.687532	0.019630	0.731760
24	1	0	-0.123540	2.932457	-1.293913

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.384265

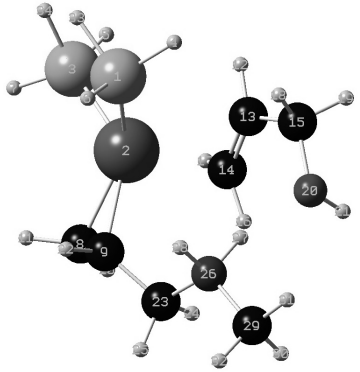
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **III(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 120 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-2.650082	-0.677864	0.413358
2	78	0	-0.462534	0.107550	-0.057781
3	15	0	-0.043118	2.348049	-0.113981
4	1	0	4.843361	-0.565836	0.676793
5	6	0	4.026668	0.167481	0.744997
6	7	0	2.914414	-0.121751	-0.163360
7	1	0	4.428745	1.157227	0.513074
8	1	0	3.656520	0.181121	1.774866
9	6	0	2.305284	-1.434196	0.018226
10	1	0	3.221353	-0.009797	-1.128510
11	1	0	2.159045	-1.599390	1.090863
12	1	0	2.943897	-2.251018	-0.357787
13	6	0	-0.157301	-2.120624	-0.162937
14	1	0	-0.887385	-2.569509	-0.832979
15	1	0	-0.126457	-2.519590	0.850553
16	6	0	0.983020	-1.522336	-0.704660
17	1	0	1.029224	-1.415117	-1.790116
18	1	0	1.162599	0.449371	-0.202101
19	1	0	0.908046	2.795874	0.820163
20	1	0	-1.041806	3.330835	0.053859
21	1	0	-2.713655	-1.590459	1.484111
22	1	0	-3.245231	-1.457791	-0.597777
23	1	0	-3.751159	0.139473	0.744729
24	1	0	0.541607	2.793207	-1.313685

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1018.376501

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses, et énergie PCM pour **III_TS_X(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 90 °



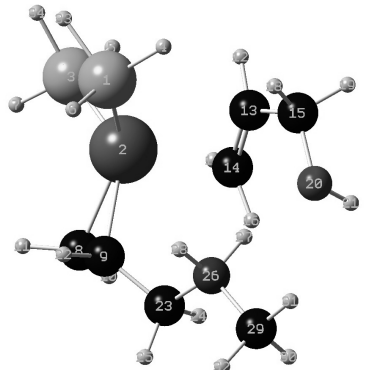
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.897338	0.420046	2.164880
2	78	0	-0.623670	-0.243916	-0.038623
3	15	0	-2.941896	-0.005378	-0.398416
4	1	0	-0.448415	1.657646	2.706189
5	1	0	-3.504778	0.990618	-1.237769
6	1	0	-0.397323	-0.384244	3.219334
7	1	0	-3.676725	-1.095402	-0.918524
8	6	0	-0.166100	-2.048138	-1.097989
9	6	0	0.815293	-1.850534	-0.074110
10	1	0	0.112814	-1.899729	-2.141051

11	1	0	-0.937081	-2.800609	-0.949744
12	1	0	-0.921409	2.602120	-0.761980
13	6	0	0.021014	2.070113	-0.882077
14	6	0	0.142190	1.146845	-1.886003
15	6	0	1.166121	2.690279	-0.128752
16	1	0	1.116048	0.764501	-2.181824
17	1	0	-0.664220	0.978377	-2.591454
18	1	0	0.993180	2.681758	0.951461
19	1	0	1.265407	3.745924	-0.420467
20	8	0	2.422818	2.033258	-0.329482
21	1	0	2.796109	2.317394	-1.177008
22	1	0	0.703976	-2.455421	0.828723
23	6	0	2.252145	-1.608485	-0.442137
24	1	0	2.362629	-1.222595	-1.458982
25	1	0	2.853544	-2.522566	-0.356105
26	7	0	2.891022	-0.594830	0.475337
27	1	0	2.553993	0.356688	0.197720
28	1	0	2.528490	-0.754622	1.419267
29	6	0	4.378617	-0.601356	0.488297
30	1	0	4.738186	-0.450406	-0.531158
31	1	0	4.734365	0.209198	1.126963
32	1	0	4.735813	-1.561980	0.863847
33	1	0	-2.224556	0.512285	2.644543
34	1	0	-3.760627	0.241900	0.728751

	1			2			3		
	A			A			A		
Frequencies --	-106.6161			40.6022			53.0148		
Red. masses --	8.5708			4.0454			3.8459		
Frc consts --	0.0574			0.0039			0.0064		
IR Inten --	5.6306			2.3037			0.7386		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	-0.04	-0.15	0.03	0.13	-0.03	-0.01	0.07	-0.03	0.00
2 78	0.04	0.10	-0.05	0.02	0.01	-0.02	0.01	-0.02	0.00
3 15	-0.02	-0.04	0.01	-0.02	-0.02	0.12	0.02	0.15	0.00
4 1	0.00	-0.16	0.01	0.14	-0.03	-0.02	0.09	-0.05	0.02
5 1	-0.04	-0.06	0.00	-0.11	-0.03	0.16	0.11	0.20	0.00
6 1	-0.06	-0.15	0.03	0.21	-0.03	-0.04	0.08	-0.06	-0.03
7 1	-0.04	-0.05	0.05	-0.04	-0.03	0.17	-0.08	0.22	0.00
8 6	-0.05	-0.13	0.19	0.00	0.05	-0.12	-0.04	-0.05	0.02
9 6	-0.01	-0.01	0.10	-0.04	-0.04	-0.08	-0.04	-0.05	0.02
10 1	-0.13	-0.23	0.15	0.03	0.11	-0.10	-0.03	-0.07	0.02
11 1	-0.07	-0.08	0.33	-0.03	0.07	-0.20	-0.06	-0.03	0.03
12 1	-0.09	-0.22	0.07	-0.06	-0.01	-0.03	-0.05	-0.07	-0.24
13 6	-0.12	-0.30	0.19	-0.06	-0.01	-0.04	-0.01	-0.03	-0.11
14 6	-0.08	-0.29	0.12	-0.06	-0.01	-0.04	0.14	-0.09	-0.03
15 6	-0.10	-0.13	0.04	-0.04	0.01	-0.07	-0.12	0.07	-0.02
16 1	-0.05	-0.17	0.07	-0.06	0.01	-0.06	0.19	-0.06	0.10
17 1	-0.01	-0.14	0.00	-0.08	-0.02	-0.03	0.22	-0.19	-0.10
18 1	-0.01	0.01	0.06	-0.05	0.08	-0.07	-0.25	0.16	-0.05
19 1	-0.19	-0.16	-0.11	-0.02	-0.01	-0.13	-0.11	0.05	-0.10
20 8	-0.06	-0.06	0.03	-0.06	-0.03	-0.03	-0.08	0.08	0.18
21 1	-0.13	-0.10	-0.01	-0.03	-0.05	-0.02	0.07	0.11	0.25
22 1	0.01	0.13	0.19	-0.10	-0.09	-0.11	-0.05	-0.04	0.03
23 6	-0.02	-0.04	0.03	-0.02	-0.02	0.03	-0.04	-0.05	0.03
24 1	-0.06	-0.07	0.02	0.05	0.00	0.04	-0.03	-0.09	0.02
25 1	-0.03	-0.04	0.04	0.00	-0.01	0.07	-0.02	-0.03	0.07
26 7	0.01	-0.02	-0.01	-0.12	-0.01	0.09	-0.07	0.00	0.00
27 1	-0.01	-0.02	-0.01	-0.10	-0.02	0.05	-0.16	-0.02	0.04
28 1	0.05	-0.01	0.01	-0.23	-0.01	0.05	0.01	-0.04	0.02
29 6	0.01	-0.01	-0.06	-0.12	-0.01	0.27	-0.07	0.13	-0.11
30 1	-0.03	-0.01	-0.08	0.00	-0.01	0.31	-0.15	0.16	-0.13
31 1	0.02	0.00	-0.08	-0.20	0.00	0.31	-0.09	0.16	-0.13
32 1	0.03	0.00	-0.07	-0.16	0.00	0.32	0.04	0.16	-0.14
33 1	-0.04	-0.11	0.02	0.16	-0.06	0.08	0.08	-0.02	0.03
34 1	-0.01	-0.01	0.01	0.05	-0.03	0.18	0.05	0.23	0.00

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.441825

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses, et énergie PCM pour **III_TS_X(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 100 °



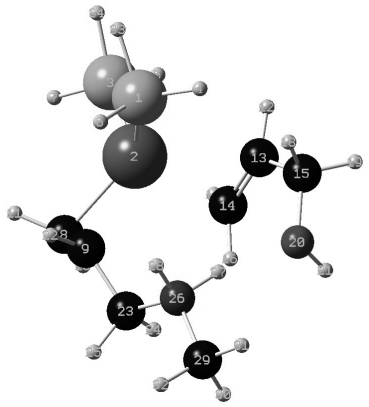
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.701932	0.303467	2.243220
2	78	0	-0.661289	-0.218106	0.003601
3	15	0	-2.927309	0.027907	-0.511521
4	1	0	-0.109238	1.470205	2.803185
5	1	0	-3.376350	1.021535	-1.417995
6	1	0	-0.135014	-0.605160	3.171354
7	1	0	-3.604713	-1.063693	-1.099918
8	6	0	-0.254650	-2.042099	-1.070650
9	6	0	0.781510	-1.837157	-0.108243
10	1	0	-0.038437	-1.893604	-2.128311
11	1	0	-1.017768	-2.790682	-0.872306
12	1	0	-0.912350	2.635752	-0.638622
13	6	0	0.015011	2.085727	-0.789561
14	6	0	0.099604	1.187093	-1.822407
15	6	0	1.190838	2.675931	-0.058759
16	1	0	1.060802	0.798013	-2.148786
17	1	0	-0.718094	1.062350	-2.523809
18	1	0	1.067152	2.625494	1.026906
19	1	0	1.279183	3.741947	-0.313242
20	8	0	2.438722	2.029084	-0.338563
21	1	0	2.769905	2.339285	-1.194602
22	1	0	0.720378	-2.434255	0.804672
23	6	0	2.194486	-1.602726	-0.561981
24	1	0	2.245190	-1.192820	-1.574494
25	1	0	2.785105	-2.527601	-0.538179
26	7	0	2.908209	-0.624190	0.338494
27	1	0	2.587804	0.344634	0.099474
28	1	0	2.591501	-0.792534	1.297339
29	6	0	4.393848	-0.673919	0.273158
30	1	0	4.703859	-0.513644	-0.761081
31	1	0	4.806323	0.113423	0.906743
32	1	0	4.741370	-1.651564	0.612065
33	1	0	-1.952506	0.441271	2.889574
34	1	0	-3.866036	0.292872	0.513338

1	2	3
A	A	A
Frequencies -- -112.1121	47.4013	62.2930
Red. masses -- 8.4244	3.9041	4.1181
Frc consts -- 0.0624	0.0052	0.0094

IR Inten	--	6.0409			2.8210			0.8175	
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	-0.04	-0.15	0.03	0.09	-0.04	-0.01	0.09	-0.06	0.00
2	78	0.04	0.10	-0.05	0.02	0.02	-0.02	0.02	-0.02	-0.01
3	15	-0.02	-0.05	0.00	-0.03	-0.03	0.12	0.02	0.17	0.02
4	1	-0.01	-0.16	0.01	0.11	-0.04	-0.02	0.13	-0.08	0.01
5	1	-0.04	-0.05	0.00	-0.12	-0.04	0.15	0.12	0.22	0.03
6	1	-0.06	-0.16	0.03	0.13	-0.05	-0.05	0.11	-0.09	-0.05
7	1	-0.02	-0.05	0.01	-0.05	-0.04	0.16	-0.10	0.24	0.02
8	6	-0.05	-0.14	0.20	0.01	0.07	-0.13	-0.05	-0.05	0.01
9	6	0.00	0.00	0.09	-0.02	-0.02	-0.08	-0.05	-0.06	0.02
10	1	-0.14	-0.22	0.17	0.04	0.14	-0.11	-0.04	-0.06	0.01
11	1	-0.04	-0.10	0.36	-0.01	0.07	-0.20	-0.07	-0.03	0.02
12	1	-0.08	-0.20	0.09	-0.04	0.00	0.04	-0.08	-0.07	-0.23
13	6	-0.12	-0.30	0.20	-0.05	0.00	-0.01	-0.04	-0.04	-0.11
14	6	-0.10	-0.28	0.12	-0.11	0.01	-0.04	0.10	-0.10	-0.05
15	6	-0.09	-0.12	0.04	-0.01	0.00	-0.08	-0.14	0.06	-0.04
16	1	-0.07	-0.16	0.06	-0.12	0.02	-0.09	0.15	-0.06	0.06
17	1	-0.04	-0.11	0.01	-0.14	0.03	0.00	0.16	-0.20	-0.11
18	1	0.02	0.01	0.06	0.01	0.05	-0.07	-0.25	0.15	-0.05
19	1	-0.19	-0.15	-0.11	0.01	-0.02	-0.12	-0.14	0.04	-0.13
20	8	-0.06	-0.06	0.01	-0.04	-0.05	-0.08	-0.09	0.07	0.14
21	1	-0.14	-0.10	-0.04	-0.05	-0.10	-0.10	0.04	0.09	0.20
22	1	0.04	0.14	0.19	-0.07	-0.07	-0.12	-0.06	-0.05	0.02
23	6	-0.02	-0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	-0.04	-0.05	0.04
24	1	-0.06	-0.05	0.01	0.07	0.04	0.03	-0.03	-0.10	0.02
25	1	-0.02	-0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	-0.01	-0.03	0.10
26	7	0.01	-0.01	-0.02	-0.08	-0.01	0.10	-0.10	0.01	0.01
27	1	0.01	-0.01	-0.03	-0.04	-0.01	0.06	-0.17	-0.01	0.02
28	1	0.03	0.01	-0.01	-0.20	-0.01	0.06	-0.06	0.00	0.02
29	6	0.01	-0.02	-0.04	-0.07	-0.04	0.29	-0.10	0.13	-0.02
30	1	-0.01	-0.03	-0.05	0.06	-0.03	0.33	-0.13	0.13	-0.03
31	1	0.02	-0.01	-0.06	-0.14	-0.05	0.35	-0.15	0.18	-0.04
32	1	0.01	-0.01	-0.04	-0.13	-0.05	0.33	-0.01	0.17	0.00
33	1	-0.04	-0.12	0.03	0.12	-0.06	0.04	0.12	-0.06	0.05
34	1	-0.02	-0.05	0.01	0.03	-0.06	0.18	0.07	0.26	0.03

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.444061

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses, et énergie PCM pour **III_TS_X(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 110 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	15	0	-0.454472	0.206144	2.296176
2	78	0	-0.687587	-0.195290	0.050539
3	15	0	-2.920104	0.054102	-0.576875
4	1	0	0.253355	1.325553	2.818081
5	1	0	-3.271897	1.046311	-1.526043
6	1	0	0.222739	-0.767249	3.073563
7	1	0	-3.539937	-1.038109	-1.224169
8	6	0	-0.355948	-2.037001	-1.049326
9	6	0	0.732450	-1.845899	-0.150978
10	1	0	-0.204527	-1.880508	-2.116834
11	1	0	-1.119555	-2.770827	-0.804566
12	1	0	-0.929590	2.655008	-0.554527
13	6	0	-0.010687	2.097948	-0.728241
14	6	0	0.050901	1.213242	-1.776708
15	6	0	1.185794	2.675407	-0.020943
16	1	0	1.004473	0.826302	-2.126779
17	1	0	-0.775394	1.110376	-2.471632
18	1	0	1.094444	2.610651	1.067127
19	1	0	1.269217	3.744617	-0.262691
20	8	0	2.424327	2.030295	-0.347678
21	1	0	2.735619	2.363639	-1.202498
22	1	0	0.714662	-2.440681	0.765350
23	6	0	2.120101	-1.614246	-0.676924
24	1	0	2.119815	-1.193381	-1.686192
25	1	0	2.704073	-2.543514	-0.695026
26	7	0	2.887883	-0.652948	0.197213
27	1	0	2.566094	0.324642	-0.005295
28	1	0	2.620678	-0.832790	1.168963
29	6	0	4.367898	-0.715467	0.055035
30	1	0	4.626659	-0.545709	-0.991777
31	1	0	4.819367	0.060413	0.676022
32	1	0	4.722627	-1.700244	0.364548
33	1	0	-1.580118	0.332605	3.143920
34	1	0	-3.955249	0.326226	0.348311

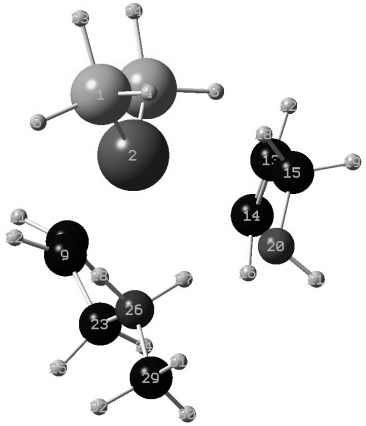
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-109.5176	48.0534	56.2436
Red. masses --	8.5261	3.6361	4.2469
Frc consts --	0.0603	0.0049	0.0079
IR Inten --	6.4552	2.7349	0.4559

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	15	-0.05	-0.15	0.02	0.04	-0.03	-0.02	0.12	-0.03	-0.03
2	78	0.04	0.10	-0.05	0.01	0.02	-0.02	0.03	-0.01	-0.02
3	15	-0.02	-0.06	0.00	-0.04	-0.07	0.11	0.00	0.11	0.08
4	1	-0.05	-0.14	0.00	0.02	-0.02	-0.01	0.11	-0.01	-0.04
5	1	-0.04	-0.04	0.02	-0.18	-0.05	0.18	0.03	0.12	0.09
6	1	-0.03	-0.14	0.02	0.08	-0.03	-0.04	0.19	-0.02	-0.07
7	1	0.00	-0.05	-0.03	-0.02	-0.08	0.10	-0.11	0.14	0.13
8	6	-0.04	-0.14	0.20	0.03	0.07	-0.11	-0.05	-0.01	-0.04
9	6	0.01	-0.01	0.09	0.00	0.01	-0.08	-0.06	-0.07	-0.02
10	1	-0.15	-0.21	0.18	0.06	0.13	-0.10	-0.03	0.01	-0.04
11	1	-0.02	-0.10	0.36	0.02	0.06	-0.17	-0.08	0.01	-0.07
12	1	-0.08	-0.19	0.10	0.01	0.03	0.10	-0.11	-0.08	-0.22
13	6	-0.13	-0.29	0.22	-0.02	0.01	0.02	-0.07	-0.04	-0.11
14	6	-0.11	-0.27	0.13	-0.11	0.04	-0.01	0.05	-0.09	-0.06
15	6	-0.09	-0.13	0.05	0.04	-0.03	-0.05	-0.16	0.06	-0.06
16	1	-0.08	-0.15	0.07	-0.15	0.03	-0.09	0.10	-0.05	0.03
17	1	-0.05	-0.08	0.02	-0.16	0.09	0.04	0.11	-0.18	-0.12
18	1	0.03	0.00	0.07	0.11	-0.04	-0.04	-0.29	0.21	-0.06
19	1	-0.19	-0.15	-0.09	0.05	-0.03	-0.04	-0.14	0.03	-0.19
20	8	-0.06	-0.06	0.00	0.01	-0.05	-0.14	-0.12	0.02	0.17
21	1	-0.15	-0.09	-0.04	-0.07	-0.10	-0.18	0.06	0.04	0.24
22	1	0.06	0.13	0.18	-0.03	-0.03	-0.10	-0.09	-0.08	-0.03
23	6	-0.01	-0.03	0.02	0.03	0.04	0.00	-0.04	-0.05	0.03
24	1	-0.05	-0.06	0.01	0.07	0.09	0.02	0.00	-0.06	0.03
25	1	-0.02	-0.04	0.02	0.03	0.04	-0.02	-0.01	-0.04	0.07
26	7	0.01	-0.01	-0.02	-0.02	0.00	0.09	-0.11	-0.02	0.06

27	1	0.00	-0.01	-0.03	0.04	0.01	0.03	-0.17	-0.04	0.09
28	1	0.03	0.01	-0.01	-0.16	0.02	0.05	-0.11	-0.06	0.05
29	6	0.01	-0.02	-0.04	-0.01	-0.08	0.28	-0.10	0.07	0.09
30	1	-0.01	-0.03	-0.05	0.13	-0.10	0.31	-0.09	0.11	0.09
31	1	0.01	-0.01	-0.06	-0.05	-0.10	0.33	-0.16	0.09	0.11
32	1	0.01	-0.01	-0.03	-0.10	-0.10	0.32	-0.04	0.09	0.08
33	1	-0.04	-0.15	0.04	0.05	-0.07	0.01	0.16	-0.08	0.03
34	1	-0.03	-0.10	0.00	0.01	-0.18	0.20	0.07	0.19	0.13

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.442709

Géométrie optimisée, les trois fréquences les plus basses, et énergie PCM pour **III_TS_X(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 120 °



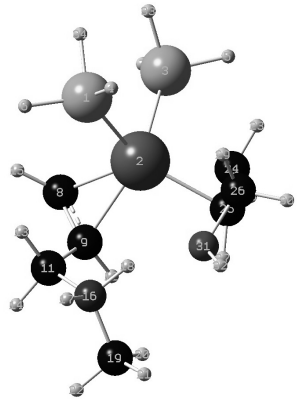
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.241523	0.198333	2.314548
2	78	0	-0.715924	-0.168744	0.104162
3	15	0	-2.905367	0.053407	-0.671754
4	1	0	0.638793	1.235802	2.733025
5	1	0	-3.151688	0.989296	-1.706978
6	1	0	0.435311	-0.846589	2.994239
7	1	0	-3.462287	-1.074589	-1.314416
8	6	0	-0.453558	-2.062283	-0.953291
9	6	0	0.674762	-1.863673	-0.115598
10	1	0	-0.354461	-1.932246	-2.030368
11	1	0	-1.222259	-2.766909	-0.647346
12	1	0	-0.924000	2.672888	-0.568923
13	6	0	-0.010844	2.103556	-0.731754
14	6	0	0.045795	1.195651	-1.759861
15	6	0	1.194381	2.680897	-0.039990
16	1	0	0.998308	0.797334	-2.099734
17	1	0	-0.777876	1.083906	-2.456320
18	1	0	1.103090	2.651673	1.049516
19	1	0	1.296346	3.740574	-0.313718
20	8	0	2.420558	2.002601	-0.349918
21	1	0	2.762812	2.345025	-1.188885
22	1	0	0.688926	-2.425795	0.820844
23	6	0	2.037880	-1.669417	-0.714625
24	1	0	1.993268	-1.270122	-1.731509
25	1	0	2.601527	-2.610996	-0.742505
26	7	0	2.872103	-0.707046	0.093350
27	1	0	2.521175	0.269202	-0.061682

28	1	0	2.712995	-0.903639	1.085330
29	6	0	4.331860	-0.747817	-0.196295
30	1	0	4.483019	-0.560605	-1.261007
31	1	0	4.832891	0.025258	0.389087
32	1	0	4.727219	-1.731877	0.061867
33	1	0	-1.216888	0.427806	3.315057
34	1	0	-4.031606	0.377601	0.122243

	1			2			3		
	A			A			A		
Frequencies --	-111.7502			42.0012			51.1785		
Red. masses --	8.5239			3.6596			4.2354		
Frc consts --	0.0627			0.0038			0.0065		
IR Inten --	5.7612			2.4131			0.3283		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 15	-0.06	-0.13	0.03	0.05	-0.04	-0.02	0.15	0.01	-0.05
2 78	0.05	0.10	-0.05	0.00	0.02	-0.02	0.03	0.00	-0.02
3 15	-0.02	-0.06	-0.01	-0.05	-0.05	0.11	0.00	0.06	0.06
4 1	-0.11	-0.09	0.02	0.05	-0.04	-0.02	0.18	0.00	-0.10
5 1	-0.05	-0.02	0.04	-0.15	-0.10	0.09	0.02	-0.01	-0.01
6 1	0.01	-0.11	0.01	0.08	-0.04	-0.06	0.18	0.00	-0.08
7 1	0.03	-0.05	-0.07	-0.07	-0.09	0.20	-0.11	0.04	0.18
8 6	-0.03	-0.12	0.20	0.03	0.06	-0.11	-0.05	-0.01	-0.04
9 6	0.02	-0.01	0.08	0.01	0.02	-0.08	-0.07	-0.06	-0.01
10 1	-0.14	-0.19	0.18	0.05	0.12	-0.10	-0.03	0.01	-0.04
11 1	-0.01	-0.08	0.34	0.02	0.05	-0.17	-0.09	0.02	-0.06
12 1	-0.09	-0.17	0.12	0.00	0.03	0.08	-0.11	-0.06	-0.18
13 6	-0.13	-0.28	0.23	-0.03	0.00	0.02	-0.08	-0.04	-0.08
14 6	-0.12	-0.26	0.14	-0.11	0.02	0.00	0.04	-0.08	-0.05
15 6	-0.09	-0.13	0.06	0.03	-0.03	-0.05	-0.15	0.05	-0.02
16 1	-0.09	-0.14	0.08	-0.14	0.01	-0.07	0.09	-0.03	0.03
17 1	-0.05	-0.07	0.02	-0.15	0.07	0.04	0.09	-0.15	-0.10
18 1	0.03	-0.02	0.08	0.10	-0.04	-0.04	-0.29	0.20	-0.03
19 1	-0.19	-0.15	-0.07	0.03	-0.03	-0.04	-0.11	0.01	-0.16
20 8	-0.07	-0.06	0.00	0.00	-0.04	-0.13	-0.12	0.00	0.21
21 1	-0.16	-0.08	-0.04	-0.08	-0.09	-0.19	0.07	0.01	0.30
22 1	0.07	0.12	0.16	-0.02	-0.02	-0.10	-0.11	-0.08	-0.02
23 6	-0.01	-0.04	0.02	0.03	0.05	-0.01	-0.04	-0.06	0.04
24 1	-0.05	-0.07	0.01	0.08	0.11	0.01	-0.01	-0.05	0.04
25 1	-0.02	-0.04	0.03	0.03	0.05	-0.04	-0.03	-0.05	0.06
26 7	0.00	-0.02	-0.03	-0.01	0.01	0.09	-0.10	-0.05	0.08
27 1	-0.01	-0.02	-0.04	0.06	0.02	0.03	-0.17	-0.07	0.15
28 1	0.03	0.00	-0.02	-0.16	0.02	0.07	-0.06	-0.12	0.07
29 6	0.00	-0.01	-0.06	0.02	-0.08	0.29	-0.10	0.08	0.06
30 1	-0.02	-0.03	-0.06	0.18	-0.10	0.31	-0.13	0.16	0.07
31 1	0.00	0.00	-0.08	-0.01	-0.11	0.35	-0.15	0.07	0.11
32 1	0.01	-0.01	-0.04	-0.07	-0.11	0.35	-0.02	0.09	-0.02
33 1	-0.06	-0.19	0.05	0.07	-0.07	0.01	0.21	0.02	0.01
34 1	-0.04	-0.15	0.00	0.00	-0.04	0.18	0.05	0.21	0.08

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.438596

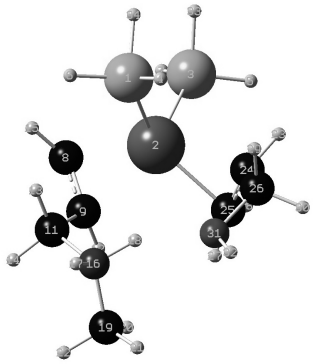
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **X(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 90 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.915238	-0.307790	2.191322
2	78	0	-0.513161	-0.121176	-0.169064
3	15	0	-2.892212	-0.000142	-0.564751
4	1	0	-0.580799	0.753762	3.068822
5	1	0	-3.442982	1.111151	-1.249880
6	1	0	-0.412920	-1.345291	3.022308
7	1	0	-3.539203	-1.006191	-1.319249
8	6	0	-0.214158	-2.236625	-0.605864
9	6	0	1.024920	-1.542308	-0.717253
10	1	0	-0.730828	-2.535491	-1.514254
11	6	0	2.116549	-1.797375	0.281714
12	1	0	1.373493	-1.339437	-1.730245
13	1	0	1.699419	-2.014299	1.268360
14	1	0	2.773182	-2.629720	-0.006232
15	1	0	-0.395928	-2.887190	0.248473
16	7	0	3.010293	-0.591365	0.438978
17	1	0	3.517978	-0.660237	1.324758
18	1	0	2.414905	0.271572	0.497506
19	6	0	3.996947	-0.404235	-0.661854
20	1	0	3.457344	-0.267479	-1.598264
21	1	0	4.595221	0.484490	-0.455061
22	1	0	4.640154	-1.284052	-0.722968
23	1	0	-1.137791	2.566344	-0.323832
24	6	0	-0.182233	2.044277	-0.390905
25	6	0	0.106087	1.370444	-1.607339
26	6	0	0.846516	2.739989	0.457494
27	1	0	1.143744	1.243478	-1.908281
28	1	0	-0.595942	1.422119	-2.436307
29	1	0	0.491513	2.836228	1.491874
30	1	0	1.006587	3.754979	0.063297
31	8	0	2.111163	2.054316	0.449822
32	1	0	2.791387	2.685843	0.725279
33	1	0	-3.798295	0.005361	0.524083
34	1	0	-2.261091	-0.435244	2.610860

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.445189

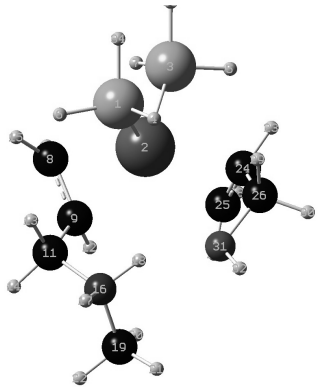
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **X(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 100 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.680989	-0.094158	2.257728
2	78	0	-0.535458	-0.132930	-0.107459
3	15	0	-2.863527	-0.063867	-0.668699
4	1	0	-0.182776	1.017109	2.982568
5	1	0	-3.316274	0.977741	-1.515400
6	1	0	-0.110101	-1.088174	3.096545
7	1	0	-3.430122	-1.138646	-1.392045
8	6	0	-0.280767	-2.291266	-0.347983
9	6	0	0.952609	-1.643202	-0.633489
10	1	0	-0.874181	-2.674422	-1.174179
11	6	0	2.119756	-1.807744	0.295751
12	1	0	1.213349	-1.545291	-1.687115
13	1	0	1.780916	-1.959998	1.323691
14	1	0	2.772091	-2.647222	0.018763
15	1	0	-0.401632	-2.845169	0.581967
16	7	0	2.994873	-0.579236	0.302491
17	1	0	3.588144	-0.589589	1.136440
18	1	0	2.382387	0.268597	0.377005
19	6	0	3.863626	-0.429934	-0.898593
20	1	0	3.231415	-0.373181	-1.783869
21	1	0	4.441833	0.490614	-0.805925
22	1	0	4.532263	-1.289978	-0.968383
23	1	0	-1.171358	2.536212	-0.439670
24	6	0	-0.213311	2.017056	-0.485127
25	6	0	0.069749	1.271617	-1.657597
26	6	0	0.821570	2.764706	0.309915
27	1	0	1.105386	1.132255	-1.958525
28	1	0	-0.638231	1.266352	-2.482887
29	1	0	0.474815	2.925053	1.339345
30	1	0	0.973784	3.753384	-0.148838
31	8	0	2.085360	2.079973	0.333240
32	1	0	2.763129	2.719260	0.596831
33	1	0	-3.889942	0.047291	0.301208
34	1	0	-1.957782	-0.115794	2.868207

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.446368

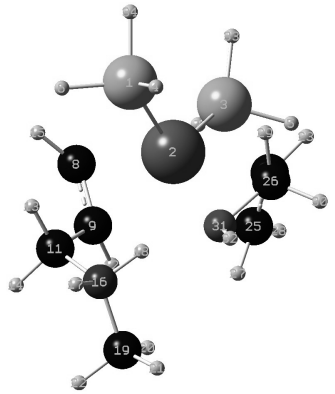
Géométrie optimisée et énergie PCM pour **X(PH$_3$)** avec un angle P-Pt-P fixé à 110 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.420015	0.108153	2.295567
2	78	0	-0.553827	-0.131097	-0.044100
3	15	0	-2.843634	-0.121554	-0.738056
4	1	0	0.258569	1.226768	2.838861
5	1	0	-3.220646	0.862267	-1.684952
6	1	0	0.212960	-0.866813	3.111128
7	1	0	-3.323930	-1.244892	-1.450735
8	6	0	-0.362193	-2.310309	-0.080261
9	6	0	0.852627	-1.744173	-0.549728
10	1	0	-1.043145	-2.757040	-0.800034
11	6	0	2.096071	-1.836319	0.284950
12	1	0	1.013780	-1.759069	-1.626929
13	1	0	1.846581	-1.932553	1.344681
14	1	0	2.737737	-2.682526	0.003886
15	1	0	-0.407533	-2.756353	0.911959
16	7	0	2.951844	-0.599490	0.152222
17	1	0	3.617572	-0.563439	0.929050
18	1	0	2.335236	0.243404	0.244070
19	6	0	3.708153	-0.503065	-1.127420
20	1	0	2.999515	-0.517042	-1.954551
21	1	0	4.265426	0.434820	-1.140483
22	1	0	4.392238	-1.350195	-1.205592
23	1	0	-1.193629	2.508352	-0.581745
24	6	0	-0.235616	1.987951	-0.591414
25	6	0	0.051398	1.161763	-1.704425
26	6	0	0.805954	2.787396	0.142777
27	1	0	1.087613	1.007099	-1.994091
28	1	0	-0.655480	1.089378	-2.527337
29	1	0	0.454450	3.045866	1.150470
30	1	0	0.977076	3.728011	-0.402102
31	8	0	2.055783	2.083864	0.237312
32	1	0	2.737481	2.724296	0.488082
33	1	0	-3.966591	0.026226	0.112920
34	1	0	-1.579575	0.226082	3.099684

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.445225

Géométrie optimisée et énergie PCM pour **X(PH_3)** avec un angle P-Pt-P fixé à 120 °



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	15	0	-0.272710	0.364984	2.295124
2	78	0	-0.565887	-0.105431	0.023893
3	15	0	-2.780537	-0.232338	-0.900880
4	1	0	0.462732	1.512993	2.676211
5	1	0	-3.059188	0.651601	-1.972257
6	1	0	0.437923	-0.557148	3.106564
7	1	0	-3.113666	-1.430969	-1.575273
8	6	0	-0.437007	-2.275906	0.314593
9	6	0	0.739693	-1.856759	-0.356723
10	1	0	-1.204595	-2.799985	-0.248532
11	6	0	2.054291	-1.855598	0.366617
12	1	0	0.792168	-2.045192	-1.427729
13	1	0	1.900082	-1.808432	1.447449
14	1	0	2.665643	-2.740541	0.143169
15	1	0	-0.391284	-2.558953	1.365046
16	7	0	2.902240	-0.659893	0.002193
17	1	0	3.646629	-0.548840	0.696549
18	1	0	2.305258	0.197235	0.069389
19	6	0	3.522392	-0.728024	-1.350311
20	1	0	2.735163	-0.864818	-2.090872
21	1	0	4.052227	0.205930	-1.544750
22	1	0	4.216326	-1.570099	-1.384050
23	1	0	-1.176175	2.471085	-0.778015
24	6	0	-0.221931	1.947958	-0.720300
25	6	0	0.098054	1.027757	-1.744605
26	6	0	0.821573	2.795637	-0.043441
27	1	0	1.142802	0.860838	-1.991718
28	1	0	-0.584276	0.872200	-2.576125
29	1	0	0.468363	3.140211	0.937398
30	1	0	1.006455	3.686024	-0.662831
31	8	0	2.058431	2.080802	0.114083
32	1	0	2.748718	2.723923	0.332141
33	1	0	-4.020437	-0.075258	-0.232022
34	1	0	-1.338476	0.554549	3.209953

Total free energy in solution:
with all non electrostatic terms (a.u.) = -1211.442552