



Doctoral Thesis

Synthèse de complexes Tropp: Étude des effets électroniques et de l'énergie de tension

Author(s):

Laporte, Cécile

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004650723> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

15. DEZ. 2003

Synthèse de complexes Tropp:
Etude des effets électroniques et de l'énergie de tension

Présentée à
L'ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE ZURICH

Pour l'obtention du
Titre de Docteur ès Sciences

par

CECILE LAPORTE
D.E.A. de l'Université Paul Sabatier
Toulouse
née le 10 mars 1975
originaire de France

Acceptée sur proposition du
Prof. Dr. H. Grützmacher, rapporteur
Prof. A. Togni, corapporteur

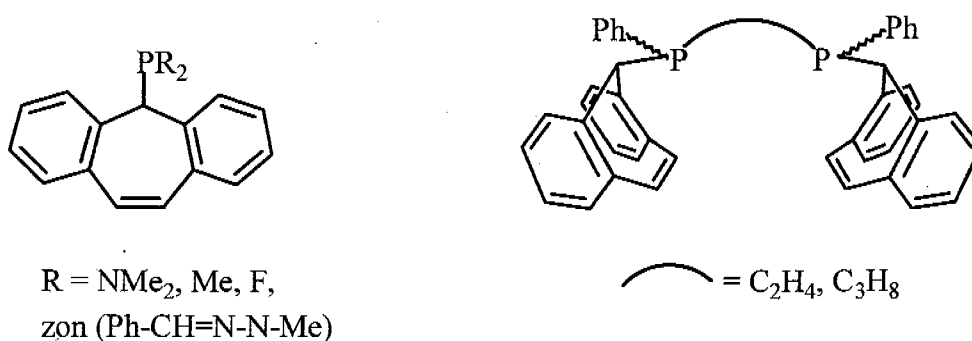
Zürich 2003

Zürich, 02.12.2003
Grützmacher

Résumé

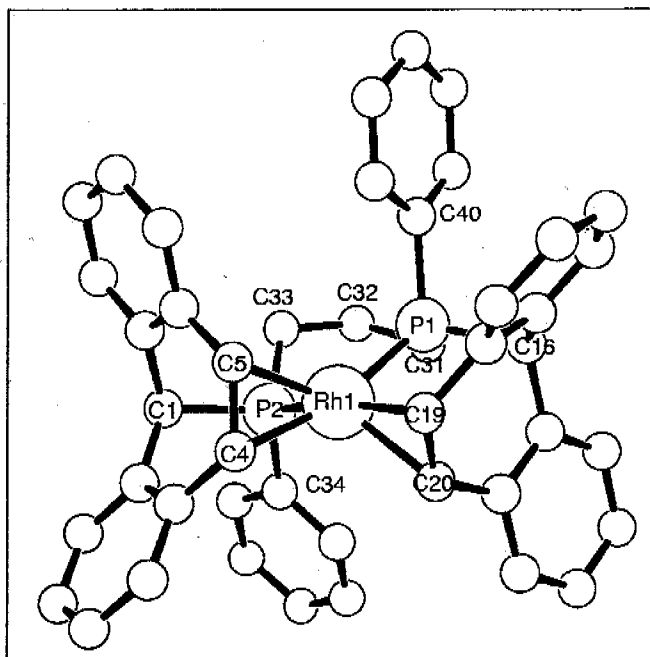
Moduler la structure et la réactivité d'un complexe en modifiant simplement la nature des ligands constitue toujours un enjeu important en chimie de coordination. Et ce, notamment pour des applications, telle que la catalyse où la spécificité du complexe joue un rôle prédominant. Ce travail de thèse a pour objectif l'étude des propriétés électroniques et stériques de nouveaux ligands monodentates Tropp^R et bidentates bis(Tropp^{Ph})alcane à partir des complexes de rhodium ou d'iridium formés, ainsi que la chimie de coordination des complexes formés avec le palladium et le platine.

Tout d'abord, deux classes de ligands ont été synthétisées. La première Tropp^R [Tropp = (5H-Dibenzo[a,d]cycloheptèn-5-yl)phosphine] (R = NMe₂, Me, F, PhHC=NNMe = «zon») est issue de la substitution de l'atome de chlore porté par le composé Tropp^{Cl} par des groupements σ -donneur (R = Me), π -donneur- σ -accepteur (R = NMe₂, F) ou σ -accepteur- π -accepteur (R = zon). La seconde correspond à des ligands chélatants tendus et stériquement encombrés. Il s'agit des composés bis(Tropp^{Ph})alcane (alcane = éthane, propane). Tous ces composés ont été caractérisés par les techniques classiques de spectroscopie RMN, IR, spectrométrie de masse.



Dans un second temps, les complexes de rhodium obtenus à partir de ces ligands ont été étudiés par cyclovoltamétrie. Nous avons pu confirmer l'influence des effets stériques, notamment de l'énergie de tension, ainsi que les effets électroniques dus aux substituants portés par les différents ligands du complexe sur le potentiel redox. De plus, le ligand Tropp présentant la remarquable aptitude à stabiliser un centre métallique à l'état d'oxydation (0), il nous a été possible d'isoler les espèces paramagnétiques [Rh{bis(tropp^{Ph})alcane}]⁰.

Celles-ci ont été caractérisées par spectroscopie RPE et la structure du complexe $[\text{Rh}\{\text{R,R/S,S-bis}(\text{tropp}^{\text{Ph}})\text{propane}\}]^0$ a été déterminée par diffraction des RX.



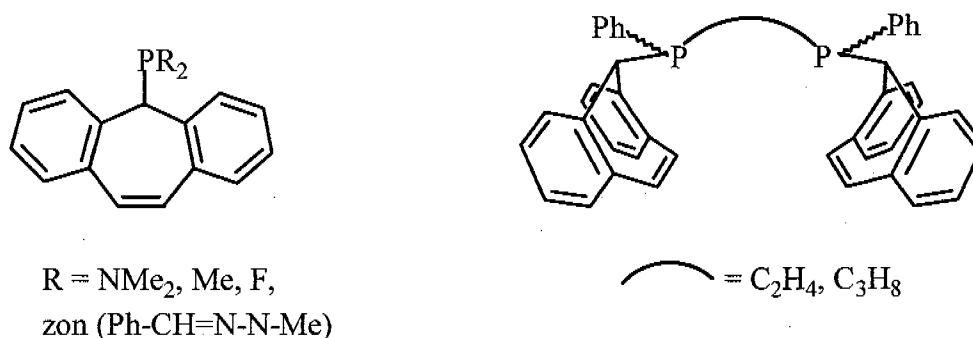
Dans une troisième partie, des complexes bis(Tropp)chélates d'iridium ont été préparés. Leur réactivité vis-à-vis d'une entité coordinante, d'une source de protons et de dihydrogène a été étudiée.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à la chimie de coordination des ligands chélatant avec le platine et le palladium. Différents complexes aux degrés d'oxydation (0) et (+II) ont été synthétisés, dans le but de préparer un complexe paramagnétique de platine ou de palladium (+I) selon une réaction de comproportionation $\text{M}(0) + \text{M}(\text{II}) \rightarrow 2 \text{M}(\text{I})$. L'électrochimie des complexes de platine (II) a été réalisée afin d'observer la réduction du complexe.

Summary

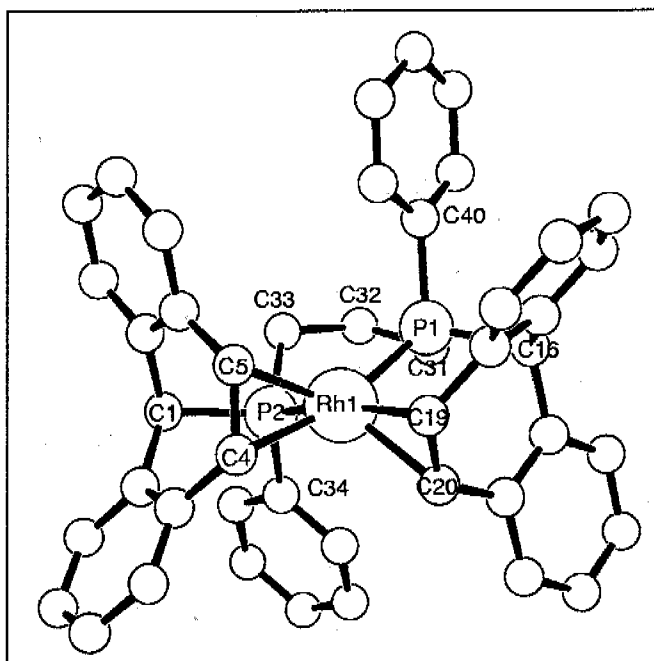
To tune the structure and the reactivity of a complex simply by modifying the nature of the ligands is still an important challenge in coordination chemistry. And that, particularly for applications like catalysis where the specificity of the complex plays a predominant role. The first objective of this work is the investigation of the electronic and steric properties, especially the strain energy, of new mono-dentate and bi-dentate ligands when they bind to rhodium and iridium centres. Additionally the coordination chemistry of the chelating ligands with palladium and platinum was investigated.

To start with, two classes of ligands were synthesized. The first class Tropp^R [Tropp = (5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)phosphine] derived from the replacement of the chlorine atom in Tropp^{Cl}, by σ -donor (R = Me), π -donor- σ -acceptor (R = NMe₂, F) or σ -acceptor- π -acceptor (R = zon) substituents. The second class consists of tetra-dentate ligands, such as bis(Tropp^{Ph})alkane (alkane = ethane, propane) which have a potential to build up steric strain upon complexation to transition metal centres. These compounds were characterized by classical methods as NMR and IR spectroscopy and mass spectrometry.



In subsequent investigations, the cationic rhodium complexes with these ligands were investigated by cyclic voltammetry. The strain energy imposed by the chelating ligands and the electronic effect of the phosphorus bonded substituents on the redox potential were evaluated. Moreover, the Tropp ligand has the remarkably property of stabilizing low valent metal complexes, i.e. rhodium and iridium complexes with the formal oxidation state (0). We were able to isolate and characterize by ESR spectroscopy paramagnetic d⁹-valence configured species [Rh{bis(tropp^{Ph})alkane}]⁰.

The molecular structure of the complex $[\text{Rh}\{\text{R,R/S,S-bis}(\text{tropp}^{\text{Ph}})\text{propane}\}]^0$ was determined by X-ray diffraction analysis.



In the third part of this thesis, the bis(Tropp) complexes of iridium were prepared and their reactivity in presence of coordinating species, such as acetonitrile, chlorine, proton, hydride source and elementary hydrogen was studied.

Finally, new palladium and platinum complexes in their formal oxidation states (0) and (II) were prepared with the new chelating ligands, with the aim, to synthesize new paramagnetic Pd(I) or Pt(I) complexes via a comproportionation reaction $\text{M}(0) + \text{M}(\text{II}) \rightarrow 2 \text{M}(\text{I})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). The electrochemistry of the platinum complexes was investigated in order to observe such paramagnetic species.