

Interaction nickel-triflate dans un “pinqueur” à extrémité phosphine cationique : “pentacoordination” ou simple liaison ionique ?

Christine Lepetit, Boris Vabre, Davit Zargarian, Yves Canac, Remi Chauvin

Une série de complexes pinces de nickel, à extrémités périphériques pauvres en électrons, a été préparée et testée en catalyse d'hydroamination de nitriles en amidines [1].

Dans la structure expérimentale du pinqueur le plus actif, la proximité du centre métallique et de l'anion triflate ainsi que la géométrie pyramidale à base carrée, suggèrent une “pentacoordination” du centre Ni(II), coordination peu présente dans la bibliographie, et *a priori* improbable d'après l'analyse orbitale de fragments.

L'étude théorique montre que cette interaction est observée uniquement avec les ligands pinces à extrémité phosphine α -cationique. L'analyse par décomposition de l'énergie (EDA) indique que cette interaction est principalement de nature électrostatique. L'analyse topologique de la fonction de localisation électronique (ELF) montre qu'il s'agit d'une liaison ionique. L'éclatement de la couche de valence du nickel suggère l'existence d'un faible caractère covalent à cette liaison. Comme proposé pour des systèmes biochimiques [2], le volume et la population du bassin ELF de sous-valence V(Ni), devrait permettre de “quantifier” ce caractère covalent en fonction de la nature du co-ligand et du contre-ion.

La double interaction de l'anion triflate avec le centre métallique cationique et avec le cycle imidazolium de l'amidinophosphine, suggère que ce dernier pourrait avoir un effet directeur permettant de contrôler la sélectivité des réactions catalytiques mettant en jeu des substrats anioniques.

Références :

- [1] B. Vabre, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, D. Zargarian *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10446.
[2] B. de Courcy, J.-P. Dognon, C. Clavaguera, N. Gresh, J.-P. Piquemal *Int. J. Quant. Chem.*, **2011**, *111*, 1213.

