THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

Spécialité Chimie

Par

Alexandre Massard

Ligands hybrides : synthèse et chimie de coordination

Soutenue le 24 novembre 2011 devant la commission d'examen :

Pierre Braunstein	Directeur de recherche CNRS à l'Université de Strasbourg	Rapporteur
Damien Prim	Professeur à l'UVSQ de Versailles	Rapporteur
Audrey Auffrant	Chargé de recherche CNRS-École Polytechnique-Palaiseau	Examinateur
Albert Demonceau	Professeur à l'ULG-Liège (Belgique)	Examinateur
Jean-Michel Barbe	Directeur de recherche CNRS-ICMUB-Dijon	Président du jury
Michel Picquet	Maître de conférences à l'ICMUB-Dijon	Co-directeur de thèse
Pierre Le Gendre	Professeur à l'ICMUB-Dijon	Directeur de thèse

Généralités

La numérotation des molécules est indépendante d'un chapitre à l'autre. La notation des références bibliographiques est continue tout comme la numérotation des schémas, figures et tableaux.

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère de gaz inerte (azote ou argon) en utilisant la technique du tube de Schlenk.

Les solvants employés ont été séchés et désoxygénés à l'aide du complexe sodium/benzophénone (THF, toluène, pentane, éther diéthylique) ou sur P_2O_5 (dichlorométhane). Ils ont ensuite été distillés sous atmosphère inerte juste avant leur utilisation et transférés à l'aide de seringue purgées.

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées à l'aide d'un gel de silice Acros Organics, (60 Å, 0,035-0,070 mm).

Les chromatogrammes ont été enregistrés sur un appareil GC / MS FINNIGAN (Trace DSC, Trace GC Ultra) ; colonne Thermo TR 5MS, capillaire 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm film. La méthode utilisée pour la GC est :

Température initiale : 60 °C maintenue 5 min

Gradient de 5 °C.min^{-1} jusqu'à 110 °C

Pallier à 110 °C pendant 10 min

Gradient de 10 °C.min^{-1} jusqu'à 250 °C

Température finale : 250 °C maintenue 20 min

Débit de 1,2 mL.min^{-1}

Les spectres RMN ^{1}H, ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance 300 MHz, Avance II 500 MHz et Avance II 600 MHz. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et les constantes de couplage en hertz. Pour la multiplicité des signaux, les abréviations suivantes ont été employées :

s : singulet
bs : signal large
m : multiplet
q : quadruplet

d : doublet
quint : quintuplet
hept : heptuplet
t : triplet

Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un analyseur carbone-hydrogène-azote Thermo Electron.

Les analyses en spectrométrie de masse, méthode d'ionisation par électrospray ont été effectuées sur un spectromètre MicroTOF-Q de Bruker Daltonics.

Les mesures et résolutions de structure ont été effectuées sur un diffractomètre RX Nonnius Kappa CCD de Bruker.

Liste des abréviations utilisées

Acac : acétylacétone
ACN ou MeCN : acétonitrile
Ar : aryl
BDD : bicyclododécadiène
BOD : bicyclooctadiène
Bn : benzyl
BND : bicyclononadiène
BSA : N,O-bis(triméthylsilyle)acétamide
Bu : butyl
COD : 1,5-cyclooctadiène
COE : cyclooctène
Cp : cyclopentadiényl
Cp* : pentamethylcyclopentadiényl
Cy : cyclohexyl
Cym : cymène
DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DCM : dichlorométhane
DEAD : diethyl azodicarboxylate
D*i*PP : di-*iso*-propylpényl
DMF : diméthylformamide
DMSO : diméthylsulfoxyde
DPPE : diphénylphosphinoéthane
DPPF : diphénylphosphinoferrocène
DPP*i*P: diphénylphosphine-*iso*-propane
DPPM : diphénylphosphinométhane
ee : excès énantiomérique
équiv. : équivalent
ESI : ionisation par électronébuliseur
Et : éthyl
Fc : ferrocényl
GC : chromatographie en phase gazeuse
HOMO : orbitale moléculaire occupée la plus haute
LDA : lithium diisopropylamide
LUMO : orbitale moléculaire vacante la plus basse
Me : méthyl
Mes : mésityl
MWI : irradiation par micro-ondes
MS : spectrométrie de masse
Ms : mésyl
NBD : norbornadiène
NHC : carbène N-hétérocyclique
*n*Bu : *n*-butyl
o-tol : *ortho*-tolyl
Ph : phényl
ppm : partie par million
Rdt : rendement
Rf : rapport frontal
RMN : résonance magnétique nucléaire
t. a. : température ambiante
*t*Bu : *tert*-butyl
TEA : triéthylamine
Tf : triflate
THF : tétrahydrofurane
TMS : triméthylsilyl
Ts : tosyl

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le professeur Pierre Le Gendre de m'avoir accueilli dans son équipe et de la confiance qu'il a montré à mon égard. Bien des fois nos discussions passionnées tardive ont entrainé des réprimandes de nos conjoints respectifs.

Je tiens également à remercier le docteur Michel Picquet pour la patience qu'il a pu avoir lors de mes questions incéssantes. Il a toujours été présent quand j'en avais besoin.

Je ne peux oublier le professeur Claude Moïse qui a souvent participer à ma bonne humeur en lançant une blague d'un goût douteux dès son arrivée (vers 11 heures). Un grand merci à toutes les personnes du laboratoire qui ont participés de près ou de loin à ce travail : docteur Virginie Comte, docteur Ewen Bodio, Semra Tasan, Margot Wenzel, Benoit Bertrand et Cédric Balan. Durant ma thèse j'ai eu la chance d'encadrer des étudiants qui ont su répondre à mes attentes : Vincent Rampazzi, Marie-Laure Louillat, Frédéric Pelletier. En espérant que ça ira bien pour vous trois.

Je ne peux oublier les laboratoires voisins dont j'ai eu besoin à de nombreuses reprises. Un grand merci aux équipes du professeur Sylvain Jugé et du professeur Jean-Cyrille Hierso, en particulier le docteur Jérome Bayardon pour tant de choses même si il a le défaut d'être pro-lyonnais.

Je remercie également toutes les personnes qui ont effectué les différentes analyses sur mes merveilleux produits : docteur Fanny Chaux, Marie-Josée Penouilh et ceux que j'oublie. Je tiens à remercier plus particulièrement le docteur Philippe Richard qui beaucoup travaillé par ma faute. Son apport en calcul DFT et toutes les structures RX qu'il a sorties n'ont fait que valoriser mon travail.

Enfin la partie la plus intéressante, je remercie la bande de néo-docteurs qui ont éveillé mon coté chercheur de bonne facture. Merci Hugo de ne pas changer sinon quoi je deviendrai tolérant. Merci à Stephanie et à Roxi d'être aussi succeptibles, il parait que c'est normal. Vous avez repoussé les limites de ma patience et c'est déjà pas mal. Merci à Arnaud, car que serait Jonathan sans son David… Et puis c'est vrai que tu m'as été utile quelques fois.

A ma femme Audrey qui restera à jamais ma plus grande découverte…

Sommaire

Introduction generale 13

Chapitre I :

Ligands hybrides, cp-imidazole et cp-phosphine 15

Introduction 17

Rappels bibliographiques 20

I. Complexes porteurs d'un ligand cyclopentadiényle et d'un ligand carbène N-hétérocyclique 20
II. Ferrocène et NHC 22
III. Ligand hybride cyclopentadiényle - carbène N-hétérocyclique 26

Résultats et discussion 31

I. Synthèse d'un Cp-imidazole à partir de chloroacétone 31
II. Synthèse d'un Cp-imidazole selon la voie décrite par I. Piotrowski 33
III. Synthèse d'un Cp-imidazole *via* la formation d'un spirane 36
IV. Synthèse de ligands hybrides Cp-phosphine 39
Synthèse d'un spirane porteur d'une phosphine 40
Synthèse d'un ligand Cp-phosphine 41
V. Conclusion 45

Partie expérimentale 47

Chapitre II :

Ligands hybrides, coordination à la carte et catalyse 65

Introduction 67

Rappels bibliographiques 68

I. Quelques exemples de complexes organométalliques porteurs de ligands phosphino-alcènes 69
II. Utilisations de complexes porteurs de ligands phosphino-alcène 76
III. Dienes chiraux et ligands phosphine-oléfine chiraux..... 80

Résultats et discussion.....94

I. Synthèse du ligand 94
II. Coordination à la carte 97
Coordination κ^1 97
Coordination κ^1-η^2 105
Coordination κ^1-η^4 113
III. Catalyse 117
Avec le palladium 118
Avec le cuivre 120
Avec le rhodium 125
IV. Ligand phosphino-alcène chiral 129
Synthèse du ligand 129
Coordination au platine(II) et au palladium(II) 131
Coordination au cuivre(I) 132
Coordination à du rhodium(I) 134
Catalyse 138
V. Conclusion..... 140

Partie expérimentale 143

Annexe 183

Chapitre III :

Ligands bisaminophosphoniums et bisiminophosphoranes..... 199

Introduction 201

Rappels bibliographiques 202

I. Synthèse des iminophosphoranes..... 203
Méthode de Staudinger 203
Méthode de Kirsanov 204

Réaction d'aza-Mitsunobu *205*
II. Iminatophosphoranes *vs* iminophosphoranes 205
III. Bis(phosphimino)méthanes 207
Généralités sur les modes de coordination des bis(phosphimino)méthanes *208*
Bis(phophimino)méthanes les plus utilisés *209*
Complexes de métaux alcalins : lithium, sodium et potassium *211*
Complexes de métaux alcalino-terreux *213*
Complexes des terres rares et autres actinides *215*
Complexes de titane, zirconium et hafnium *218*
Complexes de vanadium *220*
Complexes de chrome, molybdène et tungstène *221*
Complexe de manganèse, fer, ruthénium, cobalt, rhodium et iridium *223*
Complexes de nickel, palladium et platine *229*
Complexes de cuivre, argent et or *235*

Résultats et discussion 236

I. Synthèse des bisaminophosphoniums 236
II. Étapes de déprotonation des bisaminophosphoniums issus de la DPPM 239
III. Chimie de coordination des bisaminophosphoniums avec le titane 242
Ligand sous sa forme neutre *242*
Ligand sous sa forme dicationique *245*
Ligand sous sa forme monoanionique *248*
Ligand à partir de la DPPE *252*
Oxydes et sulfures de diphosphines *254*
IV. Phosphasalen 258
Synthèse du bisaminophosphonium *259*
Chimie de coordination du bisaminophosphonium *260*
Chimie de coordination du phosphasalen *261*
V. Conclusion 264

Partie expérimentale 267

Conclusion generale et perspectives 295

Introduction générale

Ce manuscrit, constitué de trois parties indépendantes, rapporte la synthèse de ligands hybrides et l'étude de leur chimie de coordination.

La première partie traite de la synthèse de ligands constitués d'une partie cyclopentadiényle et d'une partie soit imidazolium, carbène N-hétérocyclique ou phosphine. Plusieurs voies de synthèse ont été développées à partir de la chloroacétone avec formation d'intermédiaires importants dans la chimie des imidazoles. L'une d'elles a été appliquée aux phosphines pour former un ligand Cp-phosphine.

Dans la seconde partie, la synthèse d'un ligand phosphino-diène par une réaction d'hydrophosphination développée au sein de notre groupe est rapportée. Ce ligand hybride a la capacité d'être coordiné de différentes manières suivant le métal utilisé et les conditions de réaction. Dans certains cas, nous avons observé un échange dynamique que nous avons étudié par des calculs théoriques. Certains des complexes formés ont été testés en catalyse. Enfin, un ligand mixte chiral a été synthétisé. Ses modes de coordination ont été étudiés ainsi que son induction asymétrique lors de réactions catalytiques.

Dans une troisième partie, dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Audrey Auffrant du laboratoire « Hétéroéléments et Coordination » de l'École Polytechnique, nous présentons la synthèse de bisaminophosphoniums dérivés de la DPPM et de la DPPE. Leurs propriétés de coordination au titane ont été étudiées à différents états de protonation. Plusieurs nouveaux complexes dicationiques de titane sont rapportés ainsi que des complexes de type méthanures. La version bisiminophosphorane du salen a également été synthétisée et coordinée à du titane.

Chapitre I :

Ligands hybrides, Cp-imidazole et Cp-phosphine

Introduction

Les carbènes sont des ligands importants en chimie de coordination. Les premiers ont été décrits par le groupe de Chugaev au début du XX^{e} siècle même s'ils n'étaient pas reconnus comme tels. Ils sont formés par l'addition d'isocyanures sur une hydrazine en présence d'un métal du groupe 10 servant de « template ». [1,2]

Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) sont une sous-classe de diaminocarbènes dans laquelle les deux azotes, en position α et α' du carbone carbénique, sont pontés par une chaîne généralement carbonée (Figure 1). Dans le cas des dérivés de l'imidazole, les imidazol-2-ylidènes, cette chaîne est constituée des carbones C4 et C5 liés par une double liaison, le carbone en position C2 étant le carbone carbénique.

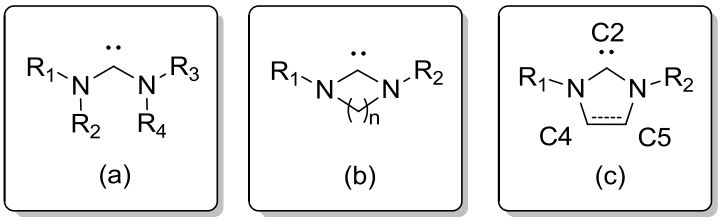


Figure 1 : Représentations générales des diaminocarbènes (a) et carbènes N-hétérocycliques (b). Numérotation des carbones dans les imidazol-2-ylidènes (c)

Les premiers carbènes de type imidazol-2-ylidène ont été synthétisés à la fin des années 60 sans pour autant être isolés sous leur forme libre. En 1970, H.–W. Wanzlick piège l'un d'eux par formation d'un complexe de mercure et par réaction d'un carbène avec un isocyanate.[3]

En 1991, A. J. Arduengo isole, pour la première fois, un carbène stable sous sa forme libre (**I-1**, Schéma 1).[4] Par déprotonation d'un chlorure d'imidazolium, il a pu isoler et même cristalliser ce carbène.

[1] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776.
[2] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 37-42.
[3] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176-179.

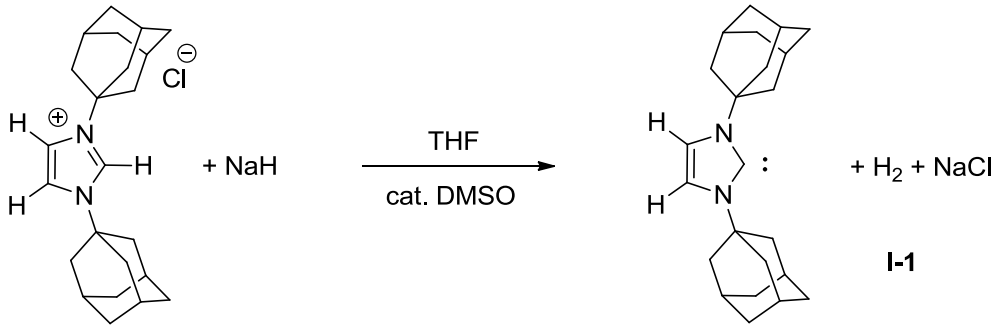


Schéma 1

Ses travaux ont conduit à une recrudescence d'intérêt pour les carbènes N-hétérocycliques. À ce jour, un très grand nombre de précurseurs de NHCs a été développé et il est possible de trouver plusieurs structures de carbènes libres.[5,6,7,8,9]

De plus, la chimie de coordination de ces ligands a également été très étudiée, permettant de bien appréhender leurs propriétés. De nombreuses revues regroupent les principaux travaux qui ont été effectués sur ce sujet au cours des vingt-cinq dernières années.[10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26]

---

[4] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
[5] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
[6] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
[7] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
[8] A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, R. P. Tooze, *Chem. Commun.* **2002**, 482-483.
[9] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 3016-3018.
[10] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
[11] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246.
[12] K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671-681.
[13] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
[14] V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-636.
[15] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1815-1828.
[16] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841-859.
[17] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610-641.
[18] A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884-895.
[19] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596-609.
[20] V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765-794.
[21] W. J. Sommer, M. Weck, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 860-873.
[22] E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726-764.
[23] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
[24] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
[25] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
[26] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. p. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705-2733.

La découverte du ferrocène[27] dans les années 1950 a quant à elle très certainement contribué au remarquable développement, en chimie organométallique, du ligand cyclopentadiényle (Cp) qui fait encore l'objet à ce jour d'un très grand nombre d'études. Ces ligands cyclopentadiényle sont liés très fortement avec les métaux de transition (dans un mode de coordination le plus souvent η^5) et leurs propriétés électroniques et stériques peuvent être facilement modulées en modifiant les substituants organiques qu'ils portent. L'accès à des systèmes chiraux a également pu être développé.[28] Dans les années 1990, il a été estimé que 80% des composés organométalliques étaient des complexes cyclopentadiényles.

Il nous est donc apparu intéressant de mettre au point la synthèse de ligands hybrides combinant un motif cyclopentadiényle et un carbène N-hétérocyclique. Ces ligands devraient conduire à des complexes organométalliques, stables et très riches en électrons, à fort potentiel en catalyse. L'accès à des ligands cyclopentadiényle-imidazolium pourrait également permettre d'accéder à une large gamme de complexes susceptibles d'être immobilisés dans les liquides ioniques. Après un rappel bibliographique sur l'état de l'art dans ce domaine, nous présenterons les différentes synthèses de ligands cyclopentadiényle-imidazol-2-ylidènes que nous avons développées et l'étude de leur chimie de coordination à partir de précurseurs du titane. La synthèse d'un nouveau complexe de titane porteur d'un ligand hybride cyclopentadiényle-phosphine sera également présentée.

[27] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
[28] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965-994.

Rappels bibliographiques

I. Complexes porteurs d'un ligand cyclopentadiényle et d'un ligand carbène N-hétérocyclique

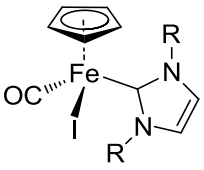
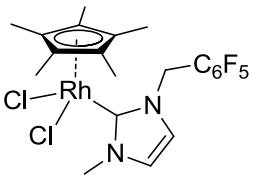
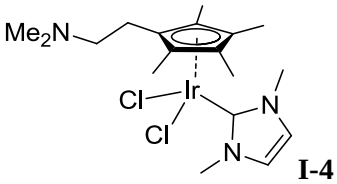
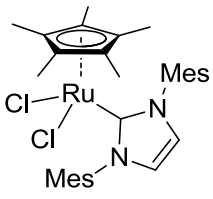
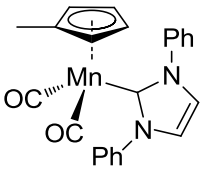
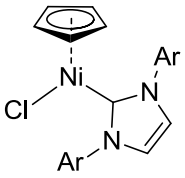
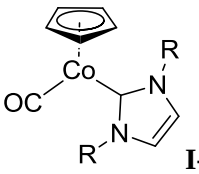
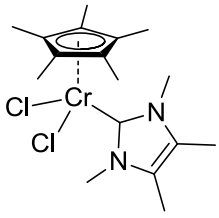
Dans la bibliographie, on retrouve beaucoup d'exemples de complexes organométalliques comprenant à la fois un ligand Cp et un ligand NHC. La plupart du temps ce sont des complexes « half-sandwich » dont quelques exemples sont répertoriés dans le tableau ci-après (Tableau 1).

Tous les complexes cités dans ce tableau ont été synthétisés de la même façon. En effet, le ligand Cp ou Cp* est introduit en premier sur le métal. Le sel d'imidazolium est ensuite déprotoné et mis en présence du précurseur portant le Cp pour former les complexes cibles.

Beaucoup de ces complexes sont actifs en catalyse homogène. On les retrouve notamment dans des réactions de Heck pour les complexes de palladium[29,30] et dans des réactions de polymérisation pour les complexes de Nickel.[31] Néanmoins, dans le cas de la polymérisation, l'activité moyenne du système catalytique est due à une élimination du carbène par rupture de la liaison Ni-C.[32]

[29] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596-1605.
[30] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169.
[31] D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, *21*, 175-181.
[32] D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4029-4040.

Tableau 1 : Quelques complexes « half-sandwich » portant des NHCs

Complexe	Référence	Complexe	Référence
 **I-2**	33	 **I-3**	34
 **I-4**	35	 **I-5**	36
 **I-6**	37	 **I-7**	38,39,40
 **I-8**	37	 **I-9**	41

[33] L. Mercs, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648-5656.
[34] S. McGrandle, G. C. Saunders, *Journal of Fluorine Chemistry* **2005**, *126*, 449-453.
[35] F. Hanasaka, K.-i. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4643-4647.
[36] A. L. Jones, G. S. McGrady, P. Sirsch, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2005**, 5994-5996.
[37] S. Aldridge, R. J. Baker, N. D. Coombs, C. Jones, R. P. Rose, A. Rossin, D. J. Willock, *Dalton Trans.* **2006**, 3313-3320.
[38] C. D. Abernethy, H. Alan, Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3-5.
[39] R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.
[40] D. A. Malyshev, N. M. Scott, N. Marion, E. D. Stevens, V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, S. P. Nolan, *Organometallics* **2006**, *25*, 4462-4470.
[41] A. Döhring, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388-402.

II. Ferrocène et NHC

B. Bildstein a décrit deux types de synthèse pour former des sels d'imidazolium substitués par des ferrocènes. En 1998, à partir de l'imidazole ou du benzimidazole, il parvint à greffer des chaînes alkyles terminées par des ferrocènes sur les deux azotes. Ces sels ont ensuite été convertis en ligands carbène dans des complexes de palladium(II), mercure(I) et tungstène(0) (Figure 2).[42]

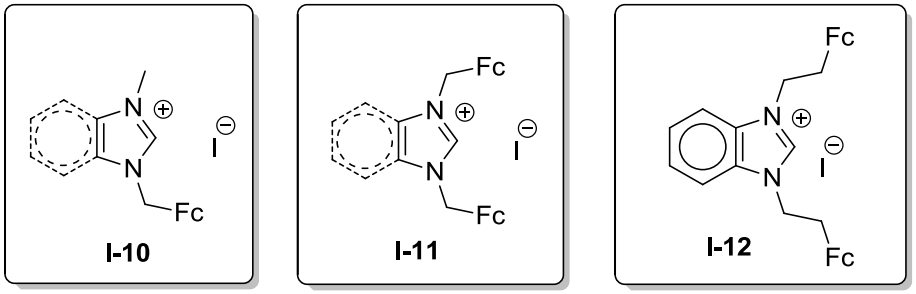


Figure 2 : Sels d'imidazolium et de benzimidazolium portant des ferrocènes

L'année suivante, ce groupe décrit des ferrocènes liés à des sels d'imidazolium sans espaceur alkyle.[43,44] Ici le noyau imidazole ou imidazolidine est construit directement sur le ferrocène selon une méthode classique de synthèse d'imidazole (Schéma 2).

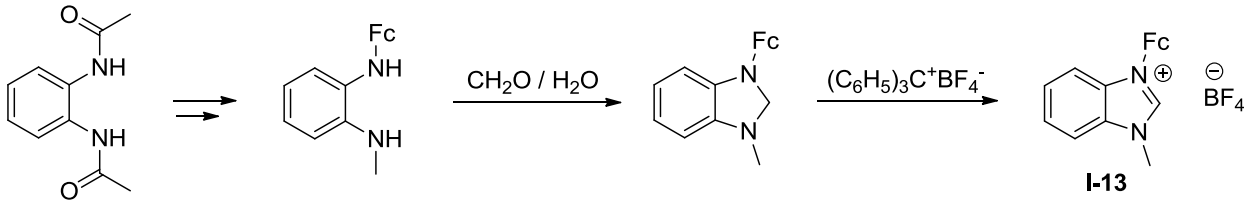


Schéma 2

[42] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 45-61.
[43] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325-4336.
[44] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 177-187.

Par ces deux méthodes, toute une famille de carbènes a pu être synthétisée et testée, en collaboration avec M. Beller, pour des réactions de télomérisation du buta-1,3-diène avec des alcools catalysées par des complexes de palladium(II).[45]

Parallèlement, le groupe de J. Howarth a décrit plusieurs voies de synthèse pour former des sels d'imidazoliums portant un ou deux groupements ferrocényle. Il propose notamment de former la noyau imidazole à partir de la ferrocénylméthylamine ou encore par substitution nucléophile de l'iodure de (ferrocénylméthyl)triméthylammonium.[46]

En 2002, A. Togni décrit un carbène N-hétérocyclique, portant deux ferrocènes pendants, en version chirale en partant d'un ferrocène possédant déjà la chiralité (**I-14**, Figure 3).[47] Par la suite, une version tridentate de ce carbène a été formée par l'introduction de phosphines sur les groupements ferrocényles.[48] Des complexes de palladium(II) et de ruthénium(II) ont été synthétisés par coordination de ce ligand.

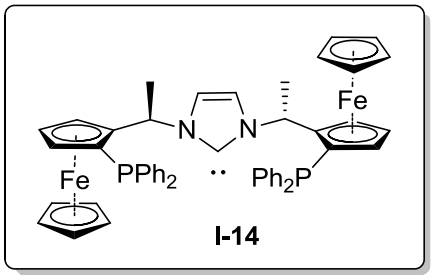


Figure 3 : Ligand PCP N-hétérocyclique carbène tridentate

Parallèlement, Y. K. Chung rapporte des ligands bidentates du même genre ainsi que les complexes de rhodium(I) et d'iridium(I) correspondants (Figure 4).[49]

[45] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Röttger, M. Malaun, B. Bildstein, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *185*, 105-112.
[46] J.-L. Thomas, J. Howarth, K. Hanlon, D. McGuirk, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 413-416.
[47] D. Broggini, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2518-2522.
[48] S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* **2004**, *23*, 2479-2487.
[49] H. Seo, H.-j. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, *22*, 618-620.

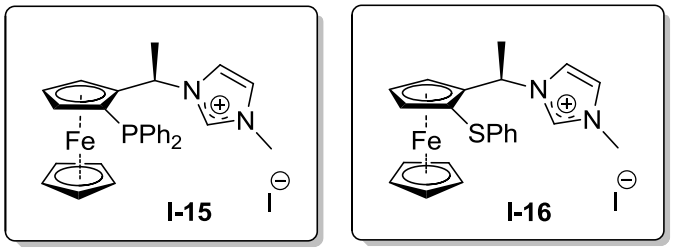


Figure 4 : Sels d'imidazoliums chiraux P- et S-fonctionnalisés

Parmi les groupes travaillant dans le domaine, on peut également citer C. Bolm,[50,51] K. S. Coleman [52] et J.-P. Cheng [53] qui ont synthétisé des ferrocènes substitués par un ou deux imidazoliums transformés ensuite en NHCs (Figure 5). Le complexe **I.17** a montré une activité intéressante pour la réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone par le diphénylsilane même si aucune induction asymétrique n'a été relevée. On peut également citer les travaux de R. Poli qui a synthétisé des ligands ferrocéniques porteurs d'une phosphine et d'un carbène NHC:[54,55] Dans un cas, la phosphine est portée par un Cp et le carbène par l'autre Cp, dans un deuxième cas, les deux fonctions sont sur le même Cp. Coordinés à du rhodium(I), ces ligands hybrides se sont révélés moyennement actifs pour des réactions d'hydrosilylation.[56]

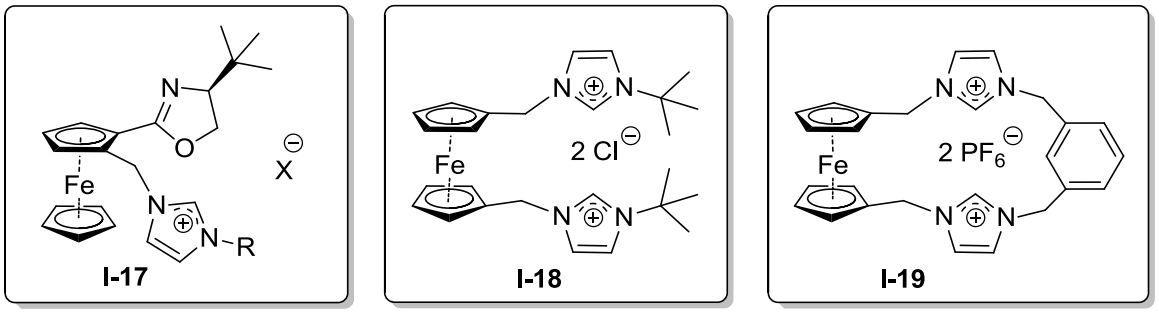


Figure 5 : Sels d'imidazoliums dérivés du ferrocène

[50] C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *Organometallics* **2002**, *21*, 707-710.
[51] Y. Yuan, G. Raabe, C. Bolm, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5747-5752.
[52] K. S. Coleman, S. Turberville, S. I. Pascu, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 653-658.
[53] H.-T. Niu, Z. Yin, D. Su, D. Niu, Y. Ao, J. He, J.-P. Cheng, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6300-6306.
[54] A. Labande, J.-C. Daran, E. Manoury, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1205-1209.
[55] N. Debono, A. Labande, E. Manoury, J.-C. Daran, R. Poli, *Organometallics* **2010**, *29*, 1879-1882.
[56] S. Gülcemal, A. Labande, J.-C. Daran, B. Çetinkaya, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1806-1815.

Enfin en 2009, F. Rominger rapporte la synthèse et l'étude de fulvènes substitués par un imidazolium en position 6, à partir d'une imidazolone.[57] Il est intéressant de remarquer que l'imidazolium est ici « camouflé » sous une forme neutre qui, une fois mise en présence de dichlorure de fer(II), conduit à un ferrocène substitué par deux imidazoliums (**I-22**, Schéma 3). Contrairement aux exemples décrits précédemment dans lesquels le ferrocène était déjà formé au moment de l'introduction de la partie imidazolium, il est ici tout à fait envisageable de coordiner le motif Cp à un autre métal. Cette équipe l'a prouvé en synthétisant un ruthénocène (**I-21**, Schéma 3).

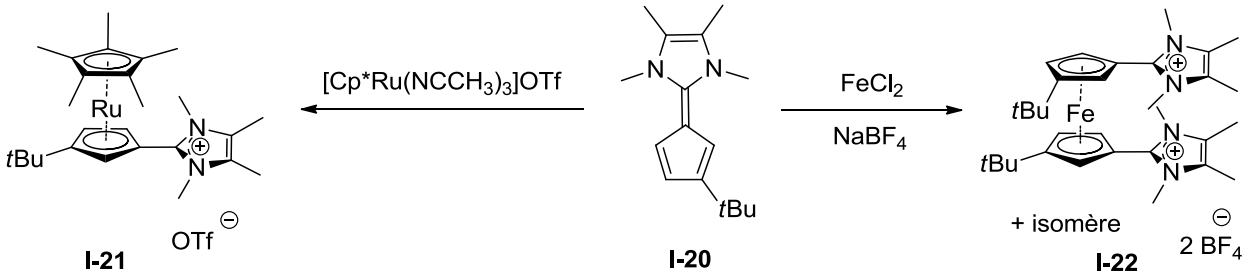
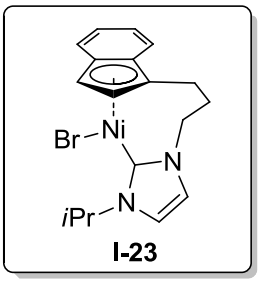


Schéma 3

[57] D. Kunz, E. Ø. Johnsen, B. Monsler, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10909-10914.

III. Ligand hybride cyclopentadiényle - carbène N-hétérocyclique

En se penchant sur un problème d'élimination du ligand carbénique observé en polymérisation de l'éthylène catalysée par des complexes NHC du nickel, Q. Shen prévoit qu'en reliant le carbène à une entité anionique comme un indényle, l'élimination pourrait être bloquée.[58] Il synthétise alors un NHC portant un groupement indényle, les deux entités coordinantes étant espacées par une chaîne propyle, et le coordine à du nickel(II) (**I-23**, Figure 6). Il teste ensuite son complexe en polymérisation du styrène. Non seulement la stabilité du système catalytique est augmentée mais l'activité du complexe est également accrue.



I-23

Figure 6 : Complexe de Ni(II) coiffé d'un ligand NHC-Cp

Parallèlement, A. A. Danopoulos rapporte la synthèse de deux complexes de coordination de métaux pauvres, tels que le titane et le vanadium, comportant un carbène lié à une unité indényle ou fluorényle.[59] Les sels d'imidazolium sont formés par substitution nucléophile à partir des dérivés bromés de l'indène et du fluorène. Le composé **I-24**, formé par la réaction de deux équivalents de KHMDS et d'un équivalent du sel d'imidazolium, réagit avec $VCl_3(THF)_3$ pour former un complexe de vanadium(III) chélaté à la fois par le carbène et par l'indényle (**I-27**, Schéma 4). Par transmétallation de **I-24** avec du dichlorure de bis(diméthylamino)titane, un complexe de titane(III) est obtenu (**I-26**, Schéma 4). Par la suite, le concept a été étendu à l'yttrium et au zirconium[60] (**I-25a-b**, Schéma 4), ainsi qu'au rhodium et à l'iridium.[61]

[58] H.-M. Sun, D.-M. Hu, Y.-S. Wang, Q. Shen, Y. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 903-907.
[59] S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2006**, *25*, 1337-1340.
[60] S. P. Downing, S. C. Guadaño, D. Pugh, A. A. Danopoulos, R. M. Bellabarba, M. Hanton, D. Smith, R. P. Tooze, *Organometallics* **2007**, *26*, 3762-3770.
[61] S. P. Downing, P. J. Pogorzelec, A. A. Danopoulos, D. J. Cole-Hamilton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1816-1824.

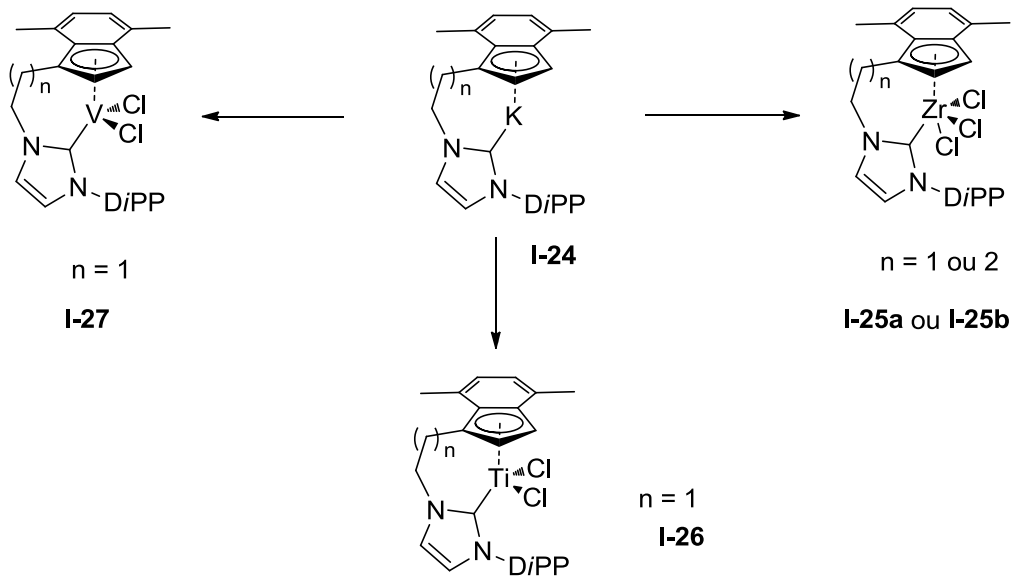


Schéma 4

En 2007, D. Cui décrit le premier complexe de lanthanide portant un carbène fonctionnalisé par un groupement indényle en utilisant le lutétium.[62] La version ruthénium sera décrite plus tard, en 2009, par le groupe de B. Wang.[63]

Durant son doctorat, I. Piotrowski a synthétisé et rapporté toute une famille de complexes comprenant un ligand $Cp(CH_2)_2NHC$ (**I-28**, Figure 7).[64] Lors de la synthèse de certains de ces complexes, il a observé la formation d'espèces bimétalliques dans lesquelles le Cp est sur un métal et le carbène sur un autre métal. Il a également synthétisé de tels complexes en coordinant sélectivement le Cp ou le NHC au métal souhaité.

[62] B. Wang, D. Wang, D. Cui, W. Gao, T. Tang, X. Chen, X. Jing, *Organometallics* **2007**, *26*, 3167-3172.
[63] C. Zhang, F. Luo, B. Cheng, B. Li, H. Song, S. Xu, B. Wang, *Dalton Trans.* **2009**, 7230-7235.
[64] J. Müller, L. von Chrzanowski, I. Piotrowski, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 467-474. I. Piotrowski, *PhD from « der Technische* ***Universität*** *Berlin »*, **2007**.

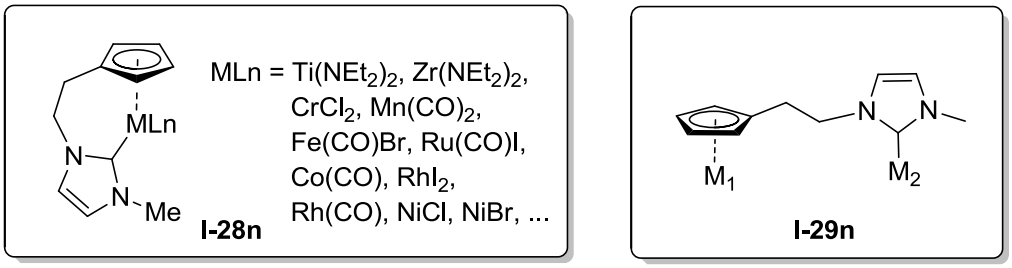


Figure 7 : Complexes comportant le ligand $Cp(CH_2)_2NHC$

En 2005, A. J. Arduengo a rapporté la synthèse d'un complexe hétérobimétallique ruthénium-palladium avec un ligand Cp-NHC rigide.[65] En effet, le cyclopentadiényle et l'imidazol-2-ylidène ont la liaison C4-C5 du carbène en commun. La partie cyclopentadiényle est coordinée dans un premier temps au ruthénium en conservant l'imidazolium libre. Le ruthénocène formé (**I-30**) est alors mis en présence de $Pd(PPh_3)_4$ pour former le complexe dinucléaire carbénique de palladium (**I-31**, Schéma 5).

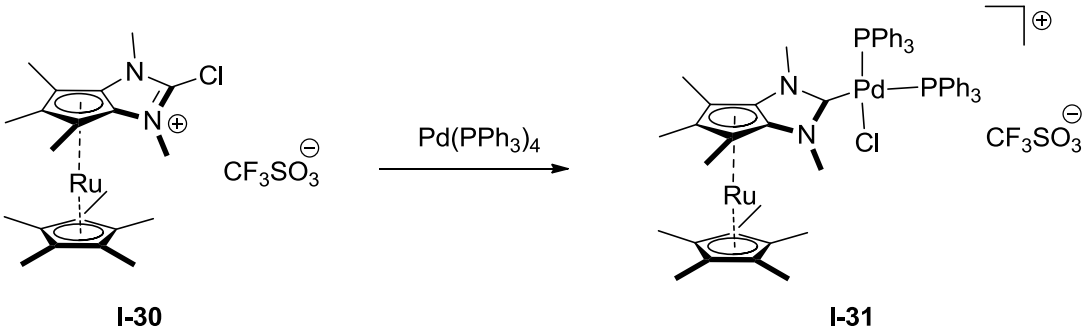


Schéma 5

[65] A. J. Arduengo, D. Tapu, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16400-16401.

En 2008 et 2010, B. Royo a rapporté une série de complexes coordinés à des ligands de type Cp-NHC avec différents substituants sur le Cp et sur le carbène, ainsi que différents espaceurs. On retrouve également divers métaux comme l'iridium, [66] le rhodium, [67] le ruthénium,[68] le fer[69] et le molybdène (Figure 8).[70] Ces complexes présentent des propriétés catalytiques intéressantes pour diverses réactions comme l'hydrogénation par transfert,[66,69] l'amination d'alcools avec des amines primaires,[66,67] l'alkylation-β d'alcools secondaires,[66,67] l'époxydation d'oléfines,[70] l'isomérisation d'alcools allyliques,[68] mais aussi l'hydrosilylation de groupements carbonyles.[69]

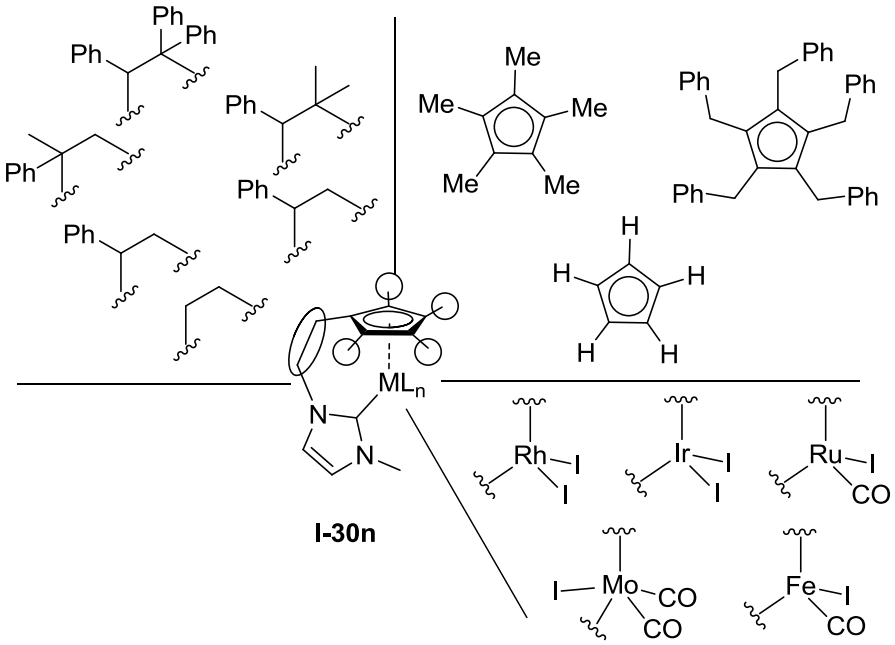


Figure 8 : Diversité des complexes de B. Royo

[66] A. Pontes da Costa, M. Viciano, M. Sanaú, S. Merino, J. Tejeda, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2008**, *27*, 1305-1309.
[67] A. P. da Costa, M. Sanau, E. Peris, B. Royo, *Dalton Trans.* **2009**, 6960-6966.
[68] A. P. da Costa, J. A. Mata, B. Royo, E. Peris, *Organometallics* **2010**, *29*, 1832-1838.
[69] V. V. K. M. Kandepi, J. o. M. S. Cardoso, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2777-2782.
[70] V. V. K. M. Kandepi, A. P. da Costa, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4544-4549.

Enfin, le groupe de B. Royo a également décrit très récemment la synthèse d'un sel d'imidazolium chiral en partant d'un imidazole dérivé du (L)-valinol [71] qui a conduit à l'obtention du premier complexe d'iridium portant un ligand Cp-NHC énantiomériquement pur (**I-32**, Schéma 6).[72] Le sel d'imidazolium avec un groupement indényle a été synthétisé selon le même procédé. Cependant son mode de coordination est différent puisque seul le carbène se coordine, l'indényle restant libre.

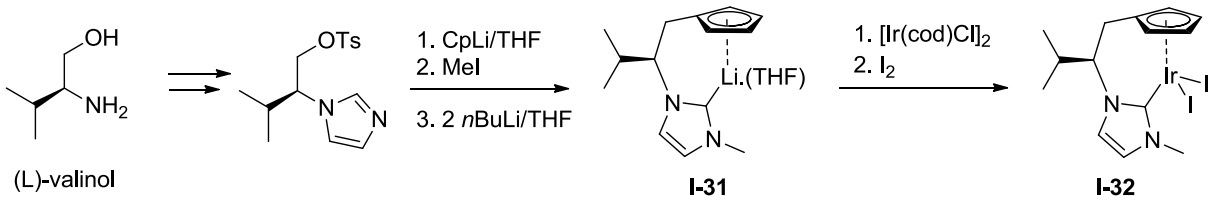


Schéma 6

[71] U. Nagel, C. Diez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1248-1255.
[72] A. P. da Costa, R. Lopes, J. o. M. S. Cardoso, J. A. Mata, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2011**, doi: 10.1021/om200523h.

Résultats et discussion

Lorsque nous avons entrepris nos travaux, en 2008, il n'existait dans la littérature que le travail d'I. Piotrowski qui décrivait des ligands portant un espaceur éthano entre un Cp et le fragmant dérivé de l'imidazole. Le but de ce travail était donc de proposer de nouvelles voies de synthèse de ligands hybrides Cp-NHC en jouant notamment sur la nature de l'espaceur, puis d'étudier la chimie de coordination de ces nouveaux ligands. Des complexes chélates Cp-NHC titane mais également des complexes hétérobimétalliques avec le ligand Cp-NHC en pont étaient plus particulièrement visés. L'accès à des complexes titanocène-imidazolium solubles dans les liquides ioniques nous semblait également intéressant.

I. Synthèse d'un Cp-imidazole à partir de chloroacétone

Dans un premier temps, nous avons étudié la synthèse d'un cyclopentadiène fonctionnalisé par un noyau imidazole à partir de la chloroacétone. Cette dernière est a priori le substrat idéal. En effet, la présence du chlore doit permettre d'introduire l'imidazole facilement, la fonction carbonyle pouvant quant à elle conduire à un fulvène. De plus, la réduction de la fonction carbonyle en alcool fournit l'accès à toute la chimie des alcools.

La réaction entre l'imidazole et la chloroacétone dans l'acétonitrile en présence de triéthylamine pendant 24 heures conduit à la formation d'un imidazole substitué, la 1-(1*H*-imidazol-1-yl)propan-2-one avec un rendement isolé de 60% (Schéma 7).

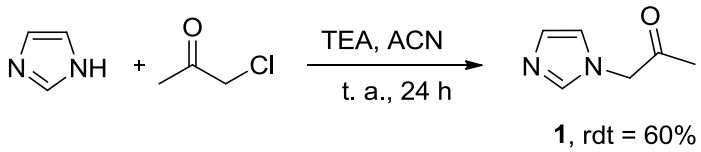


Schéma 7

À partir de cette cétone, plusieurs choix s'offraient à nous. Nous pouvions la réduire quantitativement en alcool ou encore alkyler l'imidazole avec de l'iodure de méthyle pour former un sel d'imidazolium. La présence de la fonction cétone laissait également envisager la formation d'un fulvène. Ainsi, les deux premières réactions ont été réalisées avec succès alors que la formation du fulvène n'a pu être réalisée. La quaternisation de l'alcool **3** par l'iodure de méthyle a également été réalisée (Schéma 8).

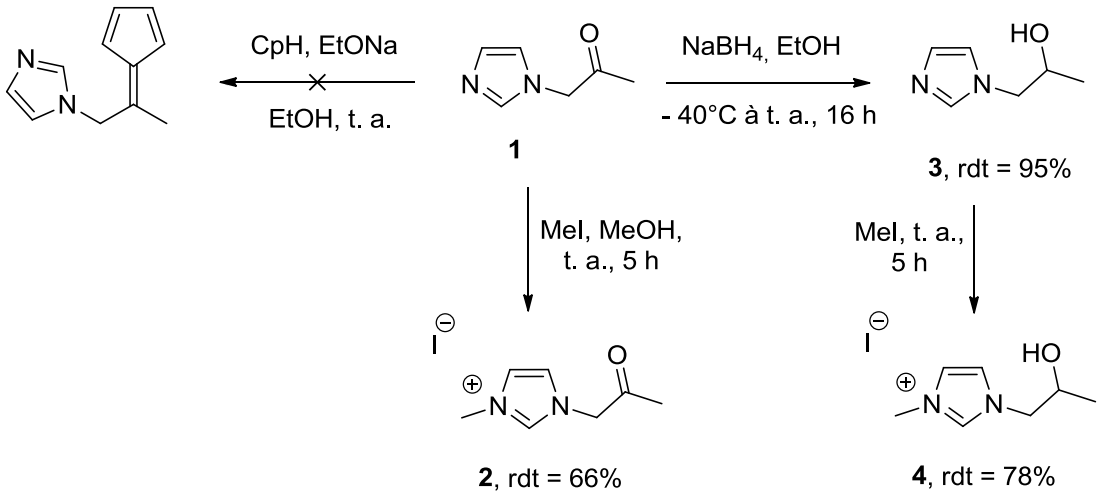


Schéma 8

La réaction entre l'alcool **3** et le chlorure de tosyle ou de mésyle permet d'obtenir les tosylates et mésylates correspondants avec de très bons rendements. La réaction de ceux-ci avec les sels de sodium ou de lithium de l'anion cyclopentadiényle (CpNa ou CpLi) dans le THF conduit à la formation du produit désiré mais le rendement isolé ne dépasse jamais 20% (Schéma 9). En effet, la réaction conduit à un mélange de produits difficilement séparables.

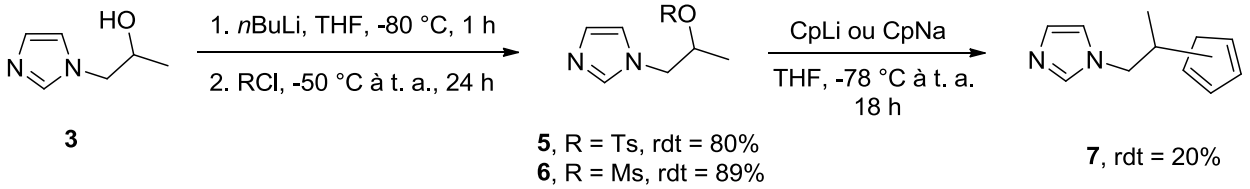
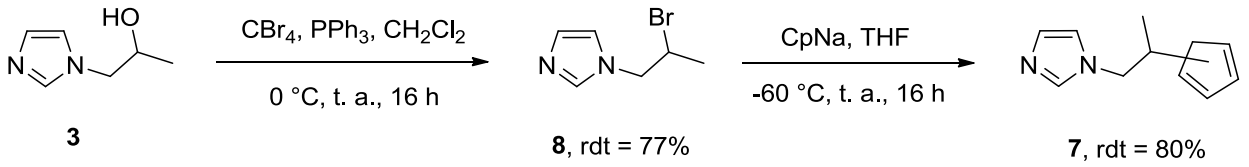


Schéma 9

Afin de contourner ce problème, nous avons synthétisé l'équivalent bromé du tosylate, espérant ainsi obtenir une meilleure activité vis-à-vis du CpNa. Il faut souligner que ce choix a également été fait pour des raisons pratiques, les dérivés tosylé et mésylé étant des huiles très visqueuses et donc difficiles à manipuler. Cette stratégie s'est avérée efficace puisque le dérivé **8** réagit avec le CpNa pour former le produit désiré avec un rendement de 80% (Schéma 10). Le produit, composé de trois isomères qui diffèrent par la position des doubles liaisons du noyau cyclopentadiényle par rapport à celle de la chaîne alkyle.



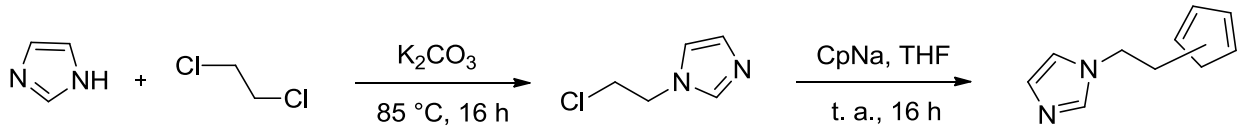
3 **8**, rdt = 77% **7**, rdt = 80%

Schéma 10

L'étape suivante de ce projet consistait à déprotoner le cyclopentadiène et à l'additionner sur le précurseur $CpTiCl_3$ pour former le titanocène correspondant, substitué par un imidazole. Malheureusement, nous n'avons pu obtenir un lithien suffisamment propre en partie à cause du caractère très visqueux de **7** nous permettant de poursuivre dans cette voie.

II. Synthèse d'un Cp-imidazole selon la voie décrite par I. Piotrowski

Dans un second temps, nous nous sommes donc orientés vers la synthèse plus classique décrite par I. Piotrowski.[64] En partant du 1,2-dichloroéthane, il est possible d'introduire une chaîne de type halogénoalkyle sur l'imidazole avec un rendement modeste. La réaction entre le CpNa et ce dérivé chloré conduit ensuite à la formation du produit désiré **9** (Schéma 11).[64]



36% **9**, 48%

Schéma 11

Cette dernière voie de synthèse a également été appliquée au 1,4-dibromobutane afin d'introduire un espaceur plus long entre les deux fragments potentiellement coordinants. Malheureusement, dans ce cas, le rendement obtenu est très faible (11%). De plus, la réaction entre ce composé et l'imidazolate de sodium conduit bien au produit désiré mais, là encore, le rendement (13%) est insuffisant pour envisager l'exploitation de cette voie de synthèse. Il a donc été nécessaire de développer une autre stratégie. Ainsi, nous avons pu montrer qu'en introduisant en premier l'imidazole puis le Cp sur la chaîne butyle, le produit est obtenu avec un rendement bien meilleur (Schéma 12).

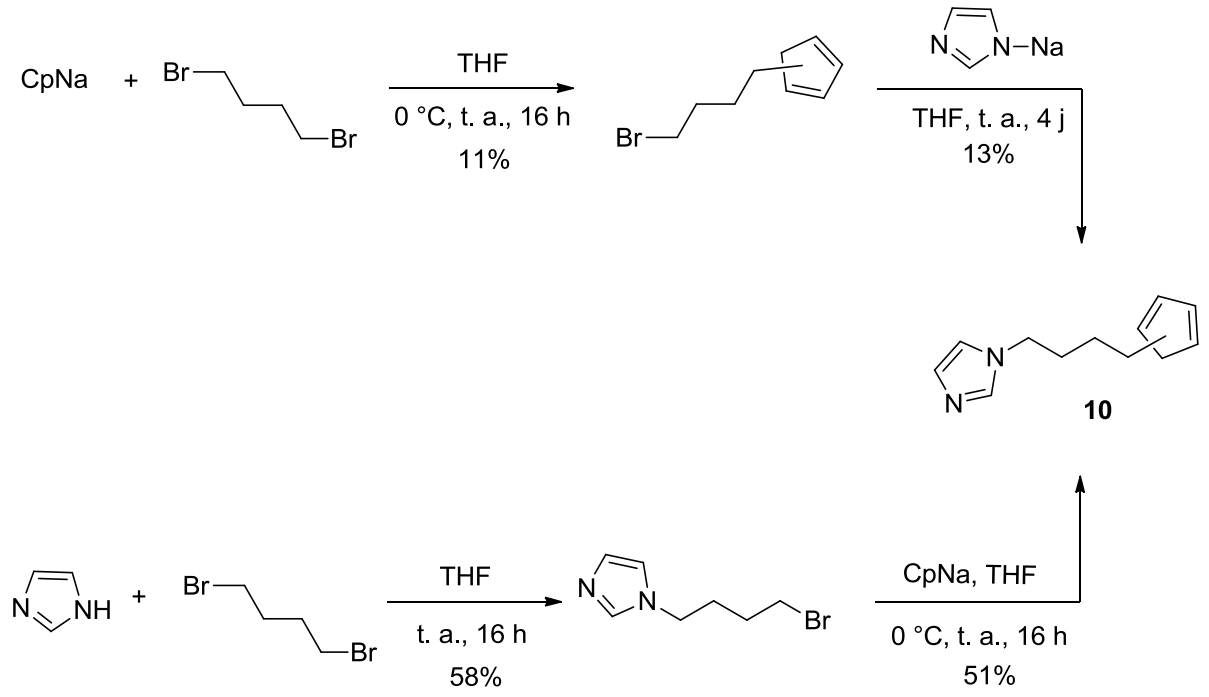
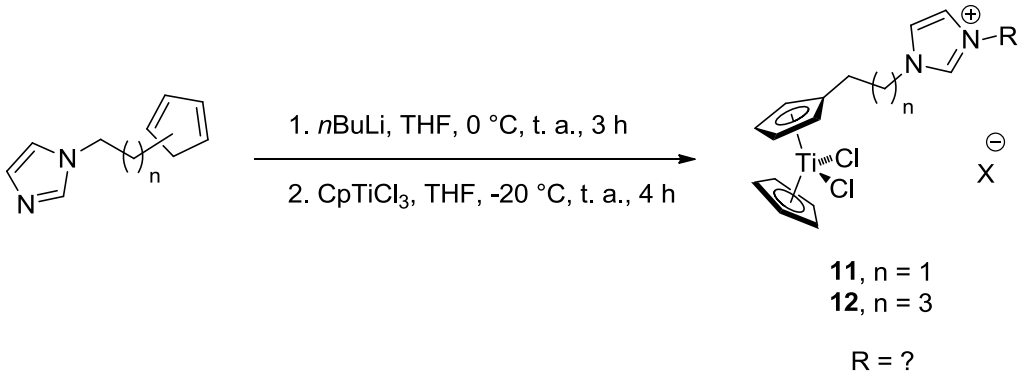


Schéma 12

La réaction entre le précurseur $CpTiCl_3$ et les dérivés lithiés des Cp-imidazoles **9** et **10** dans des conditions classiques conduit à la formation de deux complexes de titane(IV) **11** et **12** (Schéma 13). Les spectres RMN du proton de ces deux complexes indiquent la présence des ligands sur le titane. Cependant, dans les deux cas, nous avons observé un signal résonnant à $\delta = 8$ ppm caractéristique d'un proton en position 2 (N-C*H*-N) d'un sel d'imidazolium et non d'un imidazole. Il apparaît donc que le deuxième azote de l'imidazole a été quaternisé durant la

réaction. De plus, les complexes se montrent solubles dans l'eau mais dans aucun solvant organique classique, ce qui semble indiquer la présence d'une structure polaire, voire ionique.



11, n = 1
12, n = 3

R = ?

Schéma 13

Plusieurs expériences ont été menées afin de déterminer la structure précise de ces complexes **11** et **12** :

- Lorsque l'un des complexes est mis en présence d'iodure de méthyle, aucune réaction ne se produit, ce qui indique deux azotes de l'imidazole déjà quaternisés.
- L'addition d'oxyde d'argent conduit à la destruction du titanocène et ne permet donc pas de transformer l'hypothétique noyau imidazolium en carbène N-hétérocyclique.
- L'utilisation d'une base, comme le KHMDS, également dans le but de former le carbène libre, conduit à la formation d'un mélange de produits que nous n'avons pas été en mesure d'identifier.

Deux expériences tests, visant à déterminer s'il pouvait exister une interaction entre le noyau imidazole et le titane, ont également été réalisées. Ainsi, si le *N*-butylimidazole ne réagit pas avec le dichlorure de titanocène, il réagit par contre vivement avec $CpTiCl_3$ pour former un mélange de produits dont la nature n'a pu être identifiée. Lors de la synthèse de **11** et **12**, il semblerait donc que seule une partie du complexe $CpTiCl_3$ réagisse avec l'anion cyclopentadiényle tandis que l'autre partie se dégrade en réagissant avec le fragment imidazole. Cette dégradation du $CpTiCl_3$ pourrait entraîner la formation *in situ* d'acide chlorhydrique et ainsi la protonation du titanocène-imidazole en imidazolium. Bien que cette spéculation n'ai pu être confirmée par l'observation d'un proton sur l'azote de l'imidazole en RMN, le complexe

titane oxo imidazolium représenté ci-dessous a pu être détecté par spectroscopie de masse ESI haute résolution (**13**, Figure 9).

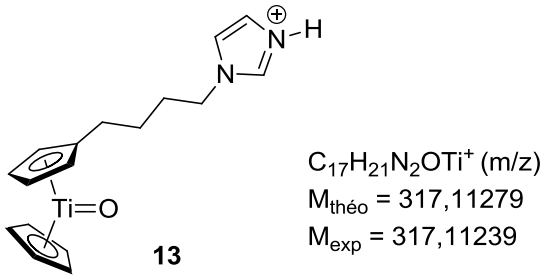


Figure 9 : Titanocène observé en masse exacte

III. Synthèse d'un Cp-imidazole *via* la formation d'un spirane

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la synthèse d'un fulvène à partir de la 1-(1*H*-imidazol-1-yl)propan-2-one n'a pas été possible. Nous avons alors envisagé de synthétiser le fulvène directement à partir de la chloroacétone puis d'y greffer l'imidazole. Un chlorofulvène a donc été obtenu par addition de cyclopentadiène sur la chloroacétone en présence de pyrrolidine. Toutefois, l'addition du sel de lithium de l'anion imidazolate sur ce chlorofulvène ne nous a pas conduit au fulvène-imidazole attendu mais à la formation d'une nouvelle molécule **14**, tout à fait inédite et originale, comprenant le squelette d'un spirane (Schéma 14).

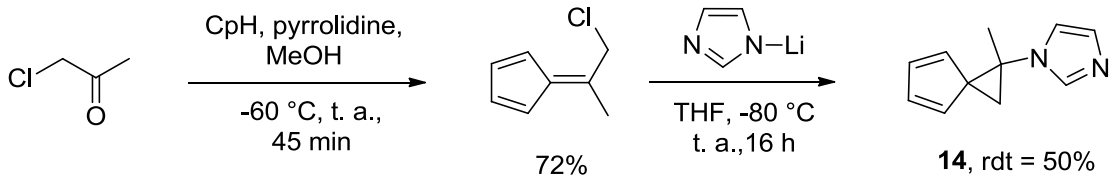


Schéma 14

Le spirane a pu être isolé et caractérisé par RMN du proton, le spectre étant présenté ci-dessous. Les signaux des hydrogènes du cyclopentadiène disubstitué en géminé sont tous différents du fait d'une chiralité planaire et sont facilement repérables sur le spectre (signaux **c**, Figure 11).

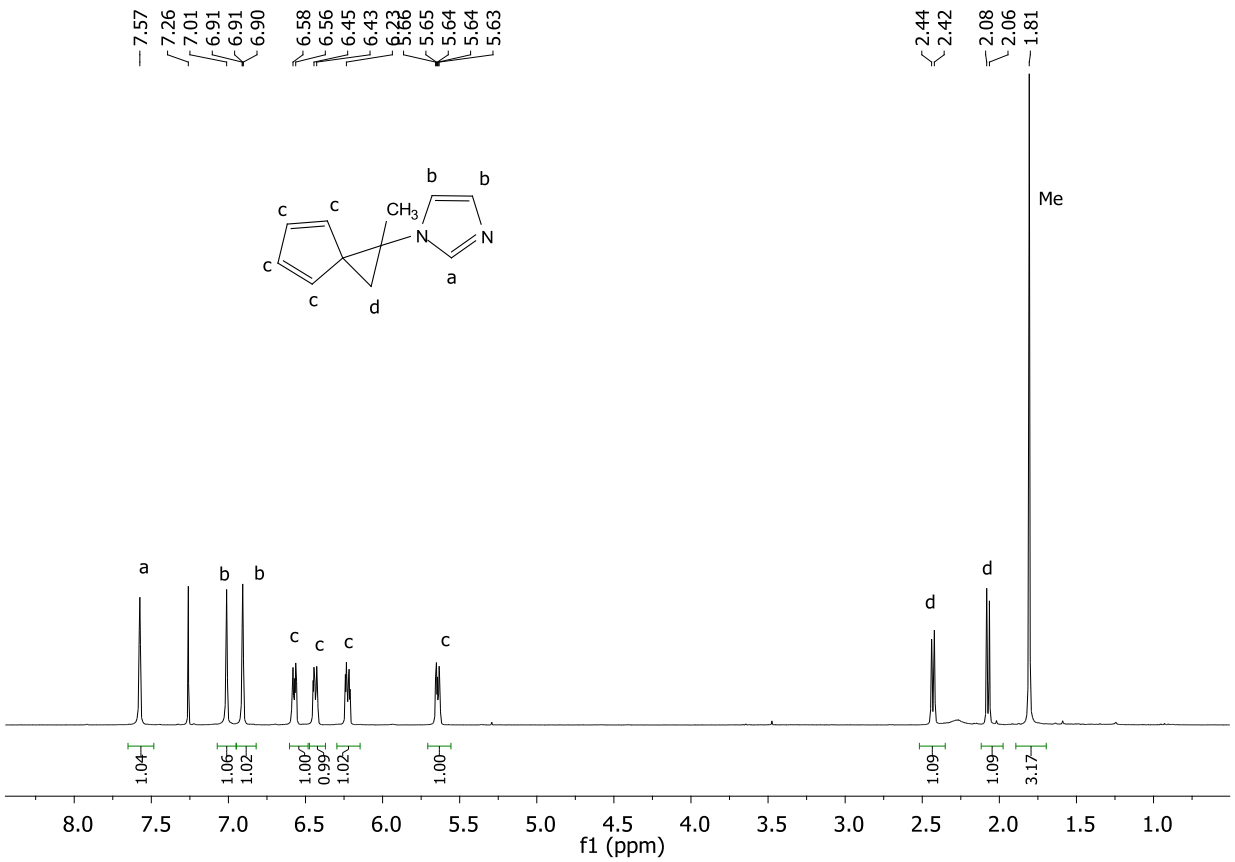
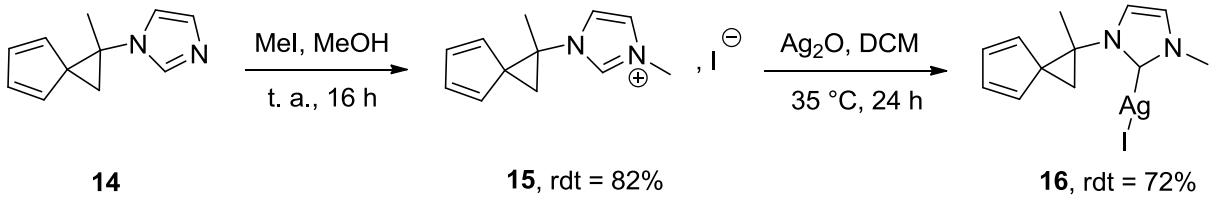


Figure 10 : Spectre RMN ^{1}H du spirane 14

Contrairement aux ligands Cp-imidazoles présentés précédemment, le spirane peut être conservé sur une période prolongée à température ambiante, le fragment cyclopentadiènediyle ne dimérisant pas dans ce cas.

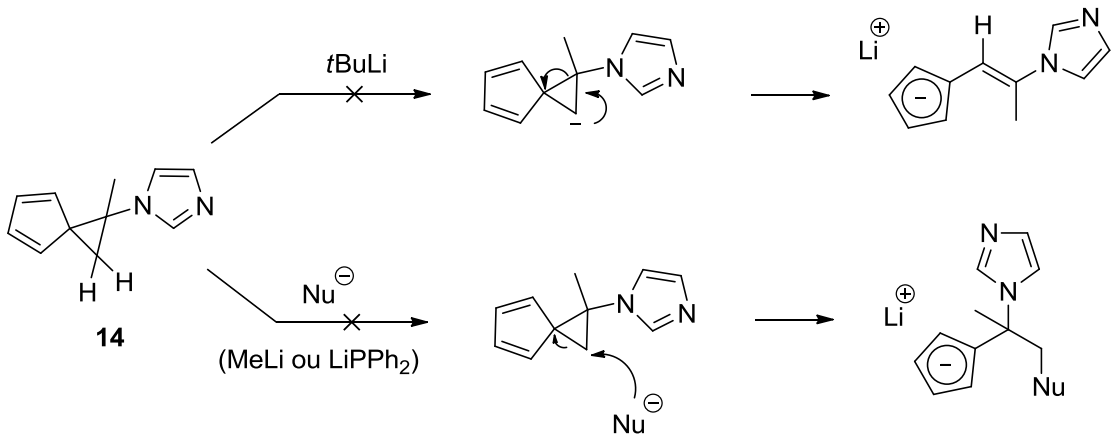
Nous avons pu convertir facilement ce dérivé d'imidazole en sel d'imidazolium par emploi d'iodure de méthyle. Ce sel a alors été obtenu avec un bon rendement et se présente sous la forme d'une poudre vert-kaki. Ceci nous a permis d'obtenir le carbène d'argent correspondant à l'aide d'oxyde d'argent avec un bon rendement (Schéma 15), montrant ainsi la possibilité de coordiner la partie imidazolyle.



14 **15**, rdt = 82% **16**, rdt = 72%

Schéma 15

En revanche, toutes nos tentatives pour ouvrir le spirane-imidazole, et ainsi obtenir un anion cyclopentadiényle fonctionnalisé par l'imidazole, sont restées vaines. Que ce soit par déprotonation en utilisant une base forte ou par attaque nucléophile d'un phosphure de lithium ou du méthyllithium, aucune réactivité du spirane n'a été observée (Schéma 16).



14

Schéma 16

Ces diverses tentatives afin de coordiner un ligand hybride Cp-imidazole sur du titane s'étant donc soldées par des échecs, nous avons décidé de réorienter nos recherches vers la synthèse de nouveaux ligands hybrides Cp-phosphines en essayant tout de même de tirer bénéfice des connaissances acquises dans les réactions décrites ci-avant.

IV. Synthèse de ligands hybrides Cp-phosphine

La synthèse de ligands cyclopentadiénylphosphine est un domaine de recherche développé depuis de nombreuses années au sein de notre laboratoire. Ces ligands sont en effet parfaitement adaptés pour lier deux métaux différents et ont permis la construction d'un grand nombre de complexes hétérobimétalliques « early-late ».[73,74,75,76] Il a également été montré que la présence d'un groupement diphénylphosphinoéthyle (Figure 11) sur l'un des noyaux cyclopentadiényle d'un dichlorure de titanocène pouvait modifier l'activité et la sélectivité du complexe de titane pour la réaction d'hydrophosphination catalytique de diènes.[77]

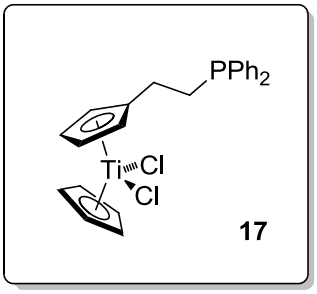


Figure 11 : Dichlorure de titanocène porteur d'un bras diphénylphosphinoéthyle

Nos travaux consacrés à la synthèse de ligand Cp-NHC ont montré que l'imidazolate de lithium était capable d'attaquer le (chlorométhyl)méthylfulvène pour conduire à la formation d'un spirane-imidazole (*vide supra*). Il semblait intéressant d'appliquer cette réaction à un phosphure de lithium pour former l'équivalent phosphino-spirane. Une ouverture de ce spirane par une autre phosphine conduirait à la formation d'un Cp portant une diphosphine. Ce type de ligand aurait un grand intérêt pour pouvoir construire de nouveaux complexes hétérobimétalliques.

[73] P. Le Gendre, M. Picquet, P. Richard, C. Moïse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 231-236.
[74] J. Goux, P. Le Gendre, P. Richard, C. Moïse, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 301-306.
[75] V. Comte, P. Le Gendre, P. Richard, C. Moïse, *Organometallics* **2005**, *24*, 1439-1444.
[76] J. Goux, P. L. Gendre, P. Richard, C. Moïse, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3239-3244.
[77] A. Perrier, V. Comte, C. Moïse, P. Le Gendre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 64-67.

Synthèse d'un spirane porteur d'une phosphine

Nous avons donc mis en présence un équivalent de diphénylphosphure de lithium, fraîchement préparé par action du *n*-butyllithium sur la diphénylphosphine, et un équivalent de chlorofulvène dans le THF. La solution, initialement rouge du fait de la présence du phosphure de lithium, se décolore peu à peu pour former le produit désiré avec un rendement de 50% (Schéma 17). Le spectre RMN du proton de ce produit **18a** présente les mêmes caractéristiques que l'analogue **14** portant l'imidazole.

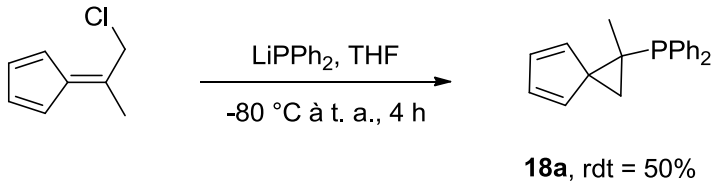


Schéma 17

Pour des questions pratiques, la phosphine a été protégée, après synthèse par formation de l'adduit phosphine borane **18b**. En effet, cet adduit est stable à l'air et peut être stocké sans précaution particulière. Une déprotection par le DABCO permet de libérer ensuite la phosphine avant utilisation.

Par évaporation lente d'un mélange dichlorométhane/hexane contenant la phosphine borane **18b**, nous avons obtenu des monocristaux. Une analyse par diffraction des rayons X de ces cristaux a été réalisée et vient confirmer la structure du spirane à l'état solide (Figure 12). On remarque que le cyclopentadiène et le cyclopropane sont perpendiculaires. La phosphine et le groupement méthyle se retrouvent de part et d'autre du cyclopropane générant une chiralité planaire à la molécule.

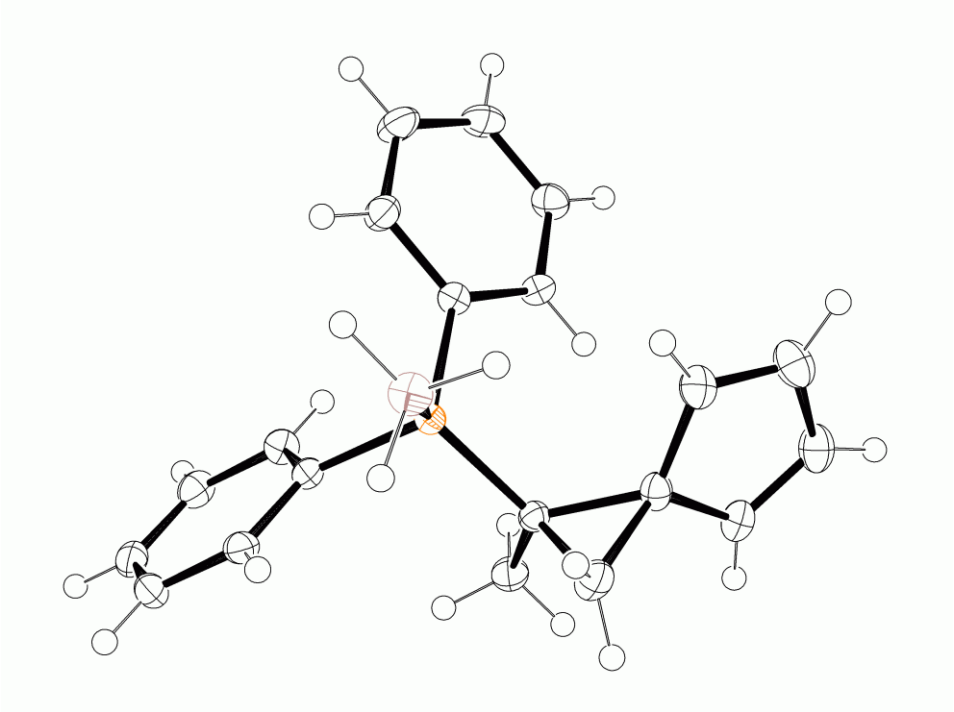


Figure 12 : Vue ORTEP du phophinospirane 18b. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%

Comme dans le cas de l'analogue en version imidazole, nous avons tenté d'ouvrir le phosphinospirane de différentes manières. Que ce soit par attaque nucléophile de phosphures de lithium ou par l'action de bases lithiées dans différentes conditions. Nous n'avons pas été en mesure de réaliser cette ouverture qui aurait permis la formation de l'anion cyclopentadiényle.

Synthèse d'un ligand Cp-phosphine

Enfin, soulignons tout de même qu'en marge des travaux présentés ci-avant, et dans le cadre d'une étude orientée vers la synthèse de complexes hétérobimétalliques à potentiel antitumoral réalisée en collaboration avec le groupe du professeur Paul J. Dyson (École Polytechnique Fédérale de Lausanne), nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'un complexe titanocène porteur d'une phosphine secondaire. La présence de la phosphine secondaire devait permettre de fonctionnaliser facilement le métalloligand pour pouvoir accéder à une large gamme de complexes hétérobimétalliques susceptibles d'être testés *in vitro*, ainsi que

d'examiner l'influence potentielle du degré de substitution de la phosphine sur l'activité biologique des complexes. Les résultats préliminaires obtenus sont reportés ci-après. L'attaque nucléophile du phénylphosphure sur le diméthylfulvène conduit à la formation d'un lithien du Cp portant une phosphine secondaire. Celui-ci réagit avec $CpTiCl_3$ pour former le complexe titanocène-phosphine **19**. Ce dernier est capable d'ouvrir facilement les ponts chlorures du complexe binucléaire $[(p\text{-cymène})RuCl_2]_2$ pour conduire au complexe bimétallique cible (**20**, Schéma 18).

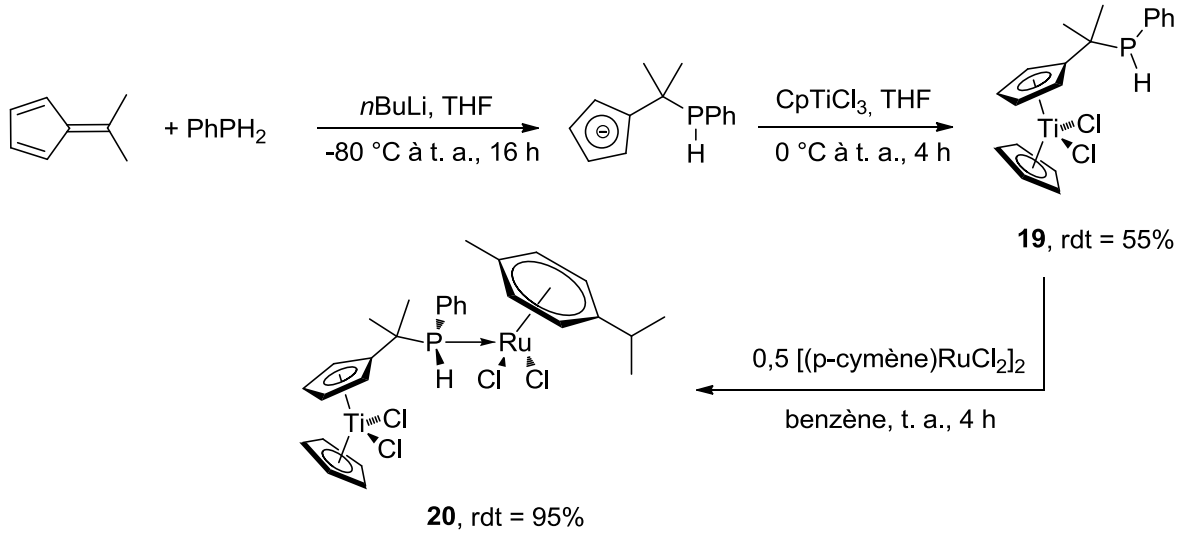
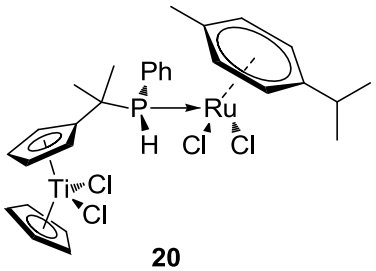


Schéma 18

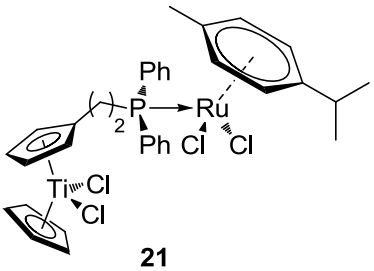
En RMN ^{31}P, on observe un fort déblindage de 42 ppm du signal doublet de la phosphine secondaire. Alors que le déplacement chimique pour le complexe **19** est δ = 17,4 ppm avec une constante de couplage $^1J_{P\text{-}H}$ = 208 Hz, dans le cas du complexe bimétallique **20**, le déplacement chimique est δ = 59,8 ppm avec $^1J_{P\text{-}H}$ = 380 Hz. La complexation de la phosphine au ruthénium entraine une forte augmentation de la force de la liaison P-H comme attendu.

L'activité cytotoxique du complexe bimétallique **20** a été évaluée sur des cellules ovariennes cancéreuses (lignée A2780 et A2780cisR, respectivement sensible et résistante à l'action du cisplatine). L'inhibition de la Cathepsine B, une enzyme impliquée dans la prolifération tumorale, a également été évaluée (Tableau 2).[78] De la même manière plusieurs complexes bimétalliques Ti-Ru, avec des longueurs de chaîne Cp-(chaîne)-P allant de un à quatre carbones, ont été synthétisés par notre équipe et testés, les meilleurs résultats de cette série ayant été obtenus avec le complexe **21** présenté ci-après. Le dichlorure de titanocène Cp_2TiCl_2 et le RAPTA-C ont également été testés sur ces cellules à des fins de comparaison.

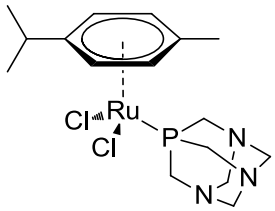
Tableau 2 : Valeurs d'IC_{50} de complexes bimétalliques Ti-Ru contre des cellules ovariennes humaines sensibles (A2780) et résistantes (A2780cisR) au Cisplatine et activité d'inhibition de la Cathepsine B (cellules bovines).



20



21



22 RAPTA-C

		Cytotoxicité IC_{50} (µM)[a]		Inhibition IC_{50} (µM)
Entrée	**Composé**	**A2780**	**A2780cisR**	**Cat B**
1	**21**	6,8 (1,3)	4,5 (1,1)	15 (2)
2	**20**	28,3 (2,2)	25,4 (1,7)	>50
3	RAPTA-C	>300	>300	2,5 (0,5)[79,80]
4	Cp_2TiCl_2	570 (1,3)[81]		17(5)
5	Cp_2TiCl_2 + RAPTA-C	>200	>200	

(a) Tests MTT 72 heures. Valeurs moyennes de trois expériences.

[78] F. Pelletier, V. Comte, A. Massard, M. Wenzel, S. Toulot, P. Richard, M. Picquet, P. Le Gendre, O. Zava, F. Edafe, A. Casini, P. J. Dyson, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6923-6933.
[79] A. Casini, C. Gabbiani, F. Sorrentino, M. P. Rigobello, A. Bindoli, T. J. Geldbach, A. Marrone, N. Re, C. G. Hartinger, P. J. Dyson, L. Messori, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6773-6781.
[80] P. Mura, M. Camalli, A. Casini, C. Gabbiani, L. Messori, *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104*, 111-117.
[81] C. V. Christodoulou, A. G. Eliopoulos, L. S. Young, L. Hodgkins, D. R. Ferry, D. J. Kerr, *Br. J. Cancer* **1998**, *77*, 2088-2097.

Globalement, nous pouvons remarquer que les complexes bimétalliques ont une plus grande cytotoxicité envers les cellules ovariennes cancéreuses A2780 et A2780cisR que les complexes monométalliques correspondants. Par exemple, les valeurs d'IC_{50} des complexes bimétalliques pour les cellules A2780 sont de 6,8 µM pour le complexe **21** et 28,3 µM pour le complexe **20** alors que ce chiffre dépasse 300 µM pour les complexes monométalliques. Il est également remarquable que l'association en mélange équimolaire des deux complexes monométalliques Cp_2TiCl_2 et RAPTA-C ne permet pas d'atteindre des activités aussi fortes que celles des complexes bimétalliques. Toutefois, même si les résultats obtenus avec notre complexe **20** sont du même ordre que ceux observés pour d'autres complexes Ti-Ru analogues (environ 30 µM),[78] ils restent inférieurs à ceux obtenus pour le complexe **21**.

Dans le cas de l'inhibition de la Cathepsine B, les complexes **20** et **21** sont moins actifs que le RAPTA-C, référence dans le domaine. De plus, nous voyons que la présence d'une phosphine secondaire diminue grandement l'activité inhibitrice du complexe par rapport au complexe **21** portant une phosphine tertiaire. En effet, une hypothétique influence de la longueur de la chaîne sur cette inhibition a pu être exclue ici par des études complémentaires avec un complexe ne portant pas d'espaceur entre le Cp et la phosphine tertiaire (PPh_2) et montrant une inhibition de la Cathepsine B de 25 µM, meilleure que celle de notre complexe **20** mais moins bonne que celle de **21**, tous deux possédant pourtant des chaînes plus longues.[78]

V. Conclusion

L'objectif de ce sujet était de synthétiser des ligands Cp-NHC et Cp-imidazolium puis d'étudier leur chimie de coordination, notamment vis-à-vis du titane.

Plusieurs voies de synthèse à partir de la chloroacétone ont été examinées. Ainsi, nous avons été en mesure de développer et d'optimiser des étapes de synthèse conduisant à la formation d'intermédiaires ouvrant des perspectives dans la chimie des imidazoles. Cependant, la déprotonation des ligands Cp-imidazole n'a pas permis de conduire au sel de lithium correspondant avec un degré de pureté suffisant pour mener à bien leur complexation sur des précurseurs du titane.

Une voie déjà décrite a alors été utilisée pour synthétiser un ligand Cp-imidazole à pont éthano dans le but de former un complexe titanocène. Cette synthèse a été optimisée et étendue à un nouveau ligand portant une chaîne à quatre carbones comme espaceur entre le Cp et l'imidazole. Dans les deux cas, le ligand a été obtenu et mis en présence de $CpTiCl_3$. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure de caractériser les complexes formés.

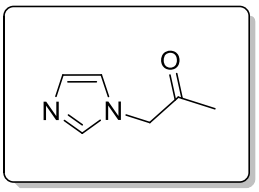
Une nouvelle voie de synthèse a été développée pour former des spiranes substitués par des imidazoles ou des phosphines. Le spirane-imidazole a pu être converti en sel d'imidazolium puis en carbène d'argent avec succès. Cependant, l'ouverture de ce spirane-imidazole, de même que celle du phosphinospirane, par des nucléophiles ou par action d'une base forte s'est révélée infructueuse.

Enfin, un ligand Cp-phosphine secondaire a été synthétisé facilement à partir de la phénylphosphine et du diméthylfulvène. Nous avons été en mesure de synthétiser un nouveau complexe titanocène ainsi qu'un complexe bimétallique titane-ruthénium. Des travaux réalisés dans l'équipe du Pr. P. J. Dyson ont montré que ce nouveau complexe bimétallique présente une cytotoxicité élevée envers des cellules cancéreuses.

Partie expérimentale

Les composés dérivés de l'imidazole déjà décrits ont simplement été caractérisés par RMN ^{1}H.

<u>*N*-propan-2-one-imidazole (1)</u>



Formule brute : $C_6H_8N_2O$

M = 124,14 $g.mol^{-1}$

Rf = 0,3 (DCM/MeOH, 95:5)

Huile orange

Dans un ballon monocol de 500 mL muni d'un barreau aimanté, 200 mL d'acétronitrile et 9,88 g (145 mmol) d'imidazole sont introduits. Une fois l'imidazole bien dissout, le mélange est porté à -30 °C et la triéthylamine (28 mL, 200 mmol) et la chloroacétone (12 mL, 150 mmol) sont additionnées. Le mélange est agité à cette température pendant 30 min puis à température ambiante pendant 24 h. Le sel d'ammonium formé est éliminé par filtration sur Büchner et rincé par du dichlorométhane. La solution est alors évaporée pour obtenir une mélasse orange foncé. 50 mL d'une solution de NaOH (1M) sont ajoutés et le mélange est extrait par du dichlorométhane. Après séchage sur $MgSO_4$, le solvant est évaporé pour obtenir une huile orange qui est ensuite purifiée sur gel de silice (10,936 g, 60%).

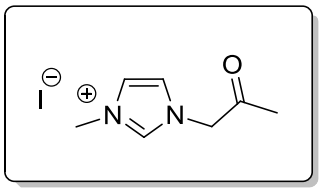
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,11 (s, 3H, CH_3) ; 4,71 (s, 2H, CH_2) ; 6,81 (s, 1H, $C^4H_{imidazole}$) ; 7,01 (s, 1H, $C^5H_{imidazole}$) ; 7,36 (s, 1H, $C^2H_{imidazole}$).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 26,8 (s, CH_3) ; 55,7 (s, CH_2) ; 120,0 (s, $C^5H_{imidazole}$) ; 129,3 (s, $C^4H_{imidazole}$) ; 137,8 (s, $C^2H_{imidazole}$) ; 201,1 (s, C=O).

Iodure de *N*-méthyl-*N*-(2-oxo)prop-1-ylimidazolium (2)



Formule brute : $C_7H_{11}IN_2O$

M = 266,08 $g.mol^{-1}$

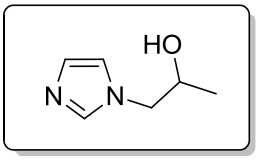
Solide blanc-cassé

Dans un tube de Schlenk sec sont introduits l'imidazole **1** (619 mg, 5 mmol), un barreau aimanté et 2 mL de MeI. Après 30 min d'agitation, le mélange prend en masse et 3 mL de MeOH sont alors introduits. La solution est agitée 5 h à température ambiante. Le précipité orange formé est filtré sur fritté et rincé avec de l'éther diéthylique pour obtenir une poudre orange. Cette poudre est alors rincée avec du dichlorométhane puis filtrée sur Büchner pour obtenir une poudre blanche (880 mg, 66%).

RMN ^1H (DMSO, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,24 (s, 3H, CH_3) ; 3,91 (s, 3H, NCH_3) ; 5,31 (s, 2H, NCH_2) ; 7,57 (s, 1H, $C^4H_{imidazolium}$) ; 7,71 (s, 1H, $C^5H_{imidazolium}$) ; 8,93 (s, 1H, $C^2H_{imidazolium}$).

<u>*N*-méthyl-*N*-(2-hydroxyprop-1-yl)imidazole (3)</u>



Formule brute : $C_6H_{10}N_2O$

M = 126,16 $g.mol^{-1}$

Huile jaune

Dans un ballon monocol de 500 mL muni d'un barreau aimanté, 150 mL d'éthanol et 9,614 g (77,4 mmol) de cétone **1** sont introduits. Le mélange est refroidi à -40 °C et le $NaBH_4$ (2,93 g, 77,4 mmol) est additionnés. Le mélange est agité à cette température pendant 15 min puis à température ambiante pendant 24 h. 100 mL de solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium sont ajoutés et le mélange est extrait par 3 x 200 mL de dichlorométhane. Les phases sont séparées et la phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis les solvants sont évaporés pour obtenir une huile jaune (9,276 g, 95%).

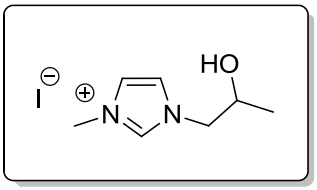
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,18 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6,3 Hz, 3H, CH_3) ; 3,74-4,03 (m, 3H, NCH_2 + CHOH) ; 5,56 (bs, 1H, OH) ; 6,85 (s, 1H, $C^4H_{imidazole}$) ; 6,89 (s, 1H, $C^5H_{imidazole}$) ; 7,34 (s, 1H, $C^2H_{imidazole}$).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 20,6 (s, CH_3) ; 54,7 (s, CH_2) ; 66,4 (s, CHOH) ; 119,8 (s, $C^5H_{imidazole}$) ; 128,2 (s, $C^4H_{imidazole}$) ; 137,4 (s, $C^2H_{imidazole}$).

Iodure de *N*-méthyl-*N*-(2-hydroxyprop-1-yl)imidazolium (4)



Formule brute : $C_7H_{13}IN_2O$

M = 268,10 g.mol^{-1}

Huile jaune

Dans un ballon bicol de 100 mL sec sont introduits l'alcool **3** (980 mg, 7,77 mmol), un barreau aimanté et 2 mL de MeI. La solution est agitée 5 h à température ambiante puis l'excès d'iodure de méthyle est évaporé. Le produit se présente sous la forme d'une huile jaune visqueuse (1,620 g, 78%).

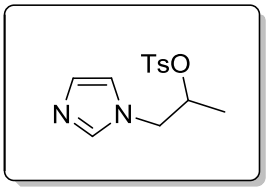
RMN ^{1}H (DMSO, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,09 (d, $^3J_{H-H}$ = 6,0 Hz, 3H, CH_3) ; 3,85-4,24 (m, 6H, N*C*H_2 + *C*HOH+ N*C*H_3) ; 5,11 (bs, 1H, OH) ; 7,70 (s, 2H, 2 C^{4,5}H) ; 9,07 (s, 1H, C^{2}H).

RMN ^{13}C{^{1}H} (DMSO, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 20,8 (s,CH_3) ; 36,3 (s, N*C*H_3) ; 56,1 (s, CH_2) ; 65,1 (s, *C*HOH) ; 123,5 (s, 2 C^{4,5}H) 137,3 (s, C^{2}H).

***N*-méthyl-*N*-(2-tosylate de prop-1-yl)imidazole (5)**



Formule brute : $C_{13}H_{16}N_2O_3S$

M = 280,34 g.mol^{-1}

Huile jaune-orangée

Dans un ballon bicol de 250 mL sec sont introduits l'alcool **3** (975 mg, 7,73 mmol), un barreau aimanté et 80 mL de THF. La solution est refroidie à -80 °C puis 5,2 mL de *n*-BuLi (8,0 mmol, 1,54 M) sont additionnés. Le mélange est agité 1 h à cette température et une solution de TsCl (1,49 g, 7,8 mmol) dans le THF (20 mL) est additionnée par une ampoule d'addition, toujours à froid. Le mélange est alors agité avec le bain non-entretenu jusqu'à température ambiante puis 16 h supplémentaires. La solution est ensuite filtrée sur Celite et une petite quantité de soude (1 M) est ajoutée jusqu'à avoir un pH basique. La solution est ensuite extraite avec 2 x 50 mL de dichlorométhane, séchée sur $MgSO_4$ et enfin évaporée sous vide. Le produit se présente sous la forme d'une huile jaune orangée (1,752 g, 80%).

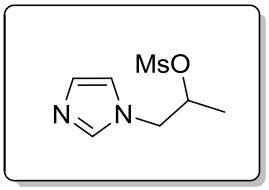
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,29 (d, $^3J_{H-H}$ = 6,3 Hz, 3H, CH_3) ; 2,45 (s, 3H, tosyle CH_3) ; 4,07-4,13 (m, 2H, N*C*H_2) ; 4,79 (m, 1H, *C*HOTs) ; 6,83 (s, 1H, $C^4H_{imidazole}$) ; 6,99 (s, 1H, $C^5H_{imidazole}$) ; 7,30 (d, $^3J_{H-H}$ = 8,1 Hz, 2H, 2 CH_{tosyle}) ; 7,50 (s, 1H, $C^2H_{imidazole}$) ; 7,65 (d, $^3J_{H-H}$ = 8,1 Hz, 2H, 2 CH_{tosyle}).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 18,2 (s, CH_3) ; 21,7 (s, $CH_{3\ tosyle}$) ; 51,4 (s, CH_2) ; 76,9 (s, *C*HOTs) ; 119,6 (s, C^5H) ; 127,6 (s, CH_{tosyle}) ; 129,1 (s, C^4H) ; 130,1 (s, CH_{tosyle}) ; 133,1 (s, $C_{ipso\ tosyle}$) ; 137,5 (s, C^2H) ; 145,1 (s, $C_{ipso\ tosyle}$).

<u>*N*-méthyl-*N*-(2-mésylate de prop-1-yl)imidazole (6)</u>



Formule brute : $C_7H_{12}N_2O_3S$

M = 204,25 g.mol^{-1}

Huile jaune-orangée

Dans un ballon bicol de 250 mL sec sont introduits l'alcool **3** (970 mg, 7,7 mmol), un barreau aimanté et 80 mL de THF. La solution est refroidie à -80 °C puis 5 mL de *n*-BuLi

(7,7 mmol, 1,54 M) sont additionnés. Le mélange est agité 1 h à cette température et une solution de MsCl (0,6 mL, 7,7 mmol) dans le THF (20 mL) est additionnée par une ampoule d'addition, toujours à froid. Le mélange est alors agité avec le bain non-entretenu jusqu'à température ambiante puis 16 h supplémentaire. La solution est ensuite filtrée sur Celite et une petite quantité de soude (1 M) est ajoutée jusqu'à avoir un pH basique. La solution est ensuite extraite avec 2 x 50 mL de dichlorométhane, séchée sur $MgSO_4$ et enfin évaporée sous vide. Le produit se présente sous la forme d'une huile jaune orangée (1,4 g, 89%).

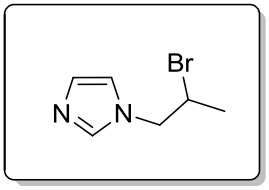
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,44 (d, $^3J_{H-H}$ = 6,3 Hz, 3H, CH_3) ; 2,69 (s, 3H, $CH_{3\ mésyle}$) ; 4,05-4,23 (m, 2H, N*CH*$_2$) ; 4,92 (m, 1H, *CH*OMs) ; 7,70 (s, 2H, 2 $C^{4,5}H_{imidazole}$) ; 9,07 (s, 1H, $C^2H_{imidazole}$).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 17,9 (s, CH_3) ; 36,8 (s, S*CH*$_3$) ; 50,4 (s, CH_2) ; 76,7 (s, *CH*OMs) ; 129,6 (s, 2 $C^{4,5}H$) ; 136,9 (s, C^2H).

***N*-(2-bromoprop-1-yl)imidazole (8)**



Formule brute : $C_6H_9BrN_2$

M = 189,05 g.mol^{-1}

Rf = 0.2 (acétone/DCM, 1:1)

Huile incolore

Dans un ballon bicol de 100 mL sec sont introduits l'alcool **3** (1,063 g, 8,4 mmol), un barreau aimanté, 20 mL de DCM et du CBr_4 (3,07 g, 9,3 mmol). La solution est refroidie à -80 °C puis 2,43 g de PPh_3 (9,3 mmol) sont ajoutés par portion. Le mélange est alors agité avec le bain non-entretenu jusqu'à température ambiante puis 16 h supplémentaire. La solution est

ensuite concentrée et le produit brut est purifié sur gel de silice. Le produit se présente sous la forme d'une huile incolore (1,23 g, 77%).

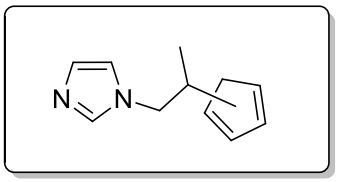
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 500,11 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,68 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6,0 Hz, 3H, CH_3) ; 4,21-4,31 (m, 2H, N*C*H_2 + *CH*Br) ; 6,98 (s, 1H, $C^4H_{imidazole}$) ; 7,10 (s, 1H, $C^5H_{imidazole}$) ; 7,54 (s, 1H, $C^2H_{imidazole}$).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 23,1 (s, CH_3) ; 46,6 (s, *CH*Br) ; 54,8 (s, CH_2) ; 119,5 (s, $C^5H_{imidazole}$) ; 128,8 (s, $C^4H_{imidazole}$) ; 137,5 (s, $C^2H_{imidazole}$).

<u>*N*-(2-cyclopentadiénylprop-1-yl)imidazole (7)</u>



Formule brute : $C_{11}H_{14}N_2$

M = 174,24 g.mol^{-1}

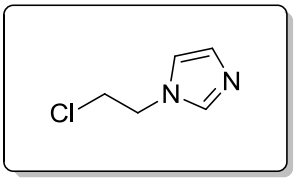
Huile marron

Dans un tube de Schlenk sec sont introduits 120 mg de sodium (5,2 mmol), 10 mL de THF et 0,43 mL de CpH (5,2 mmol). Le mélange est agité à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 3 h. Cette solution est ensuite canulée, à -80 °C, sur une solution du dérivé bromé **8** (250 mL, 1,3 mmol) dans 10 mL de THF. Le mélange, qui devient marron assez vite, est agité une nuit à température ambiante à l'abri de la lumière. La solution est ensuite concentrée et le produit brut est extrait avec du DCM, filtré sur fritté et lavé avec 5 mL d'eau avant d'être séché sur $MgSO_4$. Le produit, un mélange d'isomères, se présente sous la forme d'une huile marron (180 mg, 80%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,16 (m, 3H, CH_3) ; 2,83-3,03 (m, 3H, Cp sp3) ; 3,89-4,18 (m, 2H, N*CH*$_2$) ; plusieurs multiplets pour 3H : 6,01, 6,22, 6,33, 6,44, 6,48 (Cp sp2) ; 6,83 (m, 1H, C^4Himidazole) ; 7,04 (m, 1H, $C^5H_{imidazole}$) ; 7,35 (m, 1H, $C^2H_{imidazole}$).

1-chloro-2-imidazolyléthane



Formule brute : $C_5H_7ClN_2$

M = 130,58 g.mol^{-1}

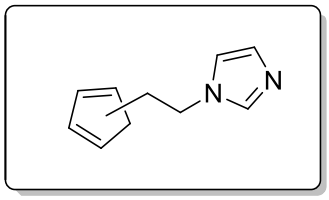
Huile orange

Dans un ballon bicol de 250 mL muni d'un réfrigérant sont introduits 125 mL de dichloroéthane, 10 g d'imidazole (147 mmol) et 20,3 g de carbonate de potassium (147 mmol). Le mélange est agité la nuit à 90 °C. La solution est ensuite filtrée puis concentrée. pour obtenir une huile orange (6,9 g, 36%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 3,74 (t, $^3J_{H-H}$ = 6,0 Hz, 2H, CH_2) ; 4,27 (t, $^3J_{H-H}$ = 6,0 Hz, 2H, CH_2) ; 6,97 (s, 1H, CH) ; 7,07 (s, 1H, CH) ; 7,52 (s, 1H, CH).

1-cyclopentadiènyl-2-imidazolyléthane (9)



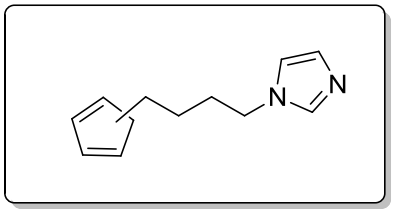
Formule brute : $C_{10}H_{12}N_2$

M = 160,22 g.mol^{-1}

Huile marron

Dans un ballon bicol de 100 mL, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition, sont introduits 60 mL de THF et 2,3 g de billes de sodium (100 mmol). Le CpH est mis dans l'ampoule (8,9 mL, 110 mmol) et est additionné goutte à goutte puis le mélange est agité la nuit à l'abri de la lumière. L'ampoule est alors chargée avec une solution de 1-chloro-2-imidazolyléthane dans 10 mL de THF. Le mélange est refroidi à -20 °C et la solution de dérivé chloré est alors additionnée goutte à goutte. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. La solution est ensuite concentrée puis 75 mL d'eau et 100 mL de *tert*butylméthyléther (MTBE) sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite par 100 mL supplémentaire de MTBE. La phase organique est alors séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée pour obtenir une huile marron (4,121 g, 48%). Le spectre RMN du produit coïncide avec la bibliographie.[64]

1-cyclopentadiènyl-4-imidazolylbutane (10)



Formule brute : $C_{12}H_{16}N_2$
M = 188,27 g.mol^{-1}
Huile marron

Dans un ballon bicol de 100 mL, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition, sont introduits 30 mL de THF et 1,3 g de billes de sodium (55 mmol). Le CpH est mis dans l'ampoule (4,9 mL, 60 mmol) et additionné goutte à goutte puis le mélange est agité la nuit à l'abri de la lumière. L'ampoule est alors chargée avec une solution de bromobutaneimidazole (5,9 g, 19 mmol), fraîchement synthétisé par la méthode de C. R. Kaneski,[82] dans 10 mL de THF. Le mélange est refroidi à -20 °C et la solution de dérivé bromé est alors additionnée goutte à goutte. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. La solution est ensuite concentrée puis 40 mL d'eau et 50 mL de MTBE sont ajoutés. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est

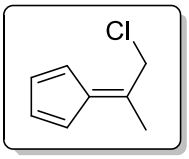
[82] S. P. F. Miller, S. A. French, C. R. Kaneski, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 30-34.

extraite par 50 mL supplémentaire de MTBE. La phase organique est alors séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée pour obtenir une huile marron (1,838 g, 51%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,51 (m, 2H, CH_2) ; 1,76 (m, 2H, CH_2) ; 2,36 (m, 2H, CH_2) ; 2,82 (m, 2H, CH_2 Cp) ; 3,88 (m, 2H, CH_2) ; 5,95-6,36 (4 m, 4H, CH Cp) ; 6,85 (s, 1H, $C^4H_{imidazole}$) ; 7,00 (s, 1H, $C^5H_{imidazole}$) ; 7,40 (s, 1H, $C^2H_{imidazole}$).

(Chlorométhyl)méthylfulvène



Formule brute : C_8H_9Cl

M = 140,61 g.mol^{-1}

Rf = 0,3 (pentane)

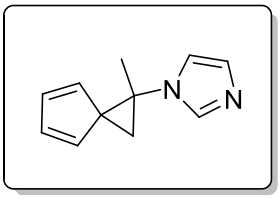
Huile orange

Dans un ballon bicol de 250 mL sec sont introduits 100 mL de MeOH, 4 mL de chloroacétone (50 mmol) et 10 mL de CpH (125 mmol). Le mélange est refroidi à -60 °C et 6,3 mL de pyrrolidine (75 mmol) sont additionnés puis le mélange est agité pendant 15 min à -60 °C et 30 min à température ambiante. La solution vire très vite au violet. 4,4 mL d'acide acétique sont alors ajoutés pour « quencher » la réaction. Le mélange est alors dilué par 200 mL d'eau et 200 mL d'éther diéthylique. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est alors extraite par 2 fois 500 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques rassemblées sont lavées par 200 mL d'eau avant d'être séchées sur $MgSO_4$. Les solvants sont ensuite évaporés et le brut est purifié sur gel de silice pour obtenir une huile (5,078 g, 72%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,31 (s, 3H, CH_3) ; 4,45 (s, 2H, CH_2) ; 6,48-6,56 (m, 4H, CH).

Spirane-imidazole (14)



Formule brute : $C_{11}H_{12}N_2$

M = 172,23 $g.mol^{-1}$

Rf = 0,2 (DCM/MeOH, 95:5)

Huile marron

Dans un ballon bicol de 100 mL sec sont introduits 60 mL de THF, 1,5 g d'imidazole (22 mmol). Le mélange est refroidi à -80 °C puis 16 mL de *n*-BuLi (1,4 M, 22 mmol) sont ajoutés avec précaution. La solution devient jaune très vite. La solution est agitée 1 h à -80 °C puis 1 h à température ambiante. Le mélange est refroidi à -80 °C et le chlorofulvène X (3 mL, 22 mmol) est ajouté, le mélange devient orange. Ce mélange est alors agité une nuit à température ambiante puis est hydrolysé avec 20 mL d'eau, extrait par 2 x 40 mL de dichlorométhane avant d'être séché sur $MgSO_4$. Les solvants sont ensuite évaporés et le brut est purifié sur gel de silice pour obtenir une huile marron (1,63 g, 50%).

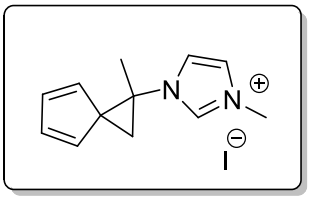
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,81 (s, 3H, CH_3) ; 2,08 (d, $^3J_{H-H}$ = 5,4 Hz, 1H, CH_2) ; 2,44 (d, $^3J_{H-H}$ = 5,4 Hz, 1H, CH_2) ; 5,65 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,24 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$; 6,45 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,58 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,92 (s, 1H, $C^4H_{imidazole}$) ; 7,02 (s, 1H, $C^5H_{imidazole}$) ; 7,59 (s, 1H, $C^2H_{imidazole}$).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 24,49 (s, CH_2) ; 25,8 (s, CH_3) ; 48,1 (s, Cq spirane) ; 48,2 (s, Cq spirane) ; 119,5 (s, $C^5H_{imidazole}$) ; 129,3 (s, $C^4H_{imidazole}$) ; 130,7 (s, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 132,3 (s, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 134,8 (s, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 135,7 (s, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 137,2 (s, $C^2H_{imidazole}$).

Iodure de spirane-méthylimidazolium (15)



Formule brute : $C_{12}H_{15}IN_2$

M = 314,17 g.mol^{-1}

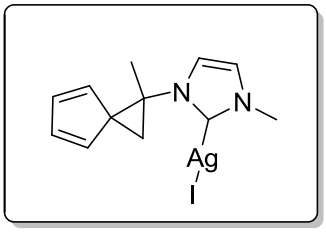
Solide vert

Dans un tube de Schlenk sec sont introduits le spirane-imidazole **14** (980 mg, 5,69 mmol), 7 mL de MeOH et 2 mL de MeI. Le mélange est agité à température ambiante pour la nuit. Le solvant et l'excès de MeI sont évaporés pour obtenir un solide vert foncé (1,48 g, 82%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 500,11 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,94 (s, 3H, CH_3) ; 2,25 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6,5 Hz, 1H, CH_2) ; 2,99 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6,5 Hz, 1H, CH_2) ; 4,16 (s 3H, NCH_3) ; 5,74 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,21 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,46 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,57 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 7,16 (s, 1H, $C^4H_{imidazolium}$) ; 7,61 (s, 1H, $C^5H_{imidazolium}$) ; 10,06 (s, 1H, $C^2H_{imidazolium}$).

Carbène d'argent (16)



Formule brute : $C_{12}H_{14}AgIN_2$

M = 421,03 g.mol^{-1}

Solide gris

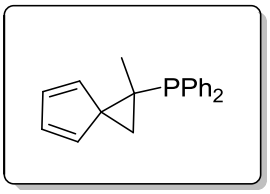
Dans un ballon bicol de 100 mL sec sont introduits le sel d'imidazolium **15** (436 mg, 1,38 mmol), 20 mL de DCM et de l'oxyde d'argent (321 mg, 1,38 mmol). Le mélange est agité

40 °C pour la nuit à l'abri de la lumière. La solution est ensuite filtrée sur Celite et le solvant est évaporé pour obtenir une poudre grise (551 mg, 72%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 500,11 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,94 (s, 3H, CH_3) ; 2,20 (m, 2H, CH_2) ; 3,88 (s 3H, NCH_3) ; 5,71 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,28 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,49 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,61 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 7,07 (m, 2H, $C^{4,5}H_{imidazolylidène}$).

<u>Diphénylphosphinospirane (18a)</u>



Formule brute : $C_{20}H_{19}P$

M = 290,34 g.mol^{-1}

Rf = 0,2 (DCM/MeOH, 95:5)

Huile incolore

Dans un ballon bicol de 100 mL sec sont introduits 60 mL de THF et 0,65 g de diphénylphosphine (3,74 mmol). Le mélange est refroidi à -80 °C puis 2,9 mL de *n*-BuLi (1,3 M, 3,74 mmol) sont ajoutés avec précaution. La solution devient rouge très vite. La solution est agitée 1 h à -80 °C et le chlorofulvène (0,5 mL, 3,74 mmol) est ajouté, le mélange se décolorant peu à peu. Celui-ci est alors agité 4 h à température ambiante. Le THF est ensuite évaporé et le brut est lavé par du pentane puis extrait avec de l'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec de l'eau et séchée sur $MgSO_4$ pour obtenir une huile incolore (540 mg, 50%).

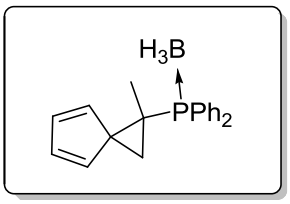
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,32 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 2,7 Hz, 3H, CH_3) ; 1,90 (dd, $^{3}J_{P\text{-}H}$ = 13,5 Hz, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 3,9 Hz, 1H, CH_2) ; 2,38 (dd, $^{3}J_{P\text{-}H}$ = 15,6 Hz, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 4,2 Hz, 1H, CH_2) ; 6,37 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,52 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,66 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,84 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 7,02 (m, 2H, Ph) ; 7,26 (m, 3H, Ph) ; 7,42 (m, 3H, Ph) ; 7,58 (m, 2H, Ph).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 16,8 (s).

Diphénylphosphinospirane borane (18b)



Formule brute : $C_{20}H_{22}BP$

M = 304,17 $g.mol^{-1}$

Rf = 0,2 (éther de pétrole/acétate d'éthyle, 95:5)

Solide blanc

Dans un ballon bicol de 100 mL sec sont introduits 40 mL de THF, 540 mg de diphénylphosphinospirane **18a** (1,86 mmol) et 0,2 mL du complexe BH_3.DMS (2,23 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante puis est hydrolysé par 10 mL d'eau et extrait avec 2 x 20 mL de DCM puis séché sur $MgSO_4$. Le brut est alors purifié sur gel de silice pour obtenir un solide blanc (537 mg, 95%). Des monocristaux peuvent être obtenus par évaporation lente d'un mélange hexane/DCM (1/1).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,90-1,61 (m 3H, BH_3) ; 1,43 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 9,5 Hz, 3H, CH_3) ; 1,94 (dd, $^{3}J_{P-H}$ = 11,0 Hz, $^{3}J_{H-H}$ = 4,5 Hz, 1H, CH_2) ; 2,67 (dd, $^{3}J_{P-H}$ = 14,5 Hz, $^{3}J_{H-H}$ = 4,5 Hz, 1H, CH_2) ; 6,34 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,38 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,60 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 6,70 (m, 1H, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 7,37-7,42 (m, 10H, Ph).

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 22,8 (s, CH_3) ; 24,3 (s, CH_2) ; 25,5 (d, $^{1}J_{P-C}$ = 46,8 Hz, Cq spirane) ; 47,0 (s, Cq spirane) ; 127,8 (d, $^{1}J_{P-C}$ = 57,4 Hz, Cq Ph) ; 128,6 (d, J_{P-C} = 9,8 Hz, Ph) ; 129,4 (d, $^{1}J_{P-C}$ = 56,6 Hz, Cq Ph) ; 129,7 (s, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 131,8 (m, Ph) ; 132,6 (d, J_{P-C} = 9,1 Hz, Ph) ; 132,7 (s,

$CH_{cyclopentadiène}$) ; 133,0 (d, J_{P-C} = 9,1 Hz, Ph) ; 134,6 (s, $CH_{cyclopentadiène}$) ; 137,5 (d, J_{P-C} = 6,0 Hz, Ph).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 202,45 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 35,4 (m).

Données cristallographiques et paramètres d'affinement.

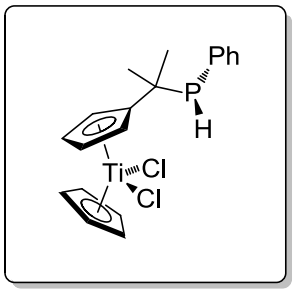
Compound	0906pl1
Formula	$C_{20}H_{22}BP$
M	304.16
T; K	115(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P $2_1/n$
a; Å	13.1969(8)
b; Å	8.6108(4)
c; Å	15.0547(10)
β; °	100.7459(23)
V; $Å^3$	1680.6(13)
Z	4
F(000)	648
D_{calc}; g/cm^3	1.202
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	0.157
Crystal size; mm^3	0.2 x 0.125 x 0.025
sin(θ)/λ max; $Å^{-1}$	0.65
Index ranges	h: -16; 17 k: -6; 11 l: -19; 19
RC = Refl. Collected	5624
IRC = independent RC	3787 [R(int) = 0.0401]
IRCGT = RC and [I>2σ(I)]	3054
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3787 / 0 / 202
R for IRCGT	$R1^a$ = 0.0617 , $wR2^b$ = 0.1167
R for IRC	$R1^a$ = 0.0849 , $wR2^b$ = 0.1317
Goodness-of-fit[c]	1.120
Largest diff. peak and hole; $e.Å^{-3}$	0.320 and -0.387

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.

[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\sigma^2(Fo^2)+3.5767P]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$

[c] Goodness of fit $=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(N_o-N_v)]^{1/2}$.

$(\eta^5$-$C_5H_5)(\eta^5$-$C_5H_4(CMe_2)P(H)Ph)TiCl_2$ (19)



Formule brute : $C_{19}H_{21}Cl_2PTi$

M = 399,12 $g.mol^{-1}$

Solide rouge

Dans un ballon bicol de 100 mL sec sont introduits 5,5 mL d'une solution de $PPhH_2$ (5 mmol, 0,91 M dans les hexanes) et 20 mL d'éther diéthylique fraîchement distillé. La solution est portée à -80 °C et 4,3 mL de *n*-BuLi (5 mmol, 1,17 M dans les hexanes) sont additionnés. La solution devenue jaune est agitée une heure à cette température puis une heure supplémentaire à température ambiante. Le mélange est alors porté à -80 °C et 537 mg de 6,6-diméthylfulvène (5,05 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée une heure à cette température puis 16 heures à température ambiante avant d'être filtrée sur fritté. La poudre blanche obtenue est lavée par 2 x 20 mL de pentane fraîchement distillé, séchée sous le vide de la pompe et utilisé sans autre purification (827 mg, 78%). A une solution de $[(\eta^5$-$C_5H_5)TiCl_3]$ (775 mg, 3,53 mmol) dans 10 mL de THF à 0 °C est ajoutée une solution de (1-méthyl-1-phénylphosphino)éthylcyclopentadiényle de lithium (827 mg, 3,72 mmol) dans 10 mL de THF. La solution, devenue rouge instantanément, est agitée 4 h à température ambiante. Le THF est alors évaporé et l'addition de 20 mL de toluène entraîne la précipitation du LiCl qui est éliminé par filtration inverse. L'évaporation du toluène conduit à l'obtention d'une poudre rouge. Celle-ci est purifiée par addition de 20 mL de DCM et précipitation avec un minimum d'hexane. Le produit est ensuite obtenu par filtration sur fritté et séché sous vide (764 mg, 54%).

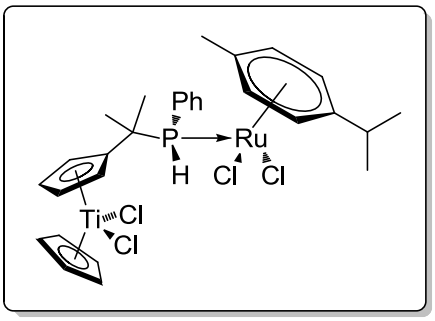
RMN ^{1}H (C_6D_6, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,76 (d, $^{4}J_{P-H}$ = 15,0 Hz, 3H, $C(CH_3)_2$) ; 1,82 (d, $^{3}J_{P-H}$ = 14,4 Hz, 3H, $C(CH_3)_2$) ; 4,07 (d, $^{1}J_{P-H}$ = 208 Hz, 1H, P-H) ; 5,71 (m, 1H, C_5H_4) ; 5,84 (m, 2H, C_5H_4) ; 6,07 (s, 5H, Cp) ; 6,15 (m, 1H, C_5H_4) ; 7,07-7,21 (m, 5H, Ph).

RMN ^{31}P (C_6D_6, 202,45 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 17,4 (d, $^{1}J_{P-H}$ = 208 Hz, PPhH).

[(η^6-*p*-Cymène)[(η^5-C_5H_5)(μ-η^5:κ^1-$C_5H_4(CMe_2)P(H)Ph)TiCl_2$]$RuCl_2$] (20)



Formule brute : $C_{29}H_{34}Cl_4PRuTi$

M = 704,30 g.mol^{-1}

Solide rose

Une solution composée de [(η^5-C_5H_5)(η^5-$C_5H_4(CMe_2)P(H)Ph)TiCl_2$] (73 mg, 0,18 mmol) et [(η^6-*p*-cymène)$RuCl_2$]$_2$ (51 mg, 0,16 mmol [Ru]) dans 5 mL de benzène dégazé est agitée à température ambiante pendant 4 h. Le précipité mauve est filtré et séché pour devenir une poudre rose (110 mg, 95%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,04 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 7,0 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$) ; 1,19 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 7,0 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$) ; 1,80 (d, $^{4}J_{P-H}$ = 16,2 Hz, 3H, $C(CH_3)_2$) ; 1,94 (d, $^{3}J_{P-H}$ = 16,8 Hz, 3H, $C(CH_3)_2$) ; 2,04 (s, 3H, CH_3 cymène) ; 2,81 (hept, $^{3}J_{H-H}$ = 7,0 Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$) ; 5,23 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 5,7 Hz, 1H, CH cymène) ; 5,41 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 5,7 Hz, 1H, CH cymène), 5,48 (d, $^{1}J_{P-H}$ = 380 Hz, 1H, P-H) ; 5,55 (m, 2H, CH

cymène) ; 6,25 (m, 1H, C_5H_4) ; 6,41 (m, 1H, C_5H_4) ; 6,49 (m, 1H, C_5H_4) ; 6,56 (s, 5H, Cp) ; 6,58 (m, 1H, C_5H_4) ; 7,22-7,34 (m, 5H, Ph).

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 202,45 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 59,8 (d, $^1J_{P-H}$ = 380 Hz, PPhH).

HR-MS (ESI_{pos}, acétonitrile/dcm, m/z) : $C_{29}H_{35}Cl_3PRuTi^+$ $[M-Cl]^+$

Calculée : 669,00594

Trouvée : 669,00894.

Chapitre II :

Ligands hybrides, coordination à la carte et catalyse

Introduction

En chimie organique, la catalyse organométallique est un domaine qui ne cesse de se développer. En effet, les étapes nécessitant un métal de transition lors de la synthèse de molécules organiques sont souvent incontournables. Dans un contexte d'économie d'atomes, d'économie d'énergie et de réactions plus propres, les concepts de la chimie verte[83] nous incitent à favoriser le développement de nouveaux systèmes catalytiques de plus en plus performants. Quel que soit le métal utilisé, de nouveaux ligands sont donc synthétisés afin d'accroitre l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

Dans cette partie, nous ferons un rappel bibliographique sur les ligands hybrides phosphino-alcènes, les complexes organométalliques porteurs de tels ligands et leur utilisation en catalyse. Nous exposerons ensuite la synthèse d'un nouveau ligand hybride phosphine-diène et étudierons sa chimie de coordination. Nous présenterons les premiers résultats obtenus en catalyse avec ces systèmes. Enfin, la synthèse, l'étude de la coordination et l'évaluation du potentiel en catalyse d'un ligand phosphino-alcène chiral dérivée du nopol sera abordée.

[83] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry theory and practice*, Oxford University press, Oxford, **1998**.

Rappels bibliographiques

Les phosphines sont très utilisées en tant que ligand du fait de leurs propriétés électroniques. En effet, la paire d'électrons non-liants de l'atome de phosphore permet de créer une interaction forte avec une orbitale vacante d'un métal de transition. Ainsi, plus la phosphine est basique, plus le métal se retrouve enrichi en électrons. On parle ici de donation σ relativement importante. Cette donation est partiellement compensée par un retour π des électrons d'une orbitale d du métal dans une orbitale σ^* de la phosphine. La donation σ étant plus importante que le retour π, ces ligands sont considérés comme fortement coordinants.

Les ligands oléfines tiennent une place très importante en chimie organométallique. On les retrouve souvent dans des complexes précurseurs de métaux de transition. Contrairement aux phosphines, la donation σ est moins importante. En effet, ici, les électrons qui interagissent avec une orbitale vacante du métal sont déjà engagés dans la double liaison de l'oléfine et sont donc moins disponibles. D'autre part, la géométrie de l'orbitale π^*, LUMO, de l'oléfine permet un recouvrement important avec une des orbitales d occupées, HOMO, du métal. Le retour π est donc beaucoup plus marqué. En général, les oléfines sont considérées comme des ligands labiles qui ont tendance à appauvrir le métal en électrons.

Dans un processus catalytique, il a été montré qu'un métal enrichi par un ligand donneur de type phosphine favorise les étapes d'addition oxydante. Un ligand labile, telle qu'une oléfine, est quant à lui facilement déplacé, facilitant ainsi la coordination du substrat au métal. De plus, la présence d'un tel ligand dans le milieu réactionnel est susceptible, à tout moment, de venir combler la sphère de coordination du métal et de favoriser les étapes d'élimination réductrice.

Le concept de ligand hybride est de combiner deux types de ligands aux propriétés électroniques complémentaires, comme ceux cités ci-avant, pour obtenir un nouveau type de ligand susceptible de faciliter différentes étapes du cycle catalytique d'une réaction.[84] De plus, des ligands hybrides phosphino-alcènes, en maintenant l'oléfine à proximité du métal en permanence, devraient permettre de stabiliser les espèces actives lors de processus catalytiques.

[84] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680-699.

I. Quelques exemples de complexes organométalliques porteurs de ligands phosphino-alcènes

En 1966, R. S. Nyholm a été un des premiers à associer un phosphore et une oléfine dans un ligand hybride unique. Ainsi les (2-allylphényl)diphénylphosphine (**II-1**) et (2-propénylphényl)diphénylphosphine (**II-2**) ont pu être synthétisées et coordinées à des métaux des groupes 6 et 11 (Figure 13).[85]

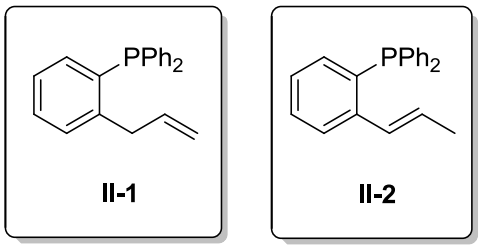


Figure 13 : Ligands alcénylphényldiphénylphosphine

Peu après, les équipes de G. E. Hartwell[86,87] et de G. R. Dobson[88] ont décrit des phosphines portant des chaînes alcényle. Pour une valeur de n < 2, le ligand se comporte comme monodente, au-delà, le ligand peut devenir multidente.

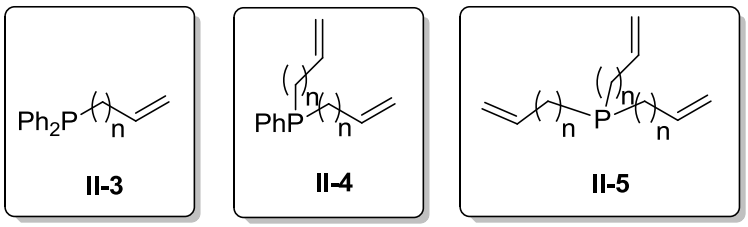


Figure 14 : Ligands alcénylphosphine

[85] L. V. Interrante, M. A. Bennett, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2212-2217.
[86] P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 331-341.
[87] P. W. Clark, J. L. S. Curtis, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714-1719.
[88] P. H. Wermer, C. B. Dobson, G. R. Dobson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, C47-C50.

En 1969, M. A. Bennett a montré que la réaction entre le trichlorure de rhodium et la tri-*ortho*-tolylphosphine dans le 2-méthoxyéthanol conduisait à la formation d'un complexe de rhodium porteur d'un ligand *trans*-di-*ortho*-(di-*ortho*-tolylphosphino)stilbène, résultant du couplage déshydrogénant de deux molécules de tri-*ortho*-tolylphosphine. Ce ligand a la particularité d'être tricoordiné au rhodium (**II-6**, Figure 15).[89]

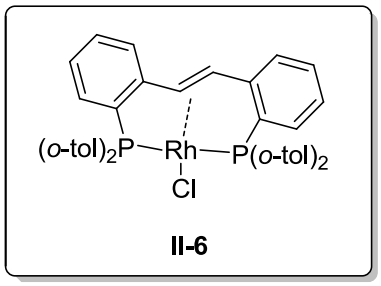


Figure 15 : Complexe [RuCl(*trans*-di-*ortho*-(di-*ortho*-tolylphosphino)stilbène)]

Depuis, de nombreux complexes de métaux de transition comportant des ligands phosphino-alcène ont été synthétisés. Plusieurs méthodes différentes ont été développées pour coordiner le phosphore et l'oléfine sur un même centre métallique. Parmi celles-ci, on trouve la déshydrogénation intramoléculaire de la tricyclopentylphosphine qui a permis à A. Weller d'obtenir de nouveaux complexes de rhodium et d'iridium (Figure 16).[90,91,92]

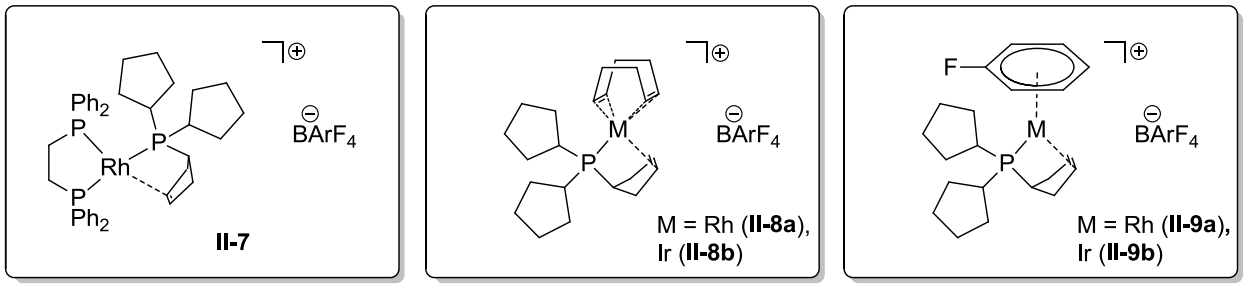


Figure 16 : Complexes porteurs du ligand dicyclopentyl(cyclopent-3-ényl)phosphine

[89] M. A. Bennett, P. A. Longstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6266-6280.
[90] T. M. Douglas, J. Le Nôtre, S. K. Brayshaw, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2006**, 3408-3410.
[91] T. M. Douglas, S. K. Brayshaw, R. Dallanegra, G. Kociok-Köhn, S. A. Macgregor, G. L. Moxham, A. S. Weller, T. Wondimagegn, P. Vadivelu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1004-1022.
[92] S. Moret, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, T. M. Douglas, R. M. Hiney, A. S. Weller, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 574-580.

Le groupe de S. Sabo-Etienne a également utilisé la déhydrogénation intramoléculaire de la tricyclopentylphosphine pour stabiliser des complexes de ruthénium au degré d'oxydation 0. En particulier, en présence d'éthylène ils ont pu synthétiser un complexe de ruthénium 0 portant deux ligands tricyclopentylphosphine monodéhydrogénés.[93]

En 2008, P. G. Pringle a décrit la déshydrogénation de tris(*ortho*-isopropylphényl)phosphines par des complexes de platine(II) conduisant à la formation d'une oléfine terminale qui reste coordinée au centre métallique (**II-10**, Figure 17).[94]

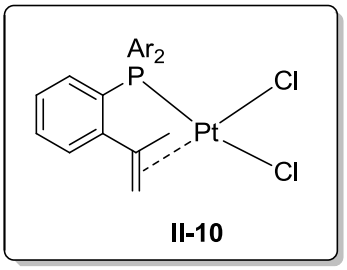


Figure 17 : Complexe de platine(II)

Dans un autre contexte, on trouve des complexes de palladium ou de ruthénium porteurs de ligands phosphine-arènes dans lesquels l'arène est coordiné partiellement.[95] P. R. Sharp rapporte notamment un cluster dicationique trinucléaire de palladium coiffé de quatre triphénylphosphines. Dans ce cas, deux des quatre phosphines sont coordinées par le phosphore à un atome de palladium et l'un de leurs substituants phényle est coordiné aux deux autres atomes de palladium (**II-11**, Figure 18).[96]

[93] P. D. Bolton, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2008**, *27*, 5088-5093.
[94] A. Baber, C. Fan, D. W. Norman, A. G. Orpen, P. G. Pringle, R. L. Wingad, *Organometallics* **2008**, *27*, 5906-5910.
[95] P. S. Pregosin, *Chem. Commun.* **2008**, 4875-4884.
[96] S. Kannan, A. J. James, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 215-216.

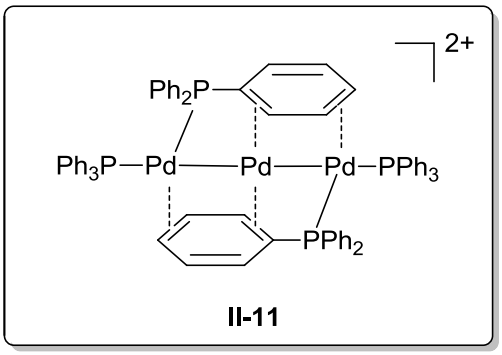


Figure 18 : Complexe trinucléaire de palladium

Les travaux de M. Herberhold et B. Wrackmeyer ont contribué de manière significative à une meilleure compréhension de la chimie de coordination des ligands hybrides. Dès 1995, M. Herberhold rapporte la synthèse d'une nouvelle phosphine : la tri(cyclohepta-2,4,6-trién-1-yl)phosphine. En présence d'un précurseur de rhodium(I) ou d'iridium(I), la phosphine se coordine en tant que ligand L_4 pour former un complexe de géométrie bipyramide à base triangulaire dans lequel le phosphore occupe une position apicale alors que les trois oléfines sont dans le plan équatorial (**II-12**, Figure 19).[97] Le ligand forme ici un panier dans lequel le rhodium est stabilisé à 18 électrons. Le complexe de rhodium réagit notamment avec le (acac)Na ou le CpNa pour former de nouveaux complexes par déplacement d'une ou de deux oléfines du ligand hybride au profit d'une meilleure stabilisation du centre métallique (**II-13** et **II-14**, Figure 19).[98]

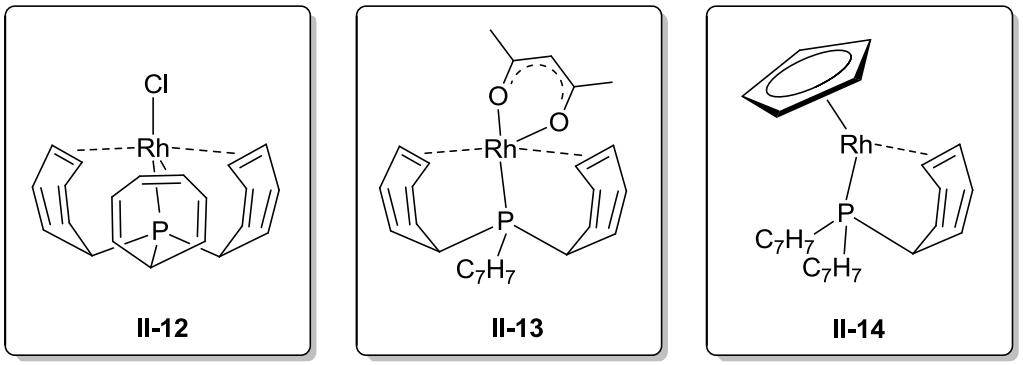


Figure 19 : Complexes de rhodium porteurs de la tricycloheptadiénylphosphine

[97] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, C1-C4.
[98] M. Herberhold, W. Milius, S. Eibl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 341-346.

Par la suite, il a été montré que cette même phosphine, en présence de métaux de transitions du groupe 10, se comporte comme un ligand bidentate pour des complexes plan-carrés ou « half-sandwich » (Figure 20).[99,100,101,102,103]

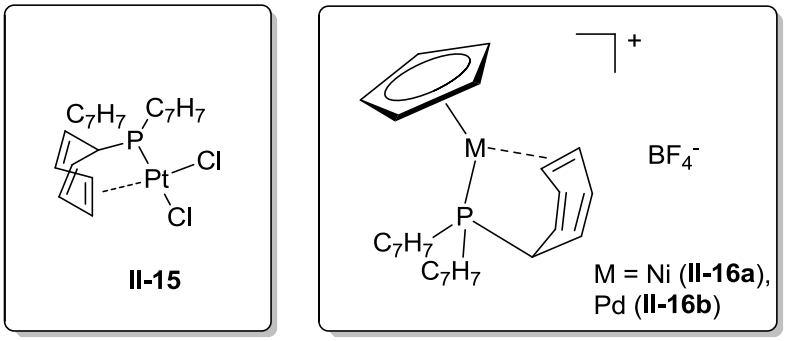


Figure 20 : Complexes de métaux de transitions du groupe 10

Le groupe de H. Grützmacher a décrit, en 1998, des complexes de métaux de transition porteurs d'un ligand dibenzotropylidényldiphénylphosphine, celui-ci possédant un squelette analogue à la cycloheptatriénylphosphine. Dans ces complexes, l'atome de phosphore ainsi que l'une des insaturations sont coordinés au centre métallique (Figure 21).[104,105,106,107] Ce ligand est capable, dans le cas de l'iridium et du rhodium, de stabiliser des complexes de degré d'oxydation (0) mais aussi (-I), comme le montre le complexe d'iridium **II-18** (Figure 21).[108]

[99] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 10-16.
[100] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 173-184.
[101] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 437-445.
[102] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 51-60.
[103] B. Wrackmeyer, B. Ullmann, R. Kempe, M. Herberhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2629-2634.
[104] H. Schönberg, S. Boulmaâz, M. Wörle, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1423-1426.
[105] S. Boulmaaz, S. Loss, H. Schonberg, S. Deblon, M. Worle, R. Nesper, H. Grützmacher, M. Mlakar, *Chem. Commun.* **1998**, 2623-2624.
[106] J. Thomaier, S. Boulmaaz, H. Schonberg, H. Ruegger, A. Currao, H. Grützmacher, H. Hillebrecht, H. Pritzkow, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 947-958.
[107] S. Deblon, L. Liesum, J. Harmer, H. Schönberg, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 601-611.
[108] S. Deblon, H. Ruegger, H. Schonberg, S. Loss, V. Gramlich, H. Grützmacher, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 83-92.

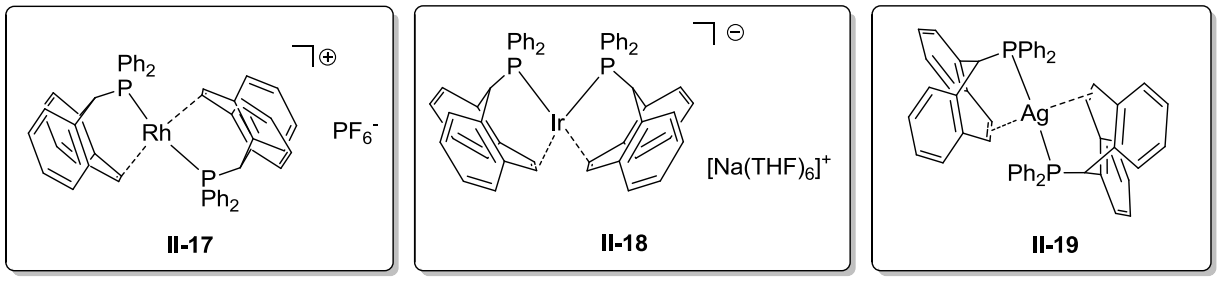


Figure 21 : Complexes de métaux de transition porteurs d'un ligand dibenzo-tropylidényldiphénylphosphine

H. Grützmacher a également décrit une version diphosphine P-chirogénique de son ligand ainsi qu'une tris(dibenzotropylidényl)phosphine, inspirée des travaux de B. Wrackmeyer. Cette dernière, très encombrée, se comporte comme un tétrapode une fois coordiné au rhodium (Figure 22).[109,110]

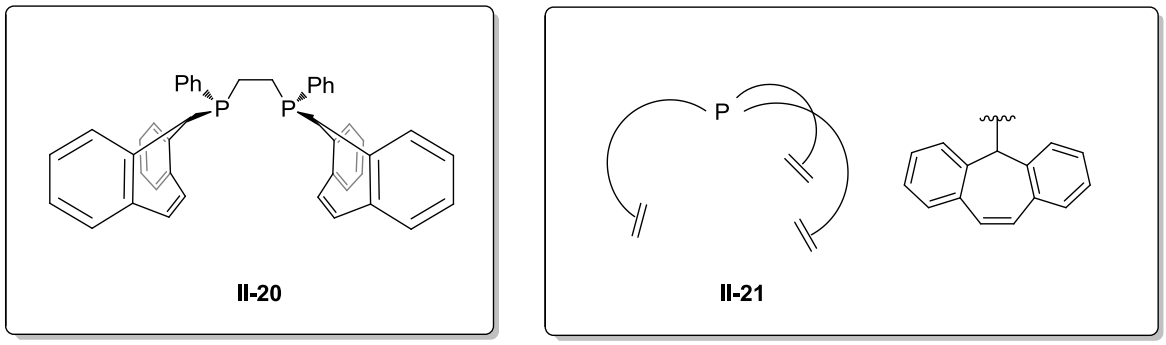


Figure 22 : Autres ligands comportant le motif tropylidényle

Nous pouvons également citer les complexes de palladium décrit par T. B. Marder et A. Lei [111] comportant deux ligands phosphino-alcènes (**II-22**, figure 11). S. L. Buchwald a également utilisé un ligand à motif phénanthrène dans un complexe de palladium (**II-23**, Figure 23)[112] et M. Widhalm a engagé un ligand de type homoallylphosphine sur un complexe de rhodium (**II-24**, Figure 23).[113]

[109] C. Laporte, C. Böhler, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 227-234.
[110] U. Fischbach, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2654-2667.
[111] H. Zhang, X. Luo, K. Wongkhan, H. Duan, Q. Li, L. Zhu, J. Wang, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, A. Lei, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3823-3829.
[112] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162-1163.
[113] P. Kasák, V. B. Arion, M. Widhalm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3084-3090.

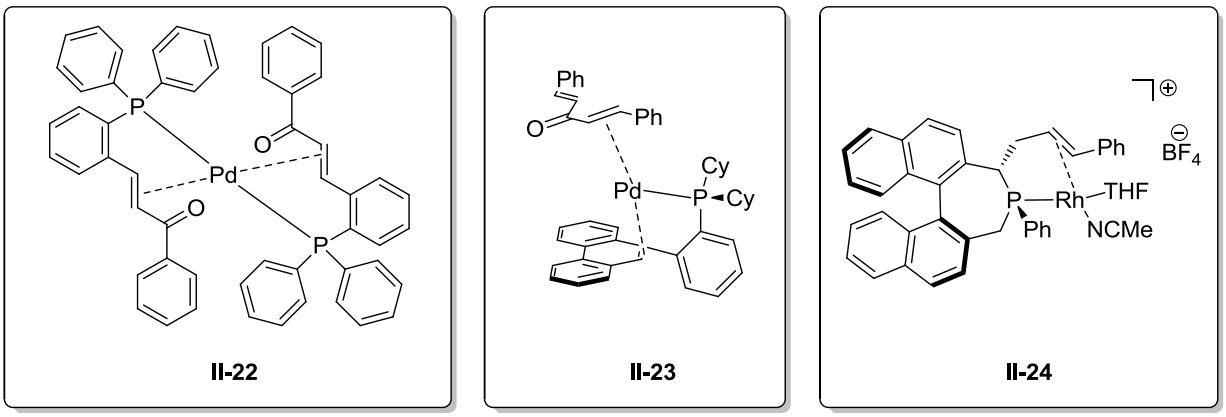


Figure 23 : Représentation des complexes II-22, II-23 et II-24

Enfin, P. Štěpnička a synthétisé des alcénylferrocènylphosphines (**II-25**, Figure 24) qu'il a ensuite utilisé pour leur chiralité planaire dans des réactions d'alkylation allylique asymétrique catalysées par du palladium.[114] On retrouve également une N-allylaminophosphine coordinée à du palladium ou du platine en version mono et bidentate (**II-26a-b** et **II-27a-b**, Figure 24).[115]

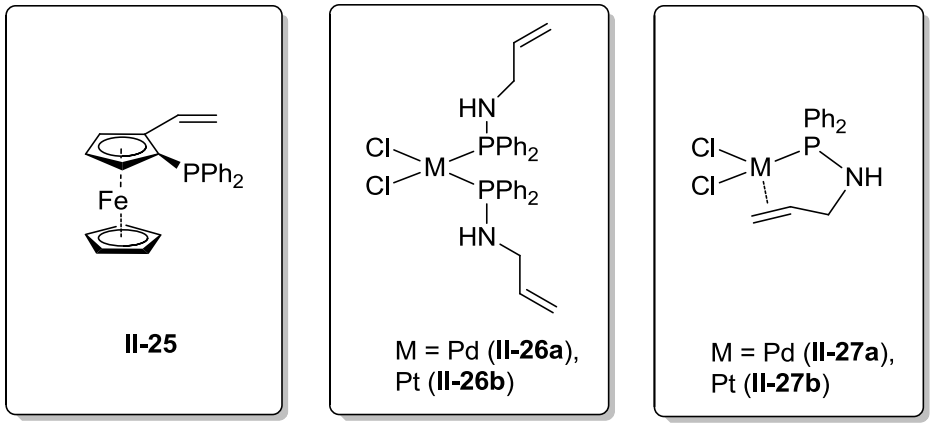


Figure 24 : Représentations des composés II-25 à II-27b

[114] P. Stepnicka, M. Lamac, I. Císarová, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 446-456.
[115] A. M. Z. Slawin, J. Wheatley, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 713-720.

II. Utilisations de complexes porteurs de ligands phosphino-alcène

En 1995, S. Sabo-Etienne a utilisé un complexe de ruthénium comportant un ligand phosphino-allyle pour catalyser la réaction de silylation déshydrogénante de l'éthylène (Schéma 19), même si le rôle exact du ligand n'est pas discuté dans ces travaux.[116]

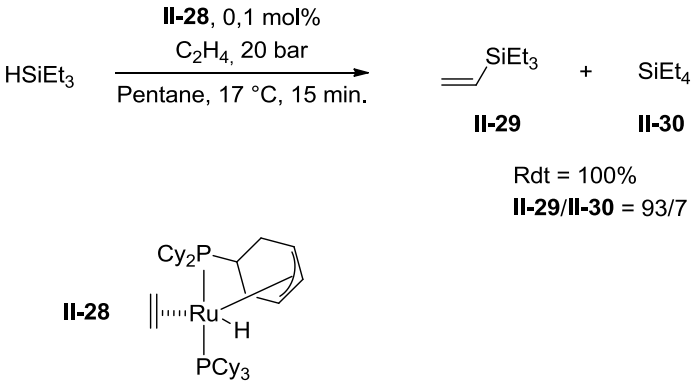


Schéma 19

En 2005, le groupe de P. Le Floch a décrit la catalyse de réactions de couplage de Suzuki-Miyaura en faisant intervenir un complexe de palladium porteur d'un ligand de la classe des dibenzotropylidényldiphénylphosphines (Schéma 20).[117] Pour expliquer le choix de cette réaction en tant que réaction-test pour ce complexe, les auteurs mettent en avant le fait que celle-ci doit être facilitée par l'emploi de ligands combinant des propriétés d'accepteur π (pour favoriser l'élimination réductrice) et de donneurs σ (pour faciliter l'addition oxydante). De plus, le mécanisme de cette réaction fait intervenir une espèce de palladium au degré d'oxydation 0. L'emploi d'un ligand phosphino-alcène contribue à stabiliser cet intermédiaire, ce qui empêche la décomposition prématurée du catalyseur, autorisant ainsi l'utilisation de faibles charges de catalyseurs tout en observant un nombre de cycles important ($9{,}9.10^5$ pour la réaction décrite Schéma 20).

[116] M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1995**, *14*, 1082-1084.
[117] C. Thoumazet, L. Ricard, H. Grützmacher, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 1592-1594.

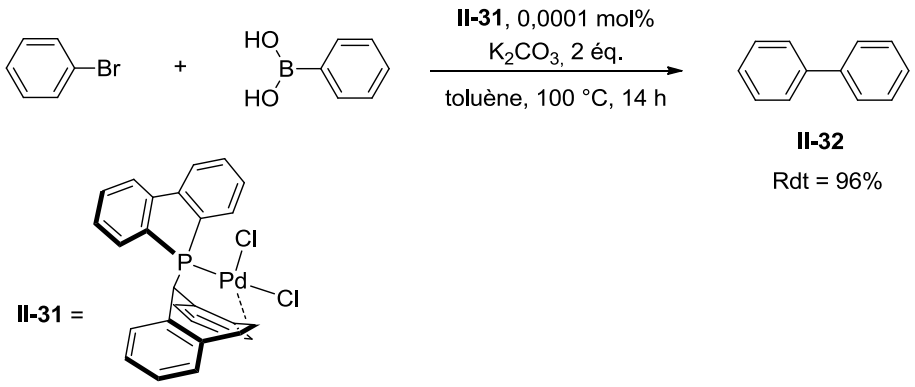


Schéma 20

L'année suivante le même groupe a décrit l'hydroformylation catalytique d'oléfines en utilisant un complexe cationique de rhodium(I) porteur d'un ligand cyclooctadiène et d'un ligand hybride aminophosphole-alcène (**II-33**, Schéma 21). L'activité de ce complexe est importante dans des conditions douces pour les oléfines 1,2 et 1,1-disubstituées. Dans le cas du cyclohexène, des fréquences de rotation de 400 h^{-1} ont été observées. Les propriétés π-acceptrices du phosphole et de l'oléfine seraient à l'origine de cette activité.[118]

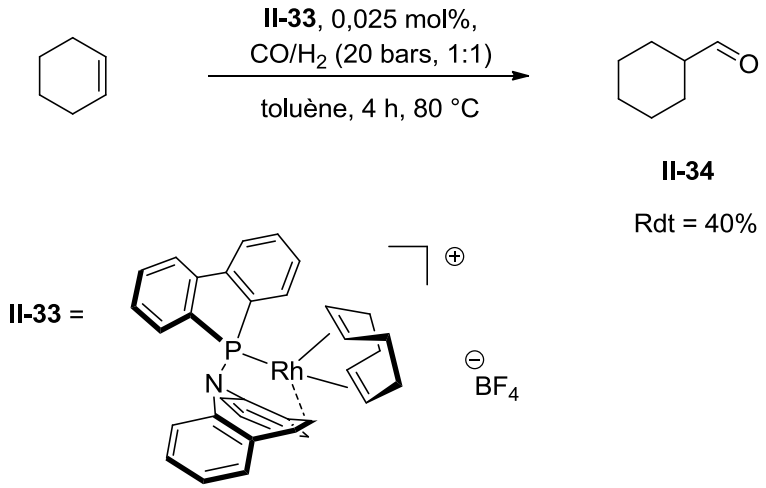


Schéma 21

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

Récemment, le groupe d'A. Lei a étudié la réaction de couplage de Negishi catalysée par un complexe de palladium porteur d'un ligand hybride phosphine-oléfine pauvre en électrons (**II-35**, Schéma 22).[119] Le même groupe a réalisé plus tard une étude cinétique de cette réaction montrant que l'utilisation de ce ligand (plutôt que de deux ligands phosphines comme décrit auparavant) permettait d'augmenter considérablement le nombre de cycles ainsi que les sélectivités. Selon cette étude, ces améliorations sont dues à l'emploi d'une oléfine pauvre en électrons comme ligand qui permet d'accélérer l'étape d'élimination réductrice.[111]

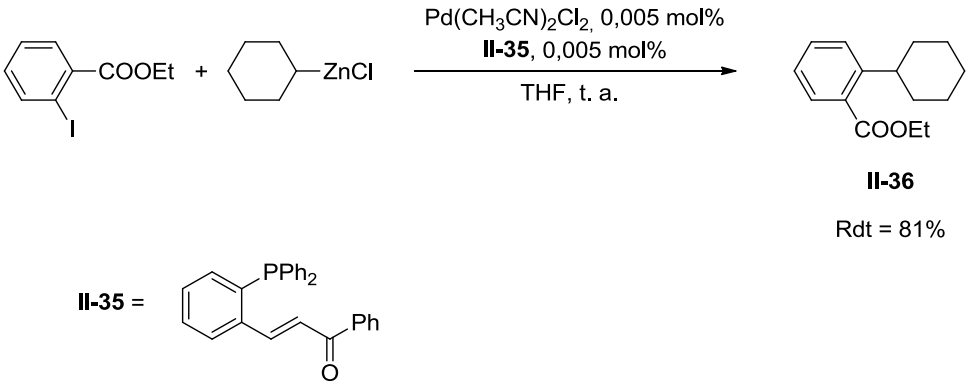


Schéma 22

Le groupe de J. A. Ellman a utilisé des complexes de rhodium pour catalyser la fonctionnalisation d'hétérocycles *via* une activation C-H (Schéma 23).[120,121] Le complexe de rhodium comportant un ligand phosphino-alcène est formé *in situ*.

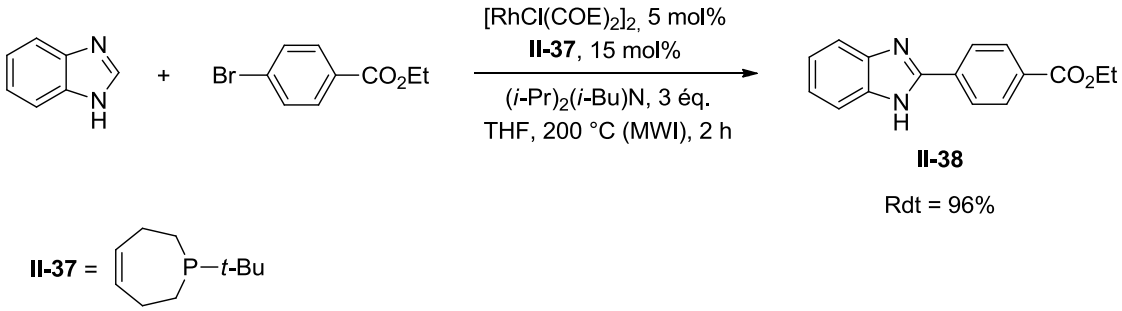


Schéma 23

[119] X. Luo, H. Zhang, H. Duan, Q. Liu, L. Zhu, T. Zhang, A. Lei, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4571-4574.
[120] J. C. Lewis, A. M. Berman, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2493-2500.
[121] J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013-1025.

Le mécanisme de cette réaction fait tout d'abord intervenir la coordination de l'hétérocycle à la place du ligand L (COE) pour former l'intermédiaire **II-40** qui se réarrange en carbène **II-41**. Le rhodium subit alors l'addition oxydante du bromure d'aryle pour donner le complexe **II-42** qui évolue vers le complexe **II-43** après perte d'une molécule de HBr. Finalement, une élimination réductrice permet de libérer le produit cible tout en régénérant l'espèce catalytique **II-39** (Schéma 25). En raison des excellents rendements ainsi que des longues durées de vie observées pour ce catalyseur, les auteurs supposent une stabilisation du centre métallique par la coordination hémilabile de l'oléfine. Cette hypothèse est confortée par le fait que l'emploi de *bis*(phosphines) ou de ligands P-N pour la même réaction a donné des rendements faibles ou nuls.

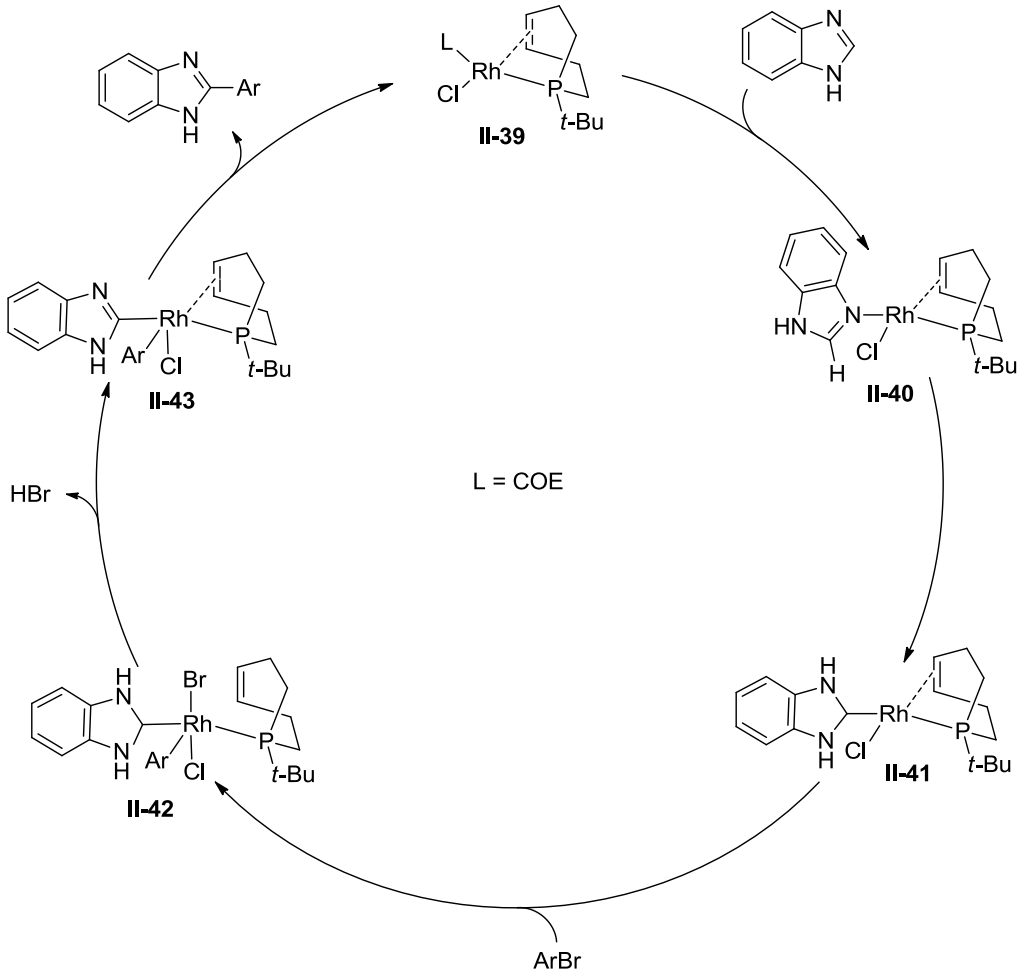


Schéma 24

En 2009, le groupe de M. Taillefer a décrit la synthèse d'une butadiénylphosphine utilisée avec du cuivre(I) pour des réactions d'arylations catalytiques de type Ullmann.[122] Ainsi, la réaction entre le bromobenzène et le pyrazole réalisée avec seulement CuI conduit à un rendement de 5% après 26 heures alors que la présence de deux équivalents de butadiénylphosphine permet d'atteindre 100% de rendement en 4 heures (Schéma 25). Même si la coordination d'une insaturation n'a pas été mise explicitement en évidence, la basicité de la phosphine ne suffit pas à expliquer cette activité. En effet, lorsque la méthyldiphénylphosphine est utilisée, le rendement ne dépasse pas les 10% dans les mêmes conditions.

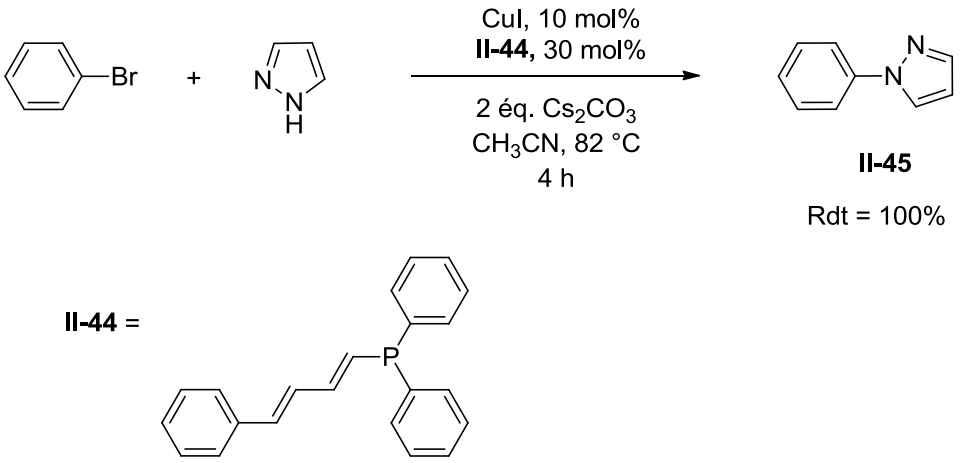


Schéma 25

III. Diènes chiraux et ligands phosphine-oléfine chiraux

Si les η^2-oléfines (éthylène, cyclooctène, cyclooctadiène, cymène, etc.) se dissocient facilement du métal et, lui laissant un site vacant, constituent de formidables ligands pour les précurseurs catalytiques, certains diènes pouvant se coordiner sous forme de chélates donnent des complexes beaucoup plus stables.[123,124] Des études se sont donc focalisées sur la synthèse de diènes chiraux pour des applications en catalyse homogène asymétrique.

[122] H. Kaddouri, V. Vicente, A. Ouali, F. Ouazzani, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 333-336.
[123] F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3364-3366.
[124] J. B. Johnson, T. Rovis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 840-871.

Les travaux pionniers de T. Hayashi sur l'addition-1,4 asymétrique d'acides boroniques sur des cétones α,β-insaturées catalysée par un complexe de rhodium ont montré que des ligands diéniques de type norbornadiène (NBD), réputés labiles, pouvaient rester dans la sphère de coordination du métal tout au long du processus catalytique (Figure 25).[125,126]

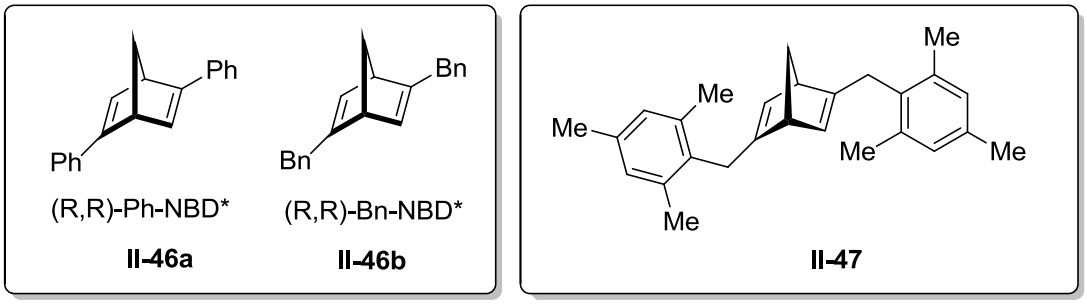


Figure 25 : Dienes chiraux de type norbornadiène

Par la suite, d'autres dienes chiraux ont été décrits sur la base de dienes connus en chimie de coordination. En 2005, T. Hayashi décrit trois nouveaux ligands de symétrie C_2, dérivés disubstitués des bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diène (BND) et bicyclo[3.3.2]déca-2,6-diène (BDD), ligands analogues au cyclooctadiène (COD) (Figure 26). Les complexes de rhodium comportant ces ligands ont montré des inductions asymétriques très élevées en addition-1,4 d'acides boroniques sur des cétones α,β-insaturées mais aussi pour des réactions d'addition-1,2 d'acides boroniques sur des N-4-sulfonylimines.[127,128]

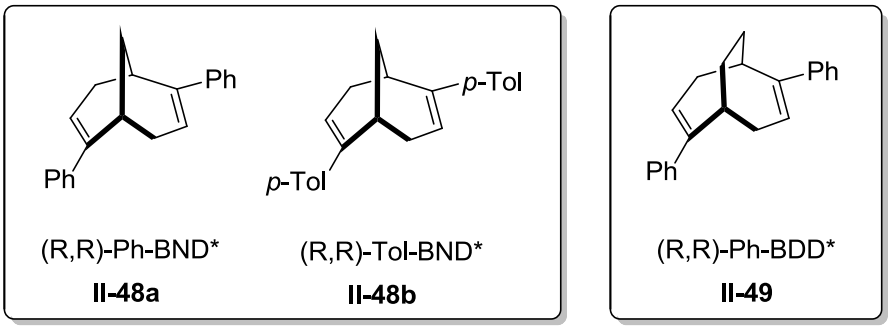


Figure 26 : Dienes de type bicyclononadiène et bicyclodécadiène

[125] T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508-11509.
[126] R. Shintani, K. Ueyama, I. Yamada, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3425-3427.
[127] Y. Otomaru, N. Tokunaga, R. Shintani, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 307-310.
[128] Y. Otomaru, A. Kina, R. Shintani, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1673-1679.

Une version non-pontée a également été décrite par H. Grützmacher : un cyclooctadiène disubstitué coiffé de deux groupements phényle (**II-50**, Figure 27). Dans ce cas, le ligand est obtenu sous la forme d'un racémique. Après coordination au rhodium et utilisation d'une diamine chirale, l'un des deux diastéréoisomères est isolé par recristallisation. La diamine chirale est alors éliminée pour obtenir un complexe de rhodium(I) optiquement pur.[129] T. Hayashi a utilisé la même méthode pour synthétiser un ligand similaire (**II-51**, Figure 27). Ce dernier a conduit à une sélectivité importante pour l'addition du chlorure de phénylzinc sur des cétones α,β-insaturées.[130]

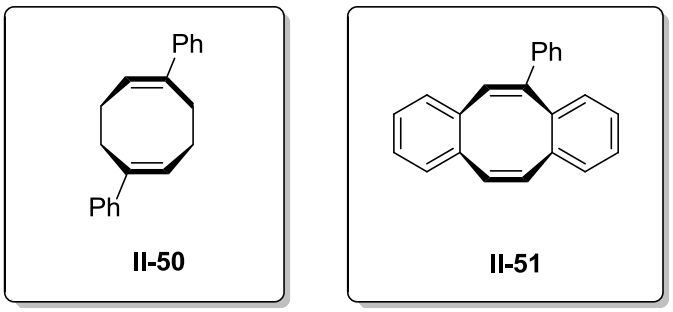


Figure 27 : Diènes chiraux de type cyclooctadiène

Parallèlement, E. M. Carreira a développé une voie de synthèse originale pour obtenir des ligands plus complexes, de type bicyclooctadiène (BOD). Ces diènes chiraux sont très actifs et sélectifs pour des réactions d'addition-1,4 d'acides arylboroniques sur différents accepteurs de Michael. À partir de la L-(-)carvone, il a pu construire une famille de ligands optiquement purs en moins de dix étapes (Schéma 26).[131]

[129] F. Läng, F. Breher, D. Stein, H. Grützmacher, *Organometallics* **2005**, *24*, 2997-3007.
[130] A. Kina, K. Ueyama, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5889-5892.
[131] C. Defieber, J.-F. Paquin, S. Serna, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3873-3876.

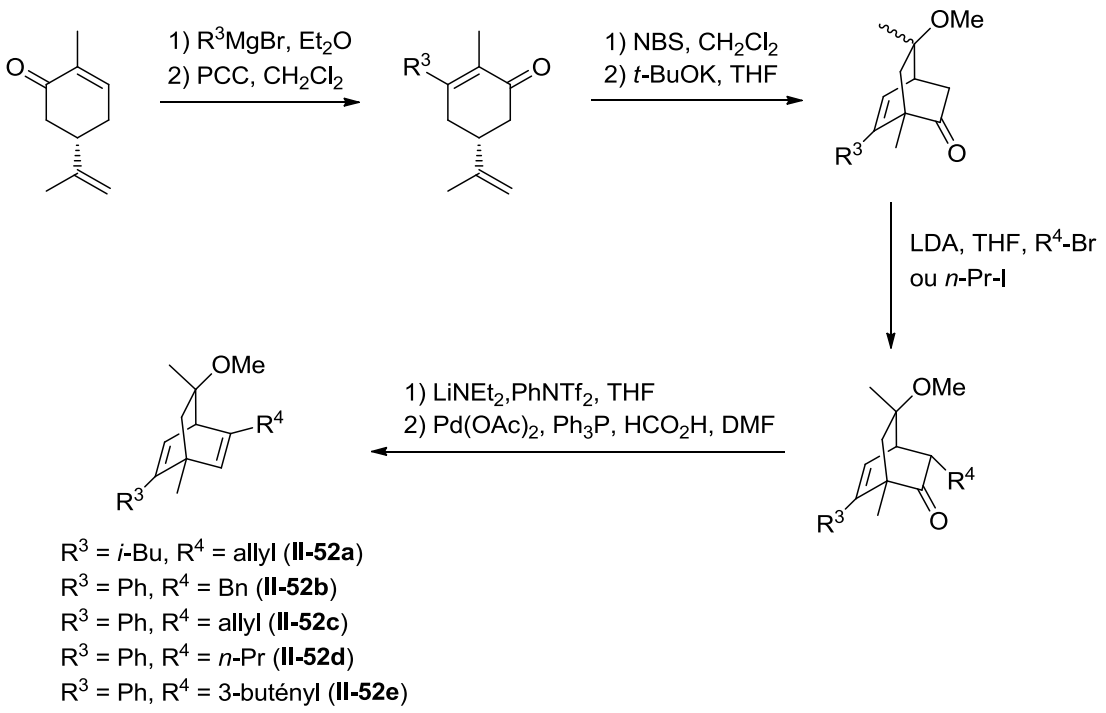


Schéma 26

Par la suite, ce travail a conduit à d'autres ligands du même type.[132,133] Parmi ceux-ci on trouve les diènes **II-53a-d** qui permettent d'obtenir de bons excès énantiomériques pour la résolution cinétique de carbonates allyliques (Figure 28).[134]

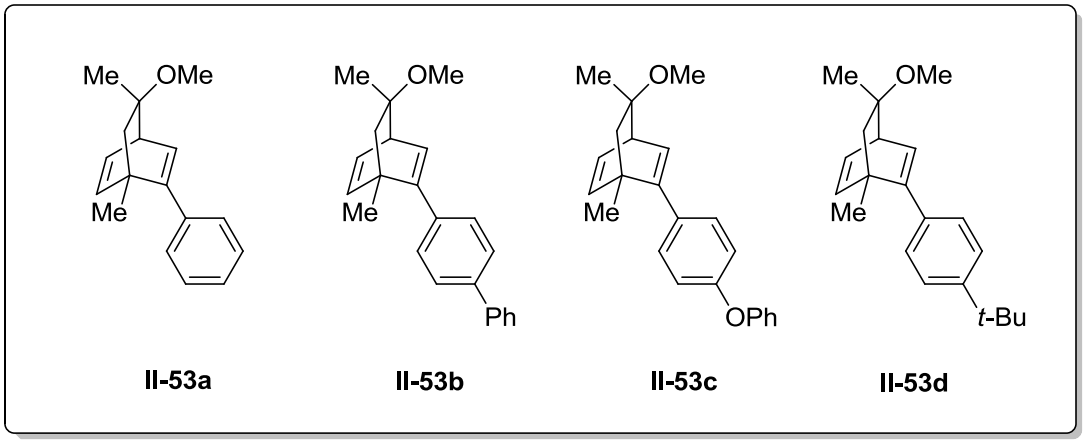


Figure 28 : [2.2.2] Bicyclooctadiènes

[132] J.-F. Paquin, C. Defieber, C. R. J. Stephenson, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10850-10851.
[133] T. C. Fessard, S. P. Andrews, H. Motoyoshi, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9331-9334.
[134] C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1628-1629.

T. Hayashi décrit, quant à lui, une synthèse alternative pour obtenir des diènes similaires (Figure 29). Ici encore, la synthèse est assez complexe à partir de la [2.2.2]-bicycloocta-2,5-dione. Ces ligands ont montré de bonnes inductions pour des réactions d'arylations asymétriques de N-tosylarylimines,[135] de cyclisations arylantes asymétriques d'alcylnylaldéhydes,[136] mais également pour diverses additions-1,4.[137,138,139]

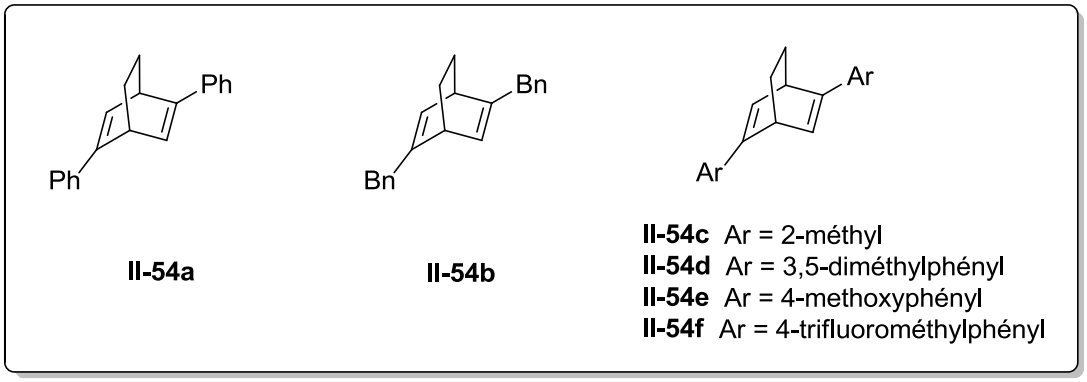


Figure 29 : Diènes de type BOD

Plus récemment, G.-Q. Lin et M.-H. Xu ont développé de nouveaux diènes chiraux avec une architecture différente (Figure 30). Là encore, les résultats en addition-1,4 asymétrique sont excellents.[140]

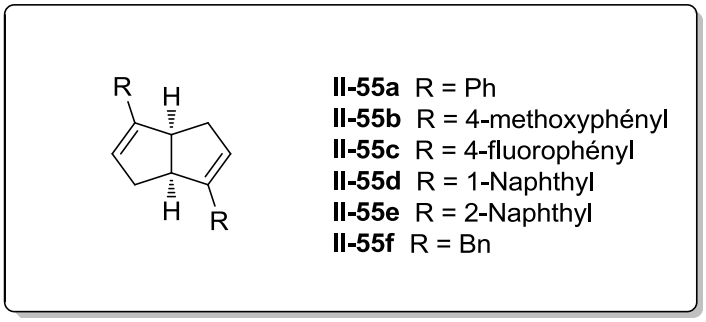


Figure 30 : [3.3.0]bicyclodiènes

[135] N. Tokunaga, Y. Otomaru, K. Okamoto, K. Ueyama, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13584-13585.
[136] R. Shintani, K. Okamoto, Y. Otomaru, K. Ueyama, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 54-55.
[137] Y. Otomaru, K. Okamoto, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2503-2508.
[138] R. Shintani, W.-L. Duan, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5628-5629.
[139] F.-X. Chen, A. Kina, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 341-344.
[140] C.-G. Feng, Z.-Q. Wang, P. Tian, M.-H. Xu, G.-Q. Lin, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1511-1516.

Dans un registre différent, H. Du a développé la synthèse d'une série de diènes chiraux provenant du *D*-mannitol et du 1,5-hexadiène (Figure 31) et sélectifs en addition-1,4 asymétrique d'acide phénylboronique sur des cétones α,β-insaturées.[141]

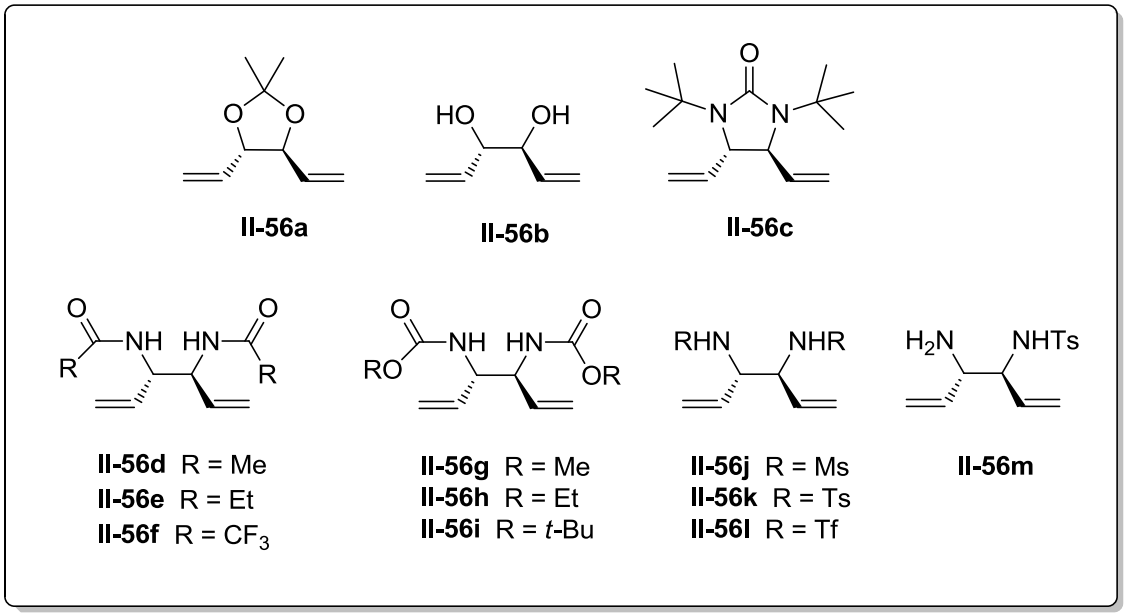


Figure 31 : Diènes chiraux acycliques

Sur la base de ces travaux, des ligands phosphine-oléfine chiraux ont été décrits. L'oléfine, dans ce cas, permet la création d'un environnement chiral à proximité du centre métallique tout en conservant une bonne coordination du ligand grâce au phosphore.[142]

Ainsi, H. Grützmacher a utilisé un complexe d'iridium porteur du ligand dibenzo-tropylidényldiphénylphosphine fonctionnalisé pour catalyser l'hydrogénation asymétrique d'imines (Schéma 27). [143] La réaction a lieu avec d'excellents rendements et les énantiosélectivités observées sont remarquables. Deux ans plus tard, cette équipe a décrit un ligand similaire, substitué avec un phényle à la place du groupement menthyloxy. Une étude a été menée pour examiner la labilité de la partie oléfine dans des réactions catalytiques d'hydrogénation.[144]

[141] Y. Wang, X. Hu, H. Du, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5482-5485.
[142] C. Defieber, H. Grützmacher, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4482-4502.
[143] P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Böhler, H. Rüegger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4198-4205.
[144] E. Piras, F. Läng, H. Rüegger, D. Stein, M. Wörle, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5849-5858.

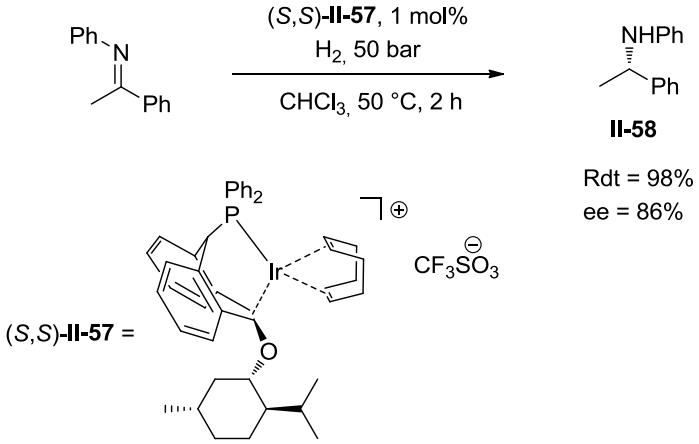


Schéma 27

De la même façon, E. M. Carreira a décrit une réaction de substitution allylique asymétrique catalysée par un complexe d'iridium.[145, 146] Le complexe portant le ligand phosphino-alcène (**II-59**, Schéma 28) est préparé *in situ*. Comme précédemment, les excès énantiomériques obtenus sont élevés.

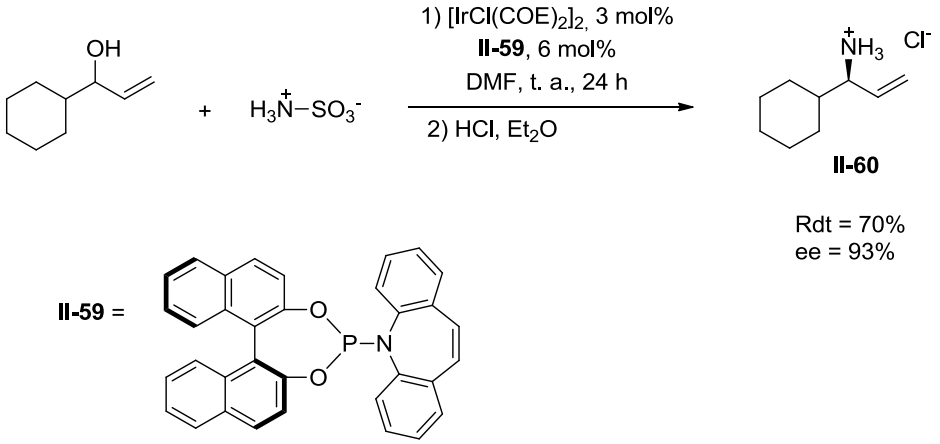


Schéma 28

[145] C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3139-3143.
[146] M. Roggen, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11917-11919.

Le groupe de T. Hayashi a réalisé en 2005 une réaction d'addition-1,4 asymétrique d'acides arylboroniques sur des maléimides catalysée par un complexe de rhodium porteur d'un ligand hybride de type phosphino-norbornène (Schéma 29).[147]

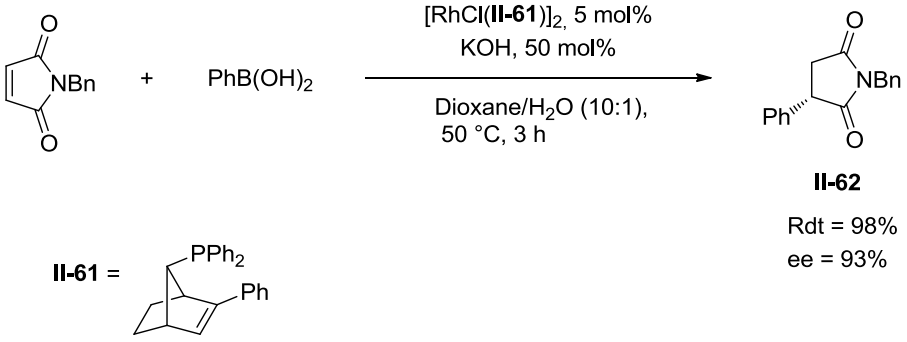


Schéma 29

En utilisant cette réaction, le groupe de T. Hayashi a ainsi pu effectuer la synthèse d'un des énantiomères de la pyrrolidine **II-64** (Schéma 30), puissant antagoniste des récepteurs α_2 adrénergiques développé par Novartis.

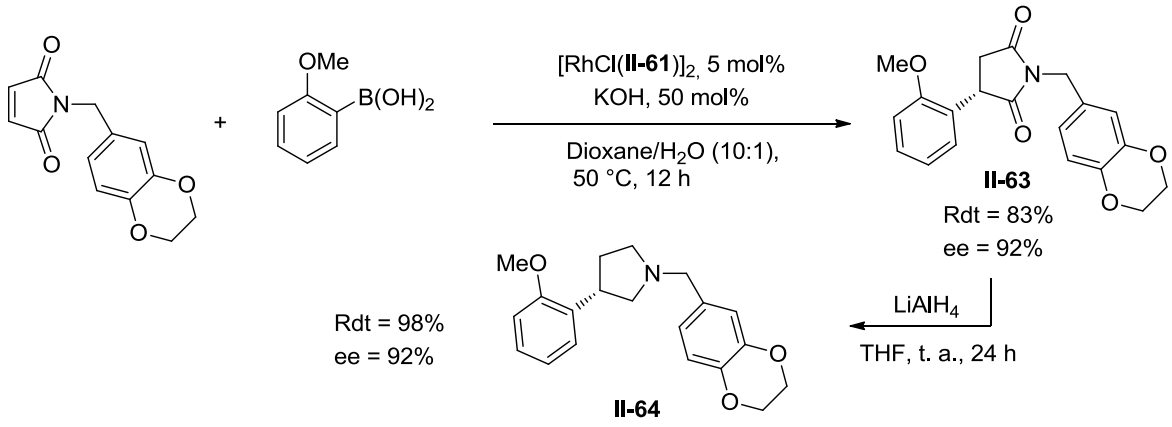


Schéma 30

[147] R. Shintani, W.-L. Duan, T. Nagano, A. Okada, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4611-4614.

Parallèlement, T. Hayashi décrit une réaction d'alkylation allylique asymétrique catalysée par un complexe de palladium(II) porteur du même ligand phosphino-alcène. Là encore, les rendements sont quantitatifs et les excès énantiomériques sont très élevés (Schéma 31).[148]

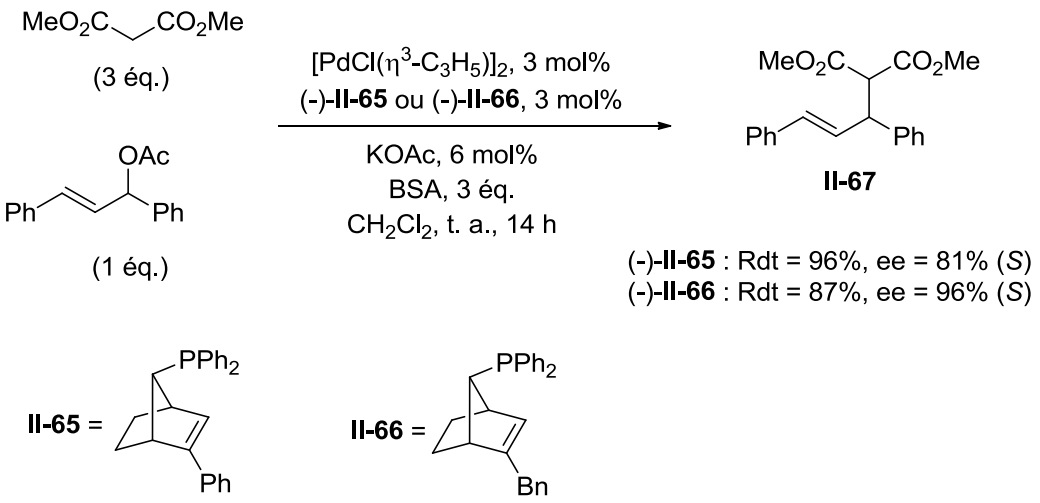


Schéma 31

Par la suite, cette même équipe a développé toute une famille de ligands basés sur le norbornène pour étudier les effets stériques éventuels en variant les groupements aryles de la phosphine. Ces ligands ont été testés dans des réactions d'addition-1,4 asymétrique d'acides arylboroniques sur des cétones α,β-insaturées ou des maléimides.[149]

Très récemment, le groupe de T. Hayashi a présenté une nouvelle famille de ligands phosphino-alcène. Ceux-ci, obtenus en quatre étapes (contre huit pour le ligand **II-61**), sont formés d'un fragment diphénylphosphine et d'un dihydropyrrole chiral. Les auteurs accèdent à un meilleur contrôle de la chiralité par l'intermédiaire des substituants du pyrrole. Les résultats obtenus pour des réactions d'additions asymétriques d'organoboroxydes sur des *N*-sulfonylimines sont convaincants (Schéma 32).[150]

[148] R. Shintani, W.-L. Duan, K. Okamoto, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3400-3405.
[149] W.-L. Duan, H. Iwamura, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2130-2138.
[150] R. Shintani, R. Narui, Y. Tsutsumi, S. Hayashi, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6123-6125.

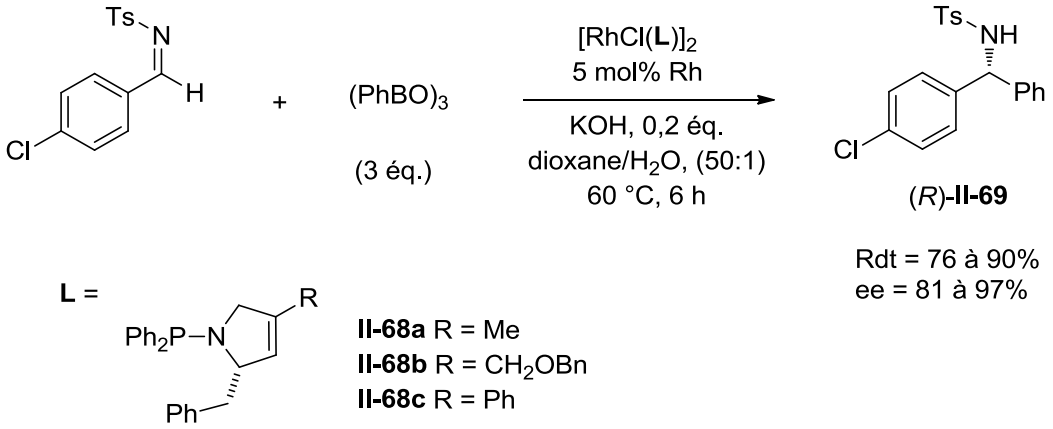


Schéma 32

Parmi les autres équipes travaillant dans le domaine, on retrouve celle de M. M. K. Boysen qui a développé la synthèse de la *gluco*-enoPhos (**II-70**, Schéma 33), un ligand hybride phosphinito-alcène, en sept étapes au départ du D-glucose. Ce ligand a été testé pour des réactions d'addition-1,4 d'acides phénylboroniques sur des cétones α,β-insaturées, permettant d'atteindre des excès énantiomériques de 99% (Schéma 33).[151,152]

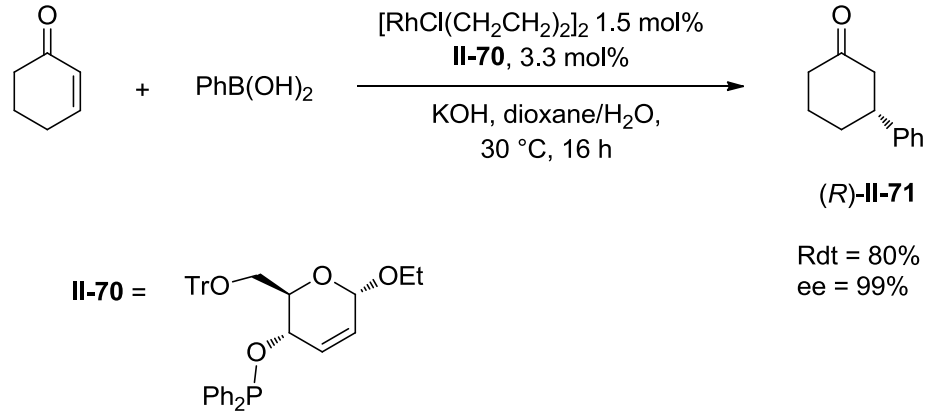


Schéma 33

On retrouve également le groupe de R. Dorta qui a réalisé un travail très important pour synthétiser une famille de ligands hybrides chiraux de type dibenzazépine-phosphino-alcène (Schéma 34). À partir de la dichlorophosphine **II-72** (Schéma 34), six nouvelles phosphines

[151] T. Minuth, M. M. K. Boysen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4212-4215.
[152] H. Grugel, T. Minuth, M. M. K. Boysen, *Synthesis* **2010**, *2010*, 3248,3258.

chirales ont été obtenues, complexées sur du rhodium(I) et utilisées pour des réactions d'additions-1,4 d'acides arylboroniques sur des cétones α,β-insaturées. [153] Les meilleurs résultats, rendements quantitatifs et excès énantiomériques excellents, ont été obtenus en utilisant le ligand **II-77** (Schéma 34) en seulement 1 h avec une faible charge de rhodium (1,5 mol%).[154]

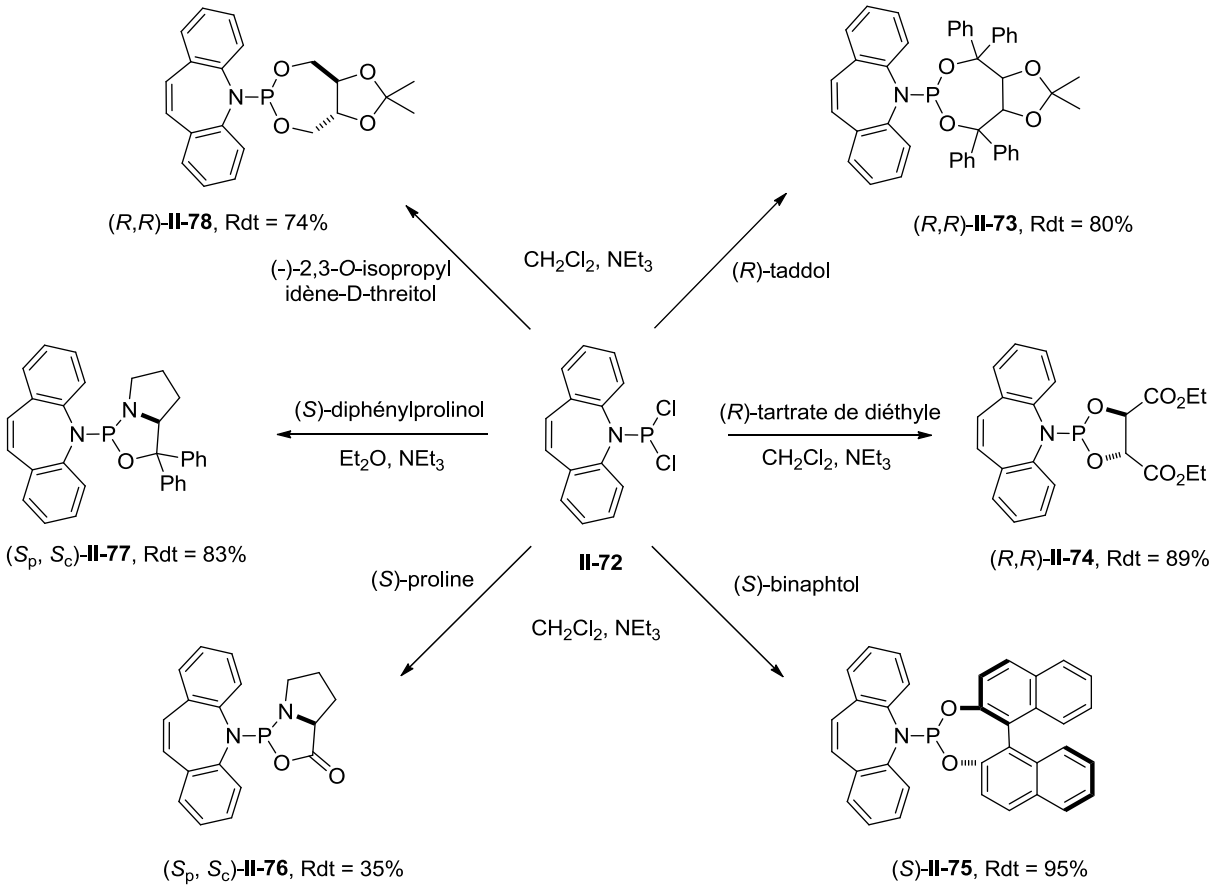


Schéma 34

Dernièrement, le groupe de H. Du a grandement contribué au développement de réactions de substitutions allyliques asymétriques catalysées au palladium. Pour cela, cette équipe a mis au point la synthèse de ligands phosphino-alcène avec l'oléfine en position terminale. L'un d'entre eux, dérivant directement du L-tartrate de diéthyle (**II-79**, Schéma 35), donne de très bons rendements ainsi qu'une très bonne induction asymétrique pour des réactions d'alkylations allyliques (Schéma 35). Ce système est également très actif pour des réactions d'aminations

[153] R. Mariz, A. Briceño, R. Dorta, R. Dorta, *Organometallics* **2008**, *27*, 6605-6613.
[154] E. Drinkel, A. Briceño, R. Dorta, R. Dorta, *Organometallics* **2010**, *29*, 2503-2514.

asymétriques et d'éthérifications asymétriques catalysées par du palladium. Dans tous les cas, les excès énantiomériques sont supérieurs à 90%. Les auteurs ont également montré que la présence de l'oléfine avait un impact direct sur les excès. Si la version hydrogénée du ligand est utilisée dans les mêmes conditions, la réaction reste quantitative mais l'excès énantiomérique est diminué de moitié. L'oléfine participe donc de manière directe à l'environnement chiral du métal.[155]

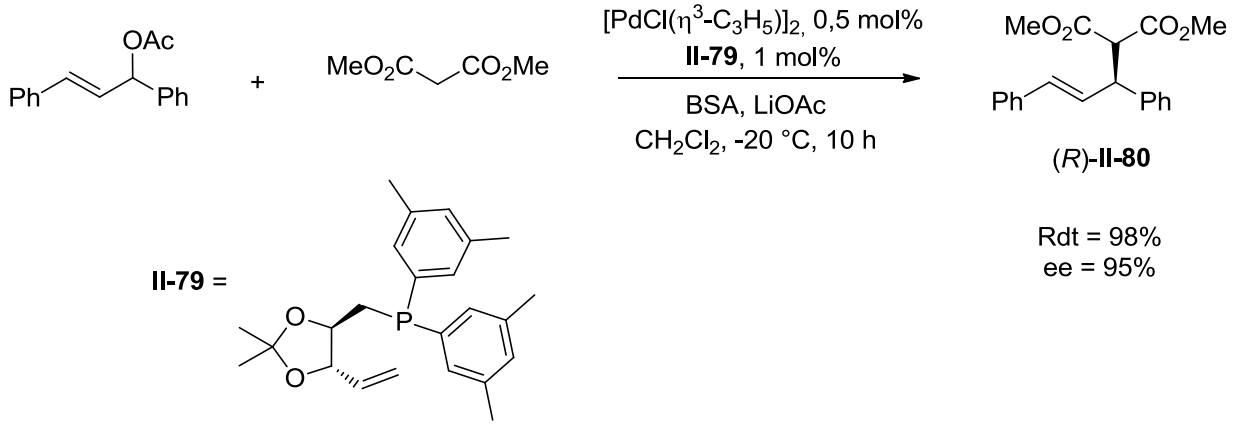


Schéma 35

En 2011, ce groupe a également décrit la synthèse d'une phosphine, comportant un motif binaphtyle ainsi qu'une oléfine terminale, en quatre étapes à partir du (*S*)-binol. Ce ligand se révèle très efficace pour des réactions d'alkylations allyliques asymétriques d'indoles et de pyrroles avec des acétates de 1,3-diphényl-2-propényle (Schéma 36).[156] Afin d'étudier l'effet de l'oléfine, l'expérience a été menée avec une version hydrogénée (**II-82**, Schéma 36) du ligand ainsi qu'avec une version méthoxy (**II-83**, Schéma 36). Dans les deux cas, la réaction ne se fait tout simplement pas. De plus, le nombre d'équivalents de phosphine par rapport au palladium est crucial puisque lors de l'utilisation d'une phosphine-alcène pour un métal, la réaction est quantitative et l'excès énantiomérique est total. En revanche, quand deux équivalents de phosphine sont utilisés, le rendement et l'excès chutent à 35 et 64% respectivement. Il y a donc un effet double liaison très important dans ce cas.

[155] Z. Liu, H. Du, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3054-3057.
[156] Z. Cao, Y. Liu, Z. Liu, X. Feng, M. Zhuang, H. Du, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2164-2167.

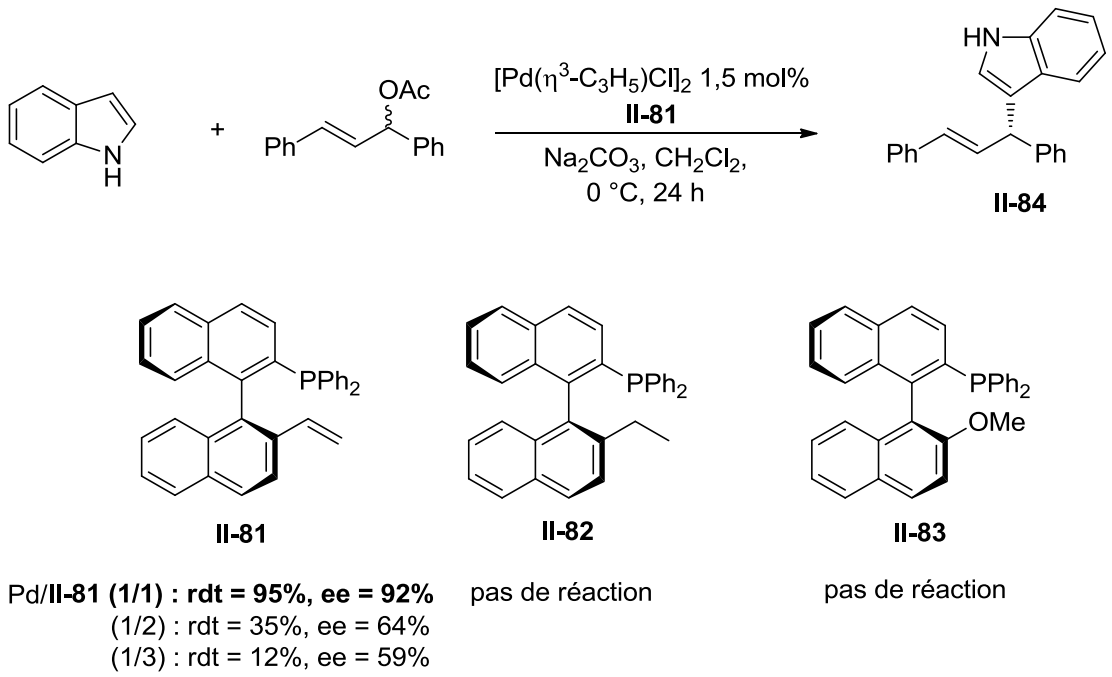


Schéma 36

Très récemment, ce groupe a décrit des réactions d'éthérifications allyliques asymétriques au moyen d'oximes en utilisant leur ligand binaphtyl. Là encore, les auteurs mettent en évidence l'importance de la double liaison en position terminale.[157]

Dans notre équipe, A. Perrier a développé une nouvelle réaction d'hydrophosphination de diènes et de triènes. Il a montré que cette réaction était sélective en produit d'addition-1,2 ou 1,4 suivant qu'une quantité catalytique de *n*-BuLi[158] ou d'un complexe de titane[77] est utilisée (Schéma 37). Cette méthode donne donc accès à des allylphosphines ou à des homoallylphosphines puisqu'il est possible de choisir la position de la double liaison par rapport au phosphore par simple changement des conditions réactionnelles.

[157] Z. Cao, Z. Liu, Y. Liu, H. Du, *J. Org. Chem.* **2011**, null-null.
[158] A. Perrier, V. Comte, C. Moïse, P. Richard, P. Le Gendre, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1562-1568.

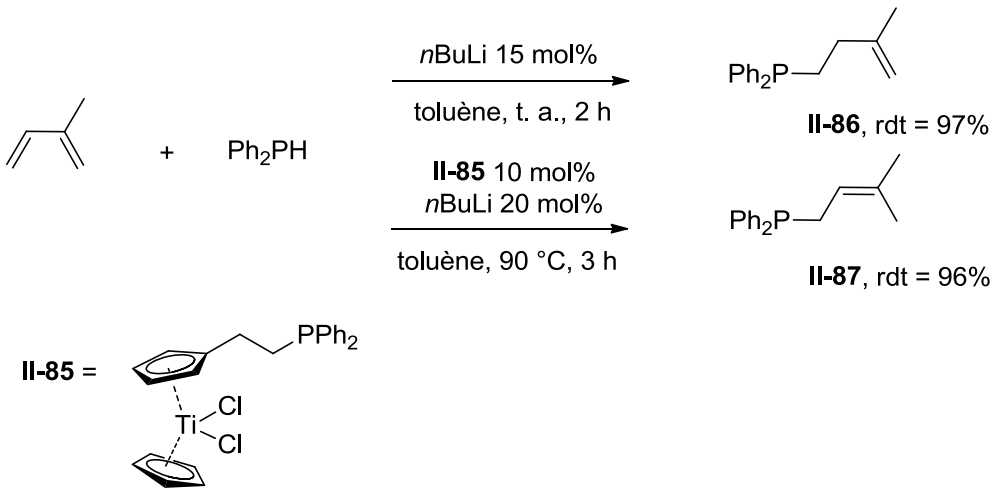


Schéma 37

C’est avec cette bibliothèque de ligands potentiels que nous avons entrepris d’étudier les différents modes de coordination possibles de tels ligands hybrides. Nous avons également supposé que leur propriété chélatante puisse permettre de stabiliser des métaux pour certaines réactions catalytiques avec une faible charge de catalyseur. C'est pourquoi nous ne nous intéresserons ici qu'à des métaux de transition des groupes 8, 9, 10 et 11.

Résultats et discussion

I. Synthèse du ligand

La réaction d'hydrophosphination amorcée par le *n*BuLi permet d'obtenir rapidement des phosphine-alcènes avec de très bons rendements. Lorsque cette réaction est appliquée au cycloheptatriène et à la diphénylphosphine, une nouvelle phosphine est obtenue (Schéma 38).

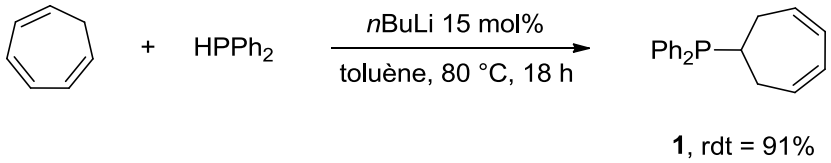


Schéma 38

Le ligand hybride **1** est obtenu en 18 heures avec un rendement isolé de 91%. La phosphine est un solide blanc qui se manipule facilement, ne s'oxyde que lentement à l'air et est soluble dans la plupart des solvants organiques. De plus, avec cette méthode simple, la phosphine peut être synthétisée en grande quantité (de l'ordre de la dizaine de grammes). Des monocristaux ont pu être obtenus par diffusion lente de pentane à travers une solution concentrée de la phosphine **1** dans du dichlorométhane. Une analyse de ces monocristaux par diffraction des rayons X a pu être réalisée (Figure 32).

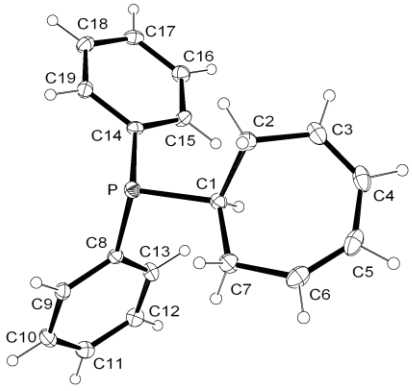


Figure 32 : Vue ORTEP de la (cyclohepta-3,5-diényl)phosphine 1. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%

La phosphine correspond à un signal singulet à -4,6 ppm en RMN du phosphore ^{31}P. Le spectre RMN du proton nous montre que les protons éthyléniques du ligand forment un signal large à 5,86 ppm (Figure 33). Cette isochronie fortuite nous indique que les protons portés par les carbones 2 et 6 ont un environnement magnétique similaire aux protons portés par les carbones 3 et 5. Ce signal devrait *a priori* changer de morphologie lorsqu'une ou les deux doubles liaisons du ligand seront coordinées. Les hydrogènes des groupements phényle forment 2 amas larges d'intégration respective 4 et 6. Une désymétrisation des signaux des groupements phényle sera également une indication de la coordination d'une des deux doubles liaisons.

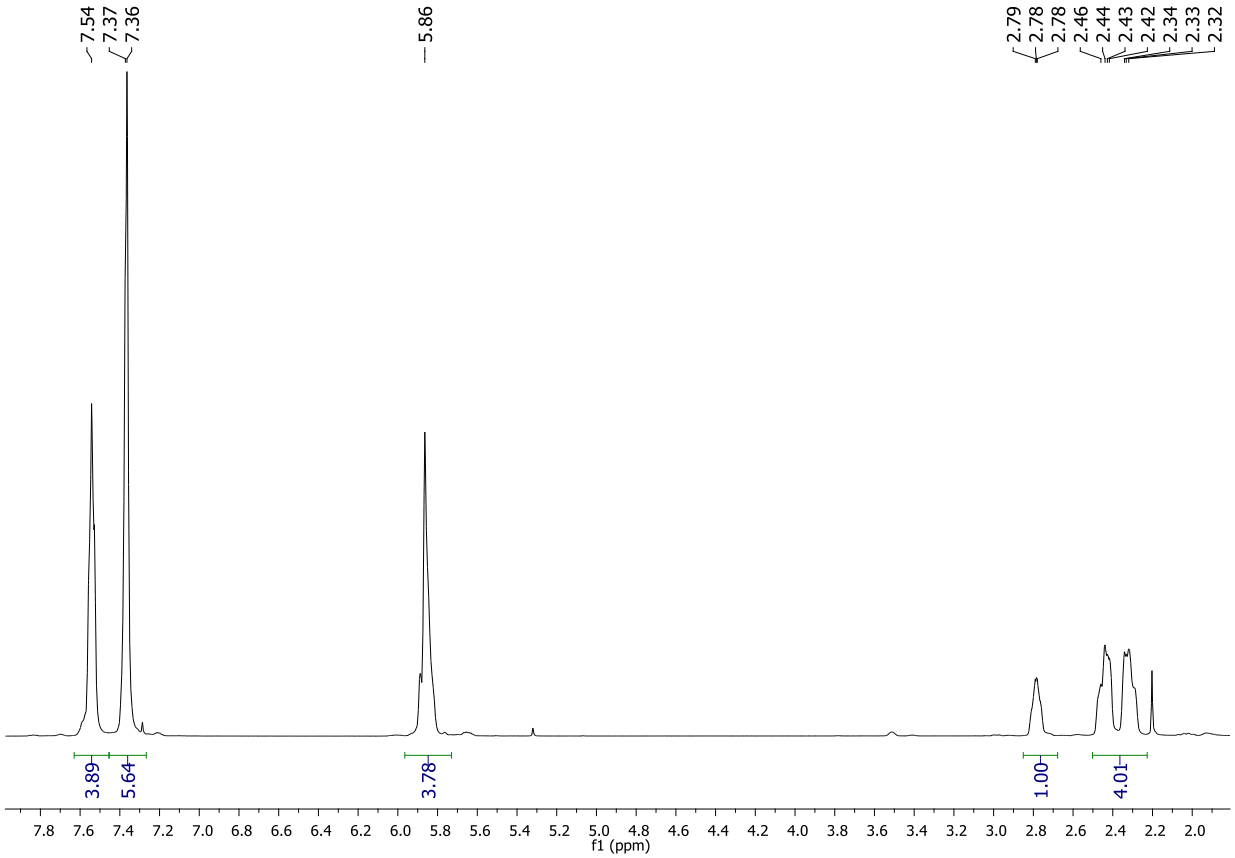


Figure 33 : Spectre RMN ^{1}H de la phosphine 1

Ce nouveau ligand phosphino-cycloheptadiène **1** vient en quelque sorte compléter la série des ligands tropylidényl-phosphines de H. Grützmacher et tricycloheptadiénylphosphine de B. Wrackmeyer (Figure 34). Dans le cas des ligands **2** et **3**, il a été montré que le motif cycloheptatriényle a une conformation bateau figée et que seule la double liaison en trans de

l'atome de phosphore peut se coordiner au centre métallique. La plus grande flexibilité conformationnelle du motif cycloheptadiényle et la position « pseudo-trans » des deux doubles liaisons par rapport à l'atome de phosphore dans le ligand **1** devraient conduire à une chimie de coordination différente.

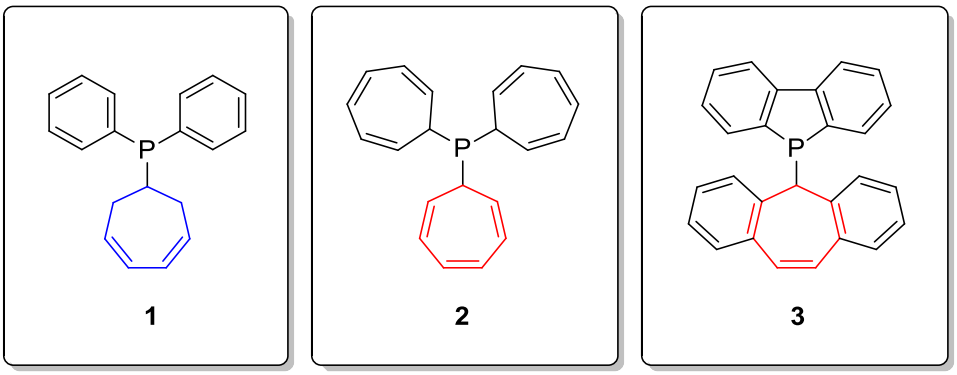


Figure 34 : Tropylidényl et cycloheptadiényl phosphines

Les propriétés de coordination du ligand phosphinocycloheptadiène **1** ont donc été étudiées avec différents métaux de transitions comme le platine, le palladium, le nickel, l'or, le cuivre, le ruthénium ou encore le rhodium. L'influence de la stœchiométrie métal/ligand a également été étudiée. Les nouveaux complexes obtenus peuvent être classés en trois catégories : κ^1 (le ligand est coordiné seulement par le phosphore), κ^1-η^2 (le phosphore et une oléfine sont coordinés), κ^1-η^4 (le phosphore et les deux oléfines sont coordinés).

II. Coordination à la carte

Coordination κ^1

Lorsque deux équivalents de ligand hybride sont mis en présence d'un équivalent de $(COD)PtCl_2$ dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 18 heures, un nouveau complexe organométallique se forme avec un rendement quantitatif (Schéma 39).

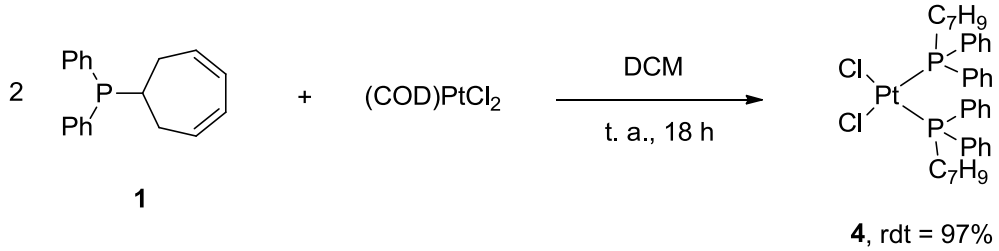


Schéma 39

Ce complexe, plan carré à 16 électrons, porte deux phosphines κ^1-coordinées. En effet, le déplacement chimique en RMN du phosphore est passé de -4,6 à 14,2 ppm, signe d'une coordination de l'atome de phosphore (Figure 35). On remarque également le doublet de satellites caractéristique d'un couplage entre le ^{31}P et le ^{195}Pt qui possède un spin de ½. La constante de couplage, égale à 3690 Hz, nous indique que les atomes de chlore sont en « trans » par rapport aux phosphines et que le complexe adopte une géométrie « cis ». Le spectre RMN du proton est, quant à lui, très similaire à celui de la phosphine libre puisque seul le phosphore est coordiné.

L'obtention de monocristaux, par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée du complexe **4** dans le dichlorométhane, a permis de réaliser une étude par diffraction des rayons X (Figure 36). On voit sur la vue ORTEP que les deux phosphines sont en « cis », confirmant ainsi l'analyse RMN. Le cycloheptadiène adopte une conformation de type chaise et le phosphore se trouve en position « exo », comme lorsque le ligand est libre.

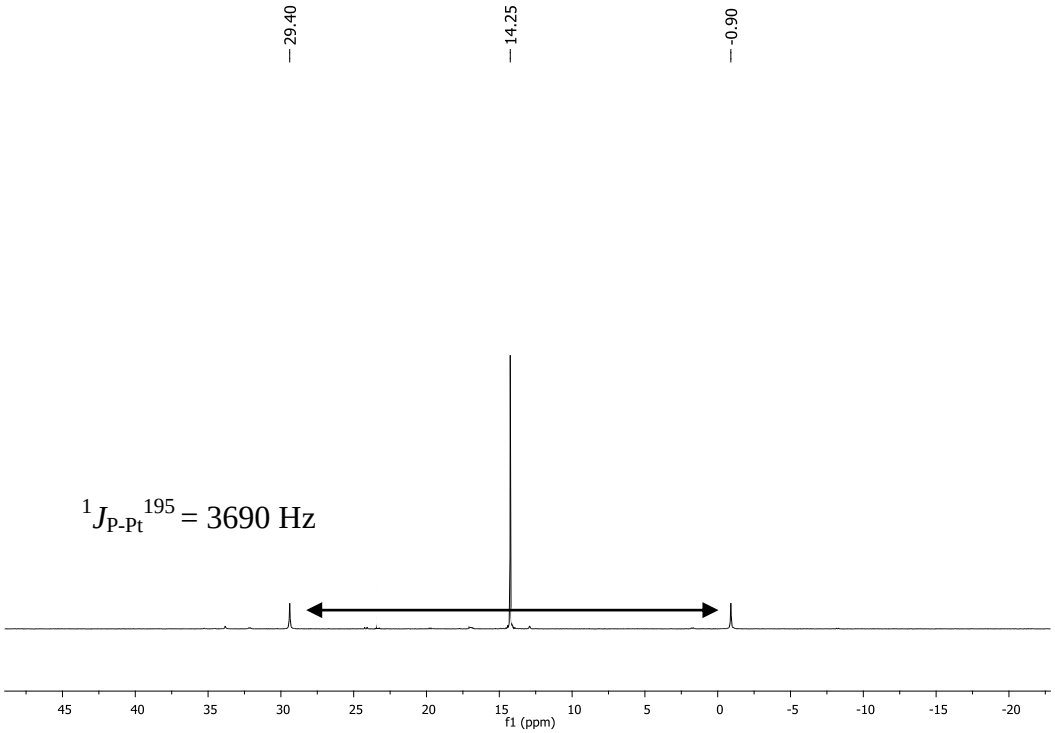


Figure 35 : Spectre RMN ^{31}P du complexe de platine (4)

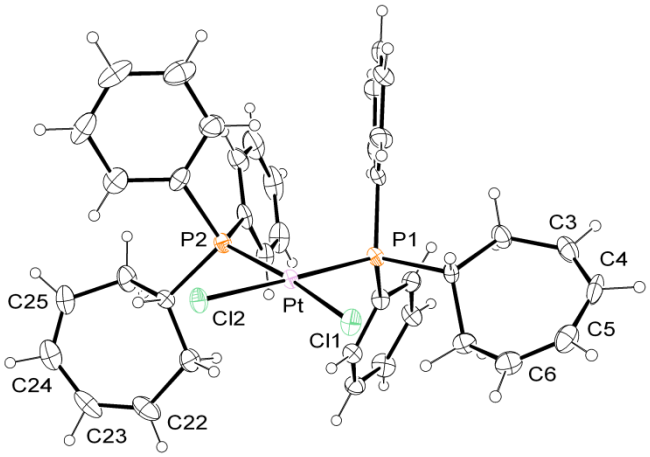


Figure 36 : Vue ORTEP du complexe de platine (4). Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Distances (Å), angles (deg) : Pt-P1 2,254(2), Pt-P2 2,272(3), Pt-Cl1 2,350(2), Pt-Cl2 2,2360(2), C3-C4 1,323(18), C4-C5 1,473(19), C5-C6 1,333(17), C22-C23 1,35(2), C23-C24 1,40(2), C24-C25 1,312(19), P1-Pt-P2 98,21(9), P1-Pt-Cl1 91,31(9), P2-Pt-Cl1 170,42(9), P1-Pt-Cl2 176,26(9), P2-Pt-Cl2 84,09(9), Cl1-Pt-Cl2 86,35(9), C3-C4-C5-C6 21(2), C22-C23-C24-C25 21(3).

Une réaction analogue avec le précurseur de palladium correspondant a été réalisée en utilisant les mêmes conditions (Schéma 40).

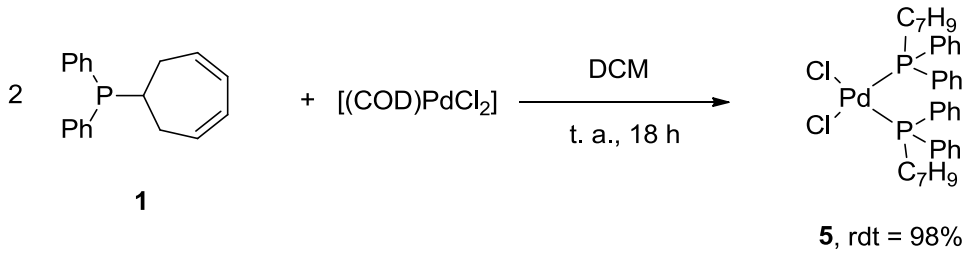


Schéma 40

Là encore, le complexe est obtenu avec un rendement quantitatif et, sans surprise, le nouveau complexe de palladium(II) **5** est plan carré. C'est un complexe à 16 électrons portant deux phosphines en « cis ». Le spectre RMN du phosphore du composé **5** présente un singulet à δ = 28,9 ppm. Le spectre RMN du proton est quasiment identique à celui du complexe de platine **4**. Malheureusement, nous n'avons pas obtenu de monocristaux de ce dérivé. Ce complexe a également pu être synthétisé en utilisant le précurseur $PdCl_2$. Dans ce cas, on observe en RMN du phosphore deux signaux à 28,9 et 29,4 ppm correspondant aux isomères « cis » et « trans ». L'isomère « cis » est néanmoins très majoritaire (ratio *cis : trans* = 86 : 14).

La réaction entre un équivalent du dimère $[Pd(\eta^3\text{-méthallyl})Cl]_2$ et deux équivalents de **1** conduit à l'ouverture des ponts chlorures pour former un complexe monométallique de palladium(II) avec un bon rendement. Ce nouveau complexe a été complètement caractérisé par RMN ^{31}P, ^{13}C et ^{1}H. Le complexe **6** présente, en RMN ^{13}C et ^{1}H, une perte de symétrie attendue du ligand allyle par rapport au précurseur dimérique.[159,160] En RMN ^{1}H on observe quatre signaux distincts correspondant aux protons allyliques *anti* et *syn* ($\Delta\delta\ ^{1}H_{anti}$ = 0,96 ppm et $\Delta\delta\ ^{1}H_{syn}$ = 1,44 ppm) alors que deux déplacements chimiques différents sont observés pour les carbones méthyléniques en *cis* et en *trans* de l'atome de phosphore à 59,5 et 78,2 ppm respectivement en RMN ^{13}C. Malgré plusieurs tentatives, aucun monocristal n'a pu être isolé.

[159] S. A. Godleski, K. B. Gundlach, H. Y. Ho, E. Keinan, F. Frolow, *Organometallics* **1984**, *3*, 21-28.
[160] A. Grabulosa, G. Muller, J. I. Ordinas, A. Mezzetti, M. Á. Maestro, M. Font-Bardia, X. Solans, *Organometallics* **2005**, *24*, 4961-4973.

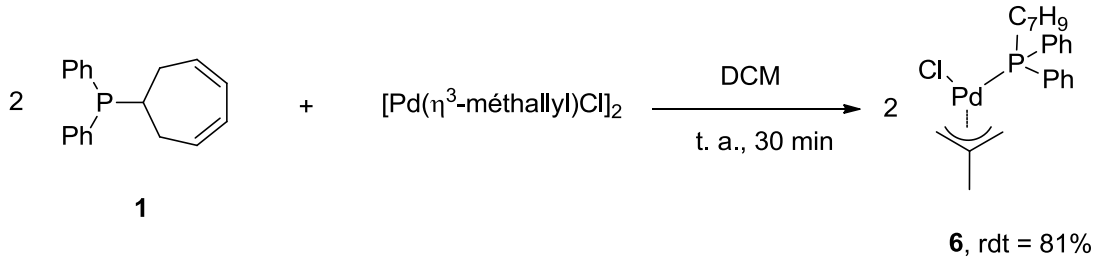


Schéma 41

Après le platine et le palladium, notre ligand a été mis en présence d'un précurseur de nickel. Ainsi, lorsque deux équivalents de phosphine **1** sont ajoutés à une solution de [$NiBr_2$(DME)] dans le dichlorométhane, la couleur du mélange passe de l'orange au vert instantanément. Après 30 minutes supplémentaires de réaction, une poudre marron est isolée après lavage au pentane avec un rendement de 95%.

Schéma 42

Dans le cas de ce complexe, aucun signal n'a pu être détecté en RMN, suggérant une structure de complexe de nickel(II) tétraédrique et paramagnétique. Néanmoins l'enregistrement d'un spectre RMN ^{31}P à basse température a conduit à l'obtention d'un signal large centré à 20,8 ppm prouvant la coordination de notre ligand au centre métallique. Une analyse de masse exacte par électrospray nous a permis de prouver la présence des deux phosphines. Néanmoins, n'ayant pas obtenu de cristaux, nous ne pouvons confirmer la structure du complexe. Il est important de noter que la même réaction a été réalisée en utilisant un équivalent de ligand pour un équivalent de précurseur de Ni(II) et la solution devient également verte très rapidement. En réalité, le complexe portant deux phosphines est formé et la moitié du précurseur de nickel n'a pas réagi.

Par la suite, nous avons étudié la chimie de coordination de notre ligand à des métaux du groupe 11. La réaction entre un équivalent de **1** et un équivalent de chloro(tétrahydrothiophène)or(I) dans le dichlorométhane en 1 heure conduit à la formation d'un nouveau complexe monométallique linéaire d'or(I), la phosphine remplaçant simplement le ligand tétrahydrothiophène initial (Schéma 43).

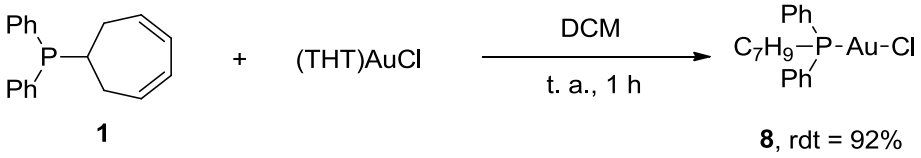


Schéma 43

Un déblindage du signal en RMN du phosphore (δ = 41,9 ppm) nous confirme la coordination de la phosphine à l'or. Comme pour les cas précédents, le spectre RMN du proton est similaire à celui du ligand libre, indiquant que seul l'atome de phosphore est coordiné. Une analyse de masse exacte indique que le centre métallique porte un seul ligand hybride.

En utilisant une source de cuivre, nous avons pu synthétiser deux nouveaux complexes en fonction de la stœchiométrie appliquée. En effet, lorsque deux équivalents de notre ligand **1** sont mis en présence d'un équivalent d'iodure de cuivre dans l'acétonitrile à température ambiante, un précipité blanc apparait rapidement. Celui-ci est récupéré après 30 minutes par filtration puis séché sous vide pour obtenir une poudre blanche. Une analyse RMN du phosphore révèle la formation d'une seule espèce contenant un atome de phosphore qui a un déplacement chimique de δ = -2,6 ppm. Le déplacement chimique reste voisin de celui du ligand libre mais le signal est très large. Le complexe a été caractérisé par différentes techniques comme la masse exacte haute résolution qui nous ont permis de confirmer la présence de deux ligands sur le centre métallique (**9**, Schéma 44). Malgré plusieurs essais, aucun cristal n'a pu être obtenu.

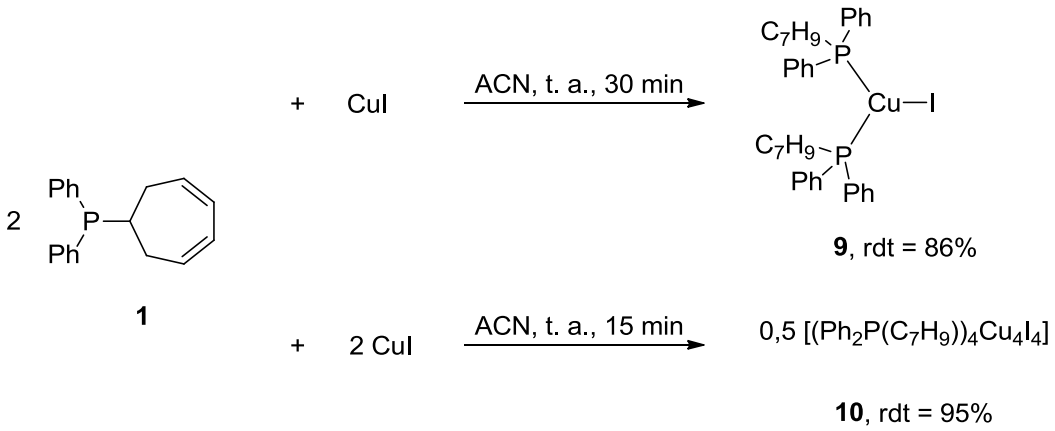


Schéma 44

En conditions équimolaires, la réaction est encore plus rapide, le complexe ayant totalement précipité après seulement 15 minutes. Contrairement aux résultats précédents, le déplacement chimique en RMN du phosphore est très différent de celui du ligand libre. Le signal est très large et est blindé à δ = -21,1 ppm. L'analyse par RMN ne permettant pas de connaitre la structure exacte du nouveau complexe, une analyse par diffraction des rayons X sur des monocristaux, obtenus par cristallisation en milieu biphasique DCM /pentane, montre que nous avons formé un cluster composé de quatre cuivres, de quatre iodes et de quatre phosphines. Dans ce cubane, chaque atome de cuivre est dans un environnement tétraédrique avec une phosphine et trois iodes comme ligands.

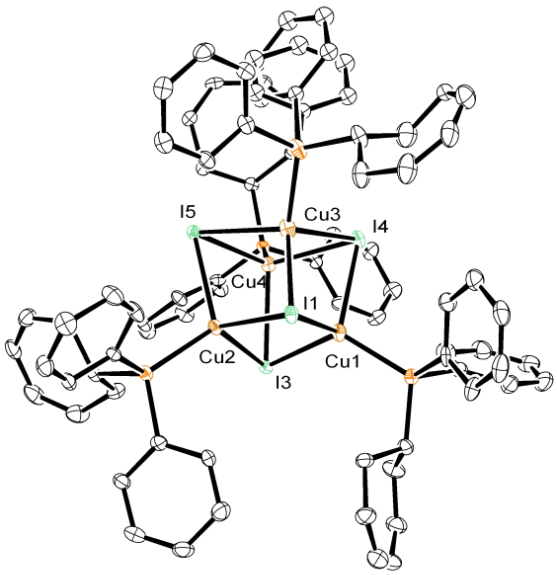


Figure 37 : Vue ORTEP du cubane 10. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Distances (Å) : Cu_1-Cu_2 = 3,3002(14), Cu_3-Cu_4 = 2,9374(13), Cu_1-I_1 = 2,7526(11), Cu_1-I_3 = 2,6342(10), Cu_1-I_4 = 2,7083(11), Cu_2-I_1 = 2,7023(10), Cu_2-I_3 = 2,6952(10), Cu_2-I_5 = 2,6859(10), Cu_3-I_1 = 2,6510(12), Cu_3-I_4 = 2,6792(11), Cu_3-I_5 = 2,7344(11), Cu_4-I_3 = 2,7890(10), Cu_4-I_4 = 2,6540(10), Cu_4-I_5 = 2,6573(10).

Il est intéressant de noter que l'ajout d'un équivalent supplémentaire de phosphine sur le cubane **10** conduit à la formation totale du complexe **9**. Le cubane est donc capable de s'ouvrir si un autre ligand donneur est présent dans le milieu.

Le ligand phosphino-alcène peut également être coordiné à des métaux de transition du groupe 8 comme le ruthénium. La réaction entre un équivalent de phosphine et un demi équivalent de $[Ru(\eta^6\text{-}C_{10}H_{16})Cl]_2$ ou de $[(p\text{-cymène})RuCl_2]_2$ conduit, dans les deux cas, à l'ouverture d'un pont μ-chloro du dimère utilisé. Dans le premier cas, un complexe de Ru(IV) est formé quantitativement (**11**, Schéma 45). La réaction, très rapide, peut être suivie en observant simplement la couleur du milieu qui passe du violet à l'orange en 15 minutes. Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu réduire le complexe en déplaçant le fragment bisallyl sans détruire le complexe.

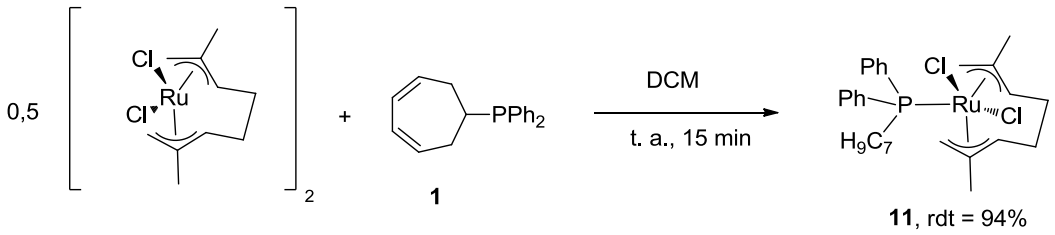


Schéma 45

Dans le cas du second précurseur de ruthénium, le complexe [κ^1-((C_7H_9)PPh_2)Ru(*p*-cymène)Cl_2] est également obtenu avec un très bon rendement. Nous avons alors tenté de décoordiner le ligand *p*-cymène par chauffage (reflux du toluène, 2 jours) afin d'entrainer une coordination du motif cycloheptadiényle sur le centre métallique déficitaire en électrons, mais sans succès.

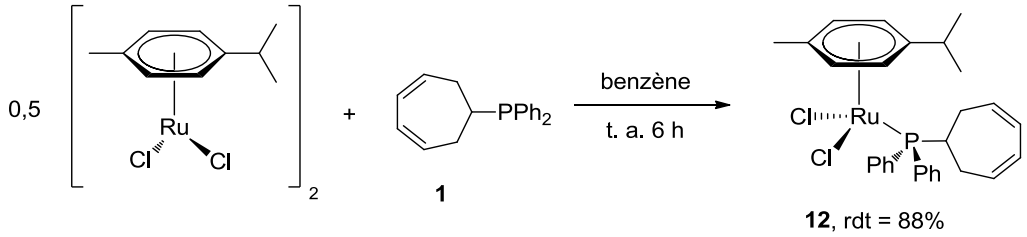


Schéma 46

Jusqu'à présent, le ligand hybride a été utilisé uniquement en tant que phosphine tertiaire ne se coordinant que par l'atome de phosphore. Nous pouvions cependant penser que, lors d'un cycle catalytique, la partie cycloheptadiène soit capable de venir chélater le centre métallique, stabilisant ainsi l'espèce active et prolongeant la durée de vie du catalyseur. Afin de montrer le potentiel de stabilisation de notre ligand et de valider cette hypothèse, il convenait donc de synthétiser et d'isoler des espèces organométalliques pour lesquelles le ligand phosphinocycloheptadiène **1** chélate le centre métallique.

Coordination κ^1-η^2

Nous avons vu précédemment qu'en utilisant un seul équivalent du ligand **1** avec un équivalent de [(DME)$NiBr_2$], seule la moitié du précurseur de nickel était consommée pour former préférentiellement l'espèce bis(phosphine)$NiBr_2$. Même en variant les conditions de réaction, nous n'avons pas obtenu le produit désiré, *i.e.* (κ^1-η^2-**1**)$NiBr_2$.

Toutefois, lorsqu'un équivalent de notre ligand est mis en présence d'un équivalent de [(COD)$PtCl_2$], la solution change de couleur très rapidement. Après 30 minutes de réaction, le complexe attendu est isolé sous la forme d'une poudre écrue avec un très bon rendement. À notre grande surprise, nous n'avons observé aucune trace du complexe **4**, portant deux phosphines κ^1-coordinées, dans le mélange. L'unique signal présent sur le spectre RMN ^{31}P à 33,3 ppm nous indique un changement significatif dans l'environnement du phosphore.

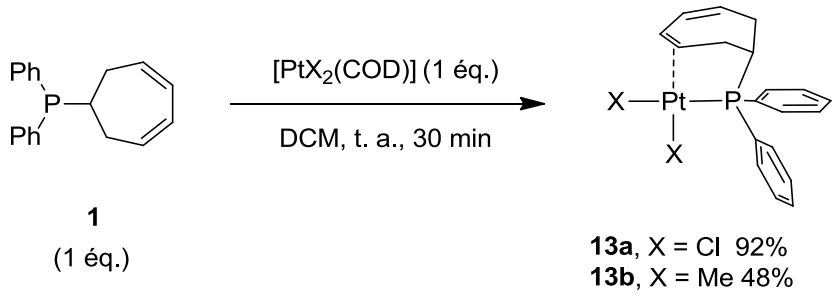
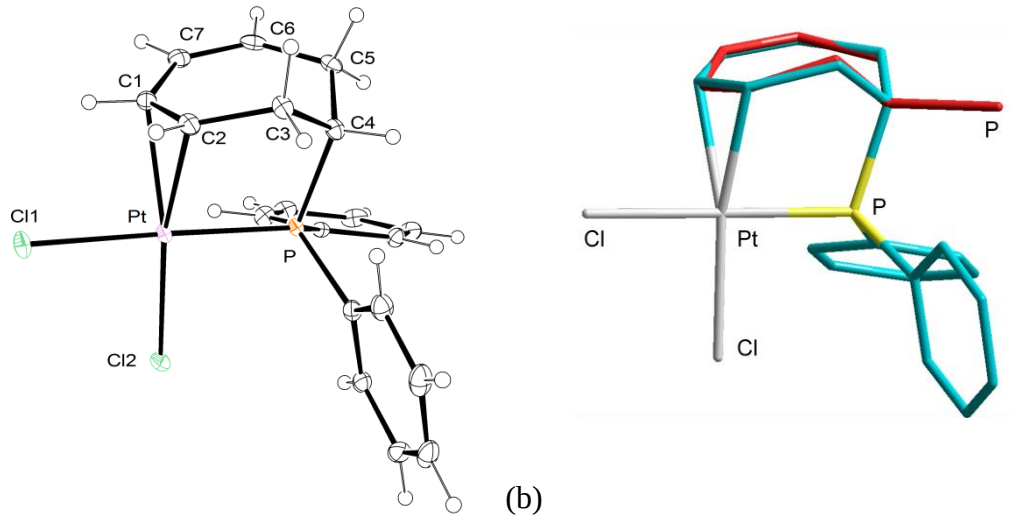


Schéma 47

Une lente diffusion d'heptane à travers une solution concentrée du complexe **13a** dans le dichlorométhane a conduit à la formation d'aiguilles jaunes. La structure de ce complexe a pu être déterminée par diffraction des rayons X à partir de ces cristaux (Figure 38).



(a) (b)

Figure 38 : (a) Vue ORTEP du complexe 13a. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Distances (Å) et angles (deg) (Ct est le centroïde de la liaison C1=C2) : Pt-P 2,2305(10), Pt-Cl1 2,3609(10), Pt-Cl2 2,3228(11), Pt-C1 2,187(4), Pt-C2 2,170(4), Pt-Ct 2,064(3), C1-C2 1,394(5), C6-C7 1,336(6), C1-C7 1,475(5), Cl1-Pt-Cl2 90,85(4), Cl2-Pt-P 89,91(4), Ct-Pt-P 89,56(8), Ct-Pt-Cl1 89,98(8).**(b) Superposition des structures du complexe 13a et du ligand libre 1 en rouge (l'atome de phosphore du ligand libre est position « exo »)**

À l'état solide, le complexe est plan carré avec une des positions occupée par le centroïde d'une des deux doubles liaisons du ligand. On remarque également que la position du phosphore a changé. Habituellement en position « exo », il adopte ici la position « endo » du motif cycloheptadiényle. Quant au cycle lui-même, il n'a subit que très peu de déformations une fois coordiné par l'oléfine (Figure 38). Comme attendu, la longueur de la double liaison coordinée au platine (1,394(5) Å) est légèrement plus grande que celle de la double liaison non coordinée (1,336(6) Å). Les liaisons Pt-Cl1(2,3609(10) Å) et Pt-Cl2 (2,3228(11) Å) diffèrent également. Ceci traduit bien l'influence « trans » importante du phosphore, connu pour être bon donneur σ, contrairement à l'oléfine.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le spectre RMN du phosphore montre un signal unique à δ = 33,3 ppm. Celui-ci est entouré de satellites caractéristiques d'un couplage entre le ^{195}Pt et le ^{31}P avec une constante $^{1}J(^{195}\text{Pt-P})$ = 3459 Hz qui indique une conformation « cis » des ligands sur le métal. En RMN du proton, les hydrogènes du système diénique

correspondaient à 4 signaux distincts alors que dans le cas du ligand libre, il s'agissait d'un signal moyen large centré à 5,7 ppm. Cette désymétrisation du signal laisse penser que le complexe est identique en solution et à l'état solide. La morphologie de ces quatre signaux est très intéressante : deux d'entre eux possèdent des satellites (flèches rouges Figure 39) relevant d'un couplage en ^{2}J avec le ^{195}Pt.

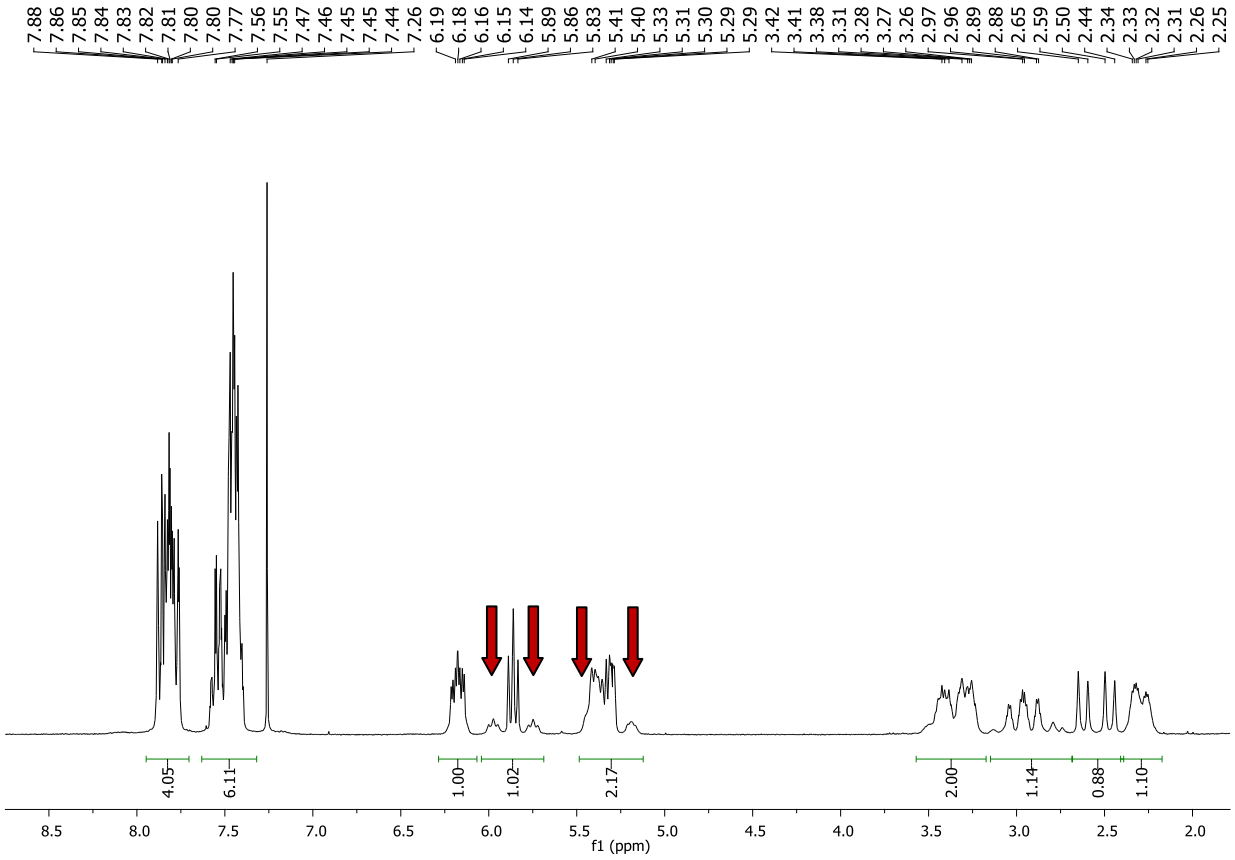
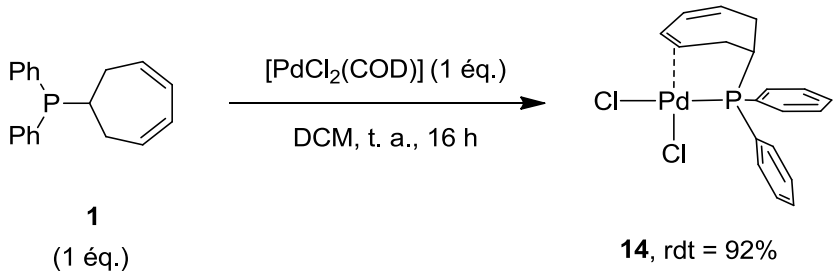


Figure 39 : Spectre RMN ^{1}H du complexe 13a

La présence de ces satellites permet d'identifier sans ambiguïté les signaux correspondant à la double liaison coordinée. En effectuant une analyse plus poussée par RMN à deux dimensions (Annexe 1), nous avons pu affecter l'ensemble des signaux aux protons correspondants. Cette étude confirme que la structure du complexe est figée même en solution à température ambiante.

Un analogue de ce complexe a été synthétisé à partir de [(COD)$PtMe_2$] (Schéma 47). Le rendement de la réaction est plus faible que celui obtenu dans le cas de la version chlorée, probablement du fait de la moins bonne stabilité du complexe.

Un complexe du palladium **14**, analogue au complexe **13a**, a été obtenu à partir du précurseur [(COD)$PdCl_2$] en utilisant des conditions réactionnelles similaires, seul le temps de réaction a été augmenté (Schéma 48). En effet, lorsque la durée de cette réaction est réduite, on obtient un mélange des complexes **14** et **5**. Le spectre RMN du phosphore de ce composé présente un singulet à 57,4 ppm attestant de la coordination du phosphore au palladium.



1
(1 éq.)

14, rdt = 92%

Schéma 48

Le spectre RMN du proton du complexe **14** se révèle plus simple que celui du dérivé de platine **13a** mesuré dans les mêmes conditions. En effet, le système diénique apparaît ici sous la forme de 2 signaux assez larges intégrant chacun pour deux hydrogènes. Ceci peut s'expliquer par une certaine symétrie de la molécule en solution à température ambiante. Des monocristaux prismatiques ont pu être obtenus par recristallisation dans l'acétonitrile à -18 °C. Une analyse par diffraction des rayons X de ces cristaux a permis de résoudre la structure de ce complexe (Figure 40).

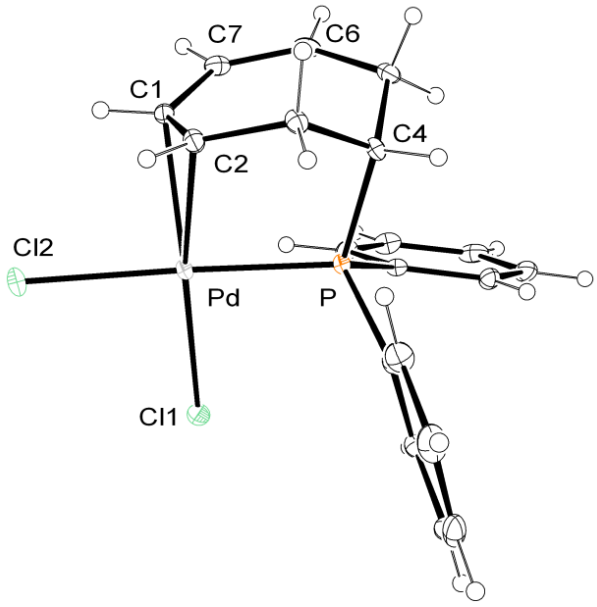


Figure 40 : Vue ORTEP du complexe de palladium 14. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Distances (Å) et angles (deg) (Ct est le centroïde de la liaison C1=C2) : Pd-P 2,2334(5), Pd-Cl1 2,3659(5), Pt-Cl2 2,3240(6), Pd-C1 2,233(2), Pd-C2 2,219(2), Pd-Ct 2,1164(16), C1-C2 1,382(3), C6-C7 1,339(3), C1-C7 1,467(3), Cl1-Pd-Cl2 92,89(2), Cl2-Pd-P 87,99(2), Ct-Pd-P 89,26(4), Ct-Pd-Cl1 90,35(4).

À l'état solide, la structure de **14** est la même que celle du complexe de platine **13a**. Le complexe est plan carré à 16 électrons et une des deux insaturations est coordinée au centre métallique. En considérant les rayons ioniques du palladium et du platine, la longueur des liaisons métal-chlore reste inchangée entre les deux complexes, à l'inverse de celles des liaisons métal-oléfines. Ces dernières sont en effet plus longues dans le cas du palladium (2,233(2) Å et 2,219(2) Å) que dans le cas du complexe de platine **13a** (2,187(4) Å et 2,170(4) Å), suggérant ainsi que la liaison métal-oléfine est plus forte dans le cas du complexe de platine.

Afin d'expliquer pourquoi nous avions des résultats différents en solution et à l'état solide, nous avons envisagé un échange rapide entre les deux doubles liaisons à température ambiante, n'induisant ainsi qu'un signal moyen en RMN du proton. Une expérience de RMN en faisant varier la température a donc été menée pour tenter de mettre en évidence un phénomène de coalescence éventuel.

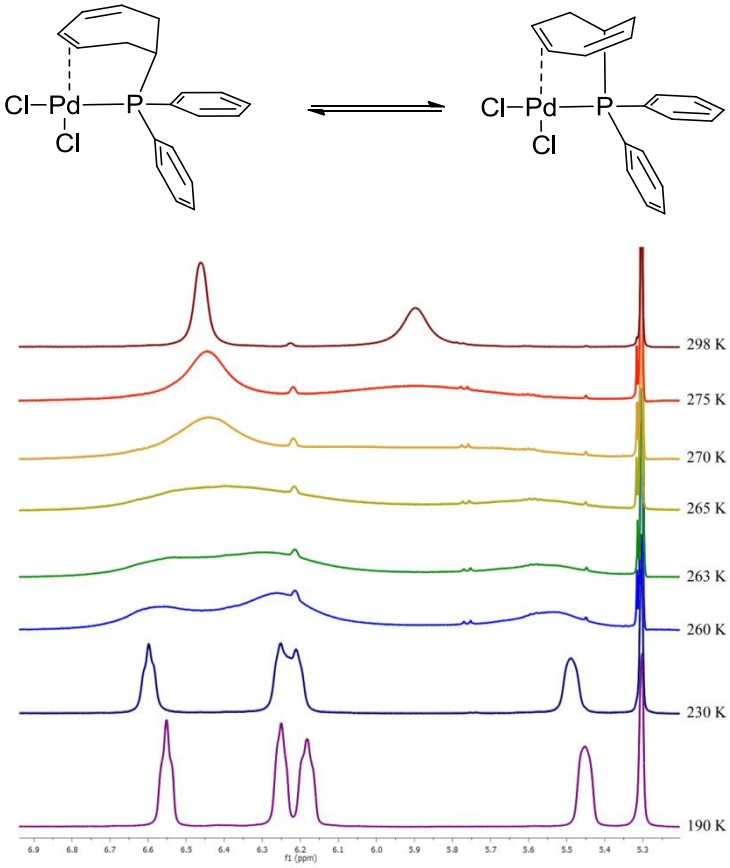


Figure 41 : Spectres RMN ^{1}H de 14 à différentes températures

En abaissant la température, on remarque que les deux signaux, correspondant aux hydrogènes éthyléniques, s'élargissent fortement jusqu'à être éclatés en deux signaux chacun. Ainsi, à 190 K, le spectre du complexe **14** correspond à celui de son analogue du platine **13a** à température ambiante et est cohérent à la structure figée du complexe à l'état solide. De plus, cette évolution du spectre RMN avec la température est réversible. Ainsi, en remontant en température nous avons pu établir expérimentalement la température de coalescence qui est de 264 K. En utilisant cette valeur expérimentale, nous avons pu calculer l'énergie d'activation de cet échange, $\Delta G^{\ddagger}$ = 13,7 kcal.mol^{-1} (Annexe 2).

Il est intéressant de noter qu'une expérience similaire a été effectuée pour le complexe de platine **13a**. La structure étant dans ce cas figée à température ambiante, nous avons augmenté la température pour tenter d'observer un rapprochement des quatre signaux, voire un phénomène de coalescence. Nous n'avons toutefois pas observé d'évolution jusqu'à 393 K. Nous pouvons

penser que cette différence de comportement en RMN entre le complexe **13a** et **14** est due à une plus forte affinité du platine pour les oléfines par rapport au palladium.

Pour comprendre le mécanisme de cet échange dynamique, nous avons considéré deux états de transitions potentiels par des calculs de DFT pour chaque métal (Annexe 4). La première possibilité est de passer par un mécanisme dissociatif, avec la formation d'un intermédiaire à 14 électrons tri-coordiné en forme de T (**A**, Figure 42). La deuxième possibilité est de passer par un mécanisme associatif qui implique un état de transition plan carré à 18 électrons (**B**‡, Figure 42). Dans ce dernier cas, le ligand est κ^1-η^4-coordiné.

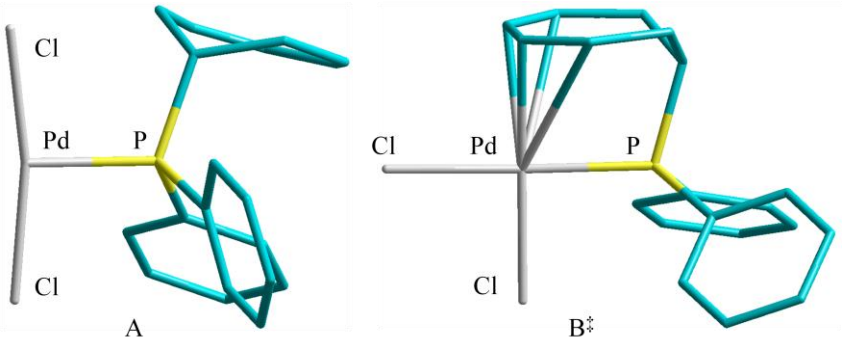


Figure 42 : Géométries calculées par DFT pour le complexe 14

Dans le procédé dissociatif, la décoordination de l'oléfine génère des complexes pauvres en électrons (Pd et Pt) qui relaxent pour adopter des géométries en forme de T dans lesquelles les chlores sont en « trans ». Comme attendu, ces intermédiaires à 14 électrons sont plus hauts en énergie que les complexes à 16 électrons, avec un ΔG (298 K) égal à 10,9 kcal.mol^{-1} pour le complexe de palladium et 18,9 kcal.mol^{-1} pour celui de platine. Bien que nous n'ayons pas déterminé les états de transitions de ces procédés, ces valeurs donnent une bonne indication de la différence d'énergie de liaison métal-oléfine.[90]

Dans l'état de transition du procédé associatif, le métal est relié de façon symétrique aux deux doubles liaisons tout en conservant la même géométrie que le complexe à 16 électrons, la double liaison initialement coordinée étant remplacée par le centroïde du système diénique. Comme on le remarque sur la Figure 43, si l'orbitale occupée φ_1 du système π du diène est

impliquée dans le système de donation σ stabilisant le complexe plan carré, la seconde orbitale occupée φ_2 peut uniquement interagir avec une orbitale dπ du métal, occupée pour un métal d^8. Cette interaction 4-électrons /2-orbitales π mène à un effet de polarisation répulsive. En revanche, pour les complexes **13a** et **14**, l'interaction σ se fait principalement avec l'orbitale φ_2 et l'interaction π a lieu avec l'orbitale vacante φ_3 provoquant un réel effet de rétro-donation. Ceci explique que seule la coordination d'une des deux oléfines du système diénique ne soit observée, les complexes **13a** et **14** étant alors plus stables.

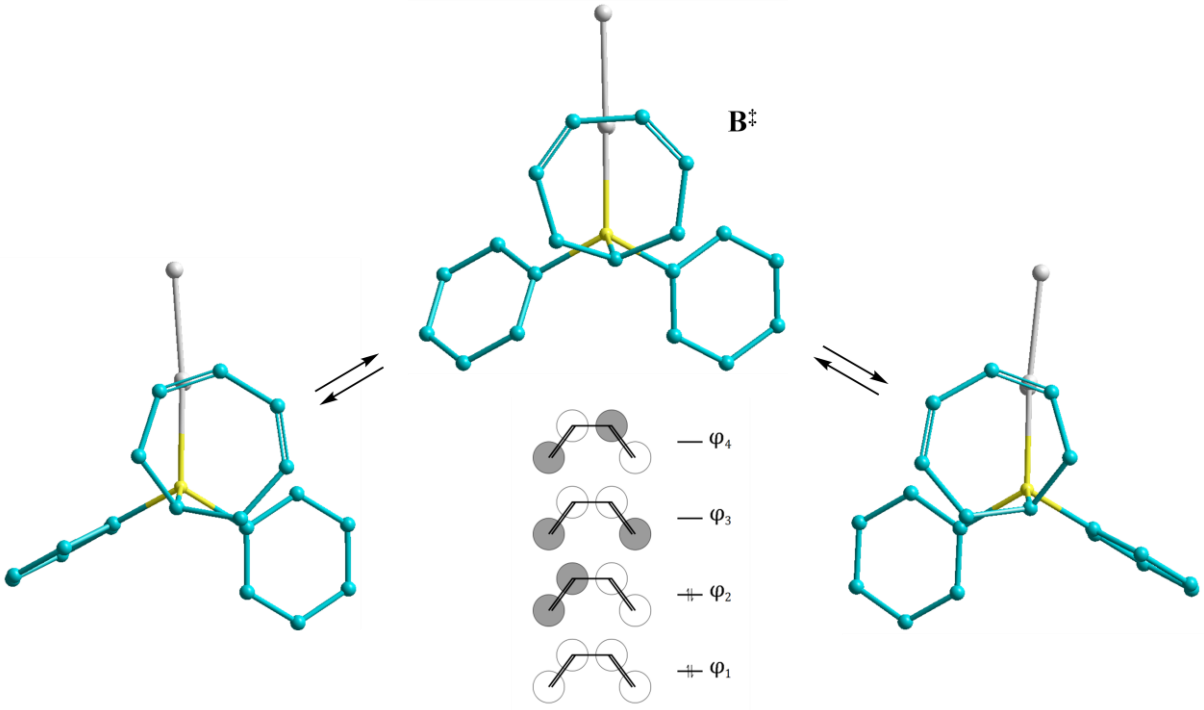


Figure 43 : Vue du dessus de l'échange dynamique des deux oléfines et représentation schématique du système π du diène

Le $\Delta G^{\ddagger}$ (298 K) calculé pour l'état de transition du complexe de palladium **B‡** est égal à 10,5 $kcal.mol^{-1}$ tandis qu'une valeur de 20,1 $kcal.mol^{-1}$ est obtenue pour l'état de transition du complexe de platine. Il faut souligner ici que les valeurs des énergies des états de transition dans le processus dissociatif précédemment décrit n'ont pas été calculées mais sont nécessairement supérieures aux énergies des intermédiaires correspondant à 14 électrons (Pd : 10,9 $kcal.mol^{-1}$ et Pt : 18,9 $kcal.mol^{-1}$, cf. ci-avant). Elles sont donc très probablement supérieures aux énergies de transitions impliquées dans le processus associatif. Ces résultats suggèrent ainsi fortement que le

mécanisme concerté associatif est plus favorable. Le mouvement plus simple des atomes dans le cas de ce mécanisme associatif supporte également cette conclusion. Ces résultats sont en accord avec l'expérience et montrent que la plus grande flexibilité, dans le cas du complexe de Pd, est due à une meilleure capacité du Pd à gérer l'interaction répulsive en coordination κ^1-η^4 du ligand dans la géométrie plan carré combinée avec la plus grande labilité du ligand oléfine généralement observé pour les complexes « Pd-alcène ».

Coordination κ^1-η^4

Lorsqu'un équivalent du ligand phosphinocycloheptadiène **1** est opposé à un équivalent de $[Rh(COD)_2]BF_4$ dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 90 minutes, un nouveau complexe de rhodium(I) **15** est obtenu. Ce complexe est isolé sous la forme d'une poudre beige après évaporation partielle du milieu réactionnel puis précipitation par ajout d'éther diéthylique (Schéma 31). Le spectre RMN du phosphore présente un doublet à δ = 78,6 ppm indiquant la coordination du phosphore au rhodium. En effet, le ^{103}Rh possèdant un spin de ½, un couplage entre le phosphore et le rhodium est observé en RMN du phosphore avec une valeur de constante de couplage de 150,6 Hz. Le spectre RMN du proton présente deux signaux à 4,07 et 6,51 ppm correspondant aux hydrogènes éthyléniques du ligand phosphinocycloheptadiène. Ceci nous indique que le phosphore et les deux oléfines sont coordinés au centre métallique. De plus, les spectres RMN ^{1}H et ^{31}P du complexe **15** enregistrés à basse température ne présentent pas de différence par rapport aux spectres à température ambiante. Nous en avons conclu que le complexe est également dans un mode de coordination κ^1-η^4 en solution.

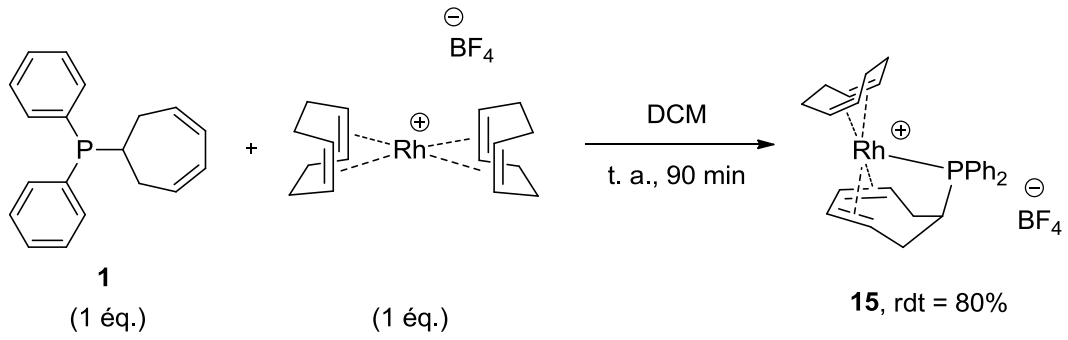


Schéma 49

L'obtention de monocristaux a permis de résoudre la structure par diffraction des rayons X. Comme on le remarque sur la Figure 44, le ligand phosphinocycloheptadiène **1** se comporte comme un ligand tridentate. La géométrie autour du rhodium est de type pyramide à base carrée avec le phosphore légèrement dévié de la position apicale, les positions basales étant occupées par les oléfines du cyclooctadiène et les oléfines du fragment cycloheptadiènyle. La flexibilité de ce fragment permet au ligand d'adopter une conformation de type « chaise » avec le phosphore en position « endo ».

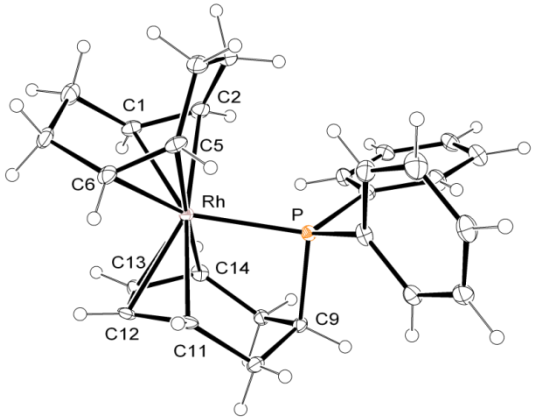
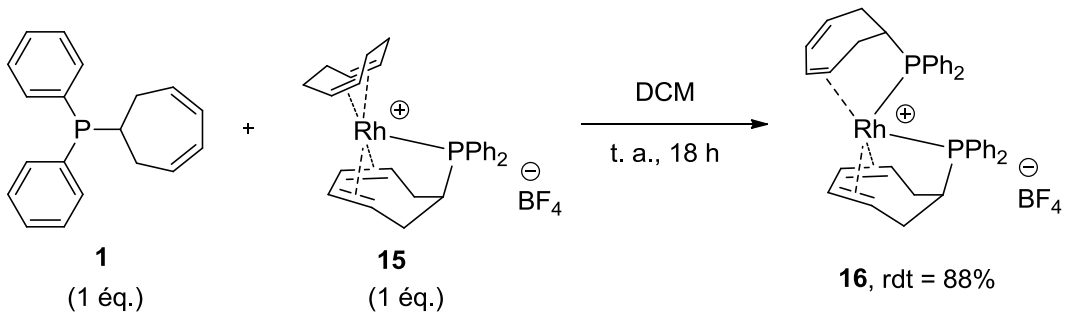


Figure 44 : Vue ORTEP du complexe de rhodium 15 (le contre anion est omis). Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Distances(Å) et angles (deg) (Ctnm représente le centroïde de la liaison Cn-Cm) : Rh1-P1 2,3435(13), Rh1-C1 2,251(5), Rh1-C2 2,220(6), Rh1-C5 2,244(5), Rh1-C6 2,247(4), Rh1-C11 2,183(5), Rh1-C12 2,184(6), Rh1-C13 2,185(6), Rh1-C14 2,192(5), C11-C12 1,408(8), C12-C13 1,425(9), C13-C14 1,428(7), Rh1-Ct12 2,126(4), Rh1-Ct56 2,139(4), Rh1-Ct1112 2,067(4), Rh1-Ct1314 2,069(4). Ct12-Rh1-Ct56 84,63(14), Ct12-Rh1-P1 110,09(15), Ct12-Rh1-Ct1112 150,49(16), Ct12-Rh1-Ct1314 100,09(15), Ct56-Rh1-Ct1314 146,01(15), Ct56-Rh1-Ct1112 97,44(15), Ct56-Rh1-P1 113,46(11), Ct1112-Rh1-P1 96,11(12), Ct1112-Rh1-Ct1314 62,51(15), Ct1314-Rh1-P1 96,61(12).

Enfin, il faut remarquer qu'en utilisant comme précurseur de rhodium le $[Rh(COD)_2]OTf$ pour cette même réaction, le produit attendu est obtenu avec un rendement légèrement supérieur. Ceci sera mis à profit pour la formation *in situ* de ce type de complexes lors de la catalyse d'hydrosilylation (*vide infra*).

L'addition d'un second équivalent de ligand sur le complexe **15** dans le dichlorométhane à température ambiante permet d'obtenir, en 18 heures, un complexe cationique de rhodium(I) possédant deux ligands hybrides (**16**, Schéma 50).



1 (1 éq.) + **15** (1 éq.) → **16**, rdt = 88%

Schéma 50

Le spectre RMN du phosphore montre un doublet à 66,8 ppm avec une constante de couplage de 145,8 Hz, ce qui est classique entre une phosphine tertiaire et un rhodium cationique. À notre grande surprise, le spectre RMN du proton du complexe **16** se révèle très simple. En effet, on observe uniquement deux pics pour les huit hydrogènes éthyléniques à δ = 5,36 et 4,34 ppm. Ces résultats concordent avec la coordination des deux phosphines sous la forme de chélates.

Toutefois, la coordination des deux ligands de façon tridentate reviendrait à avoir un complexe de rhodium à 20 électrons. Il nous a donc semblé plus raisonnable de suggérer un comportement dynamique des ligands. Pour s'en assurer, une expérience de RMN avec variation de température a été menée. Celle-ci a mis en évidence un échange rapide à l'échelle de temps de la RMN (Figure 45). Comme nous l'avons indiqué ci-avant, à température ambiante, le spectre RMN du phosphore présente en effet un seul doublet. À l'inverse, lorsque le spectre est enregistré à 165 K, on observe deux doublets à δ = 56,5 et 79,0 ppm avec des constantes de couplage du même ordre qu'auparavant (respectivement $^{1}J_{PRh}$ = 133,6 et 150,6 Hz). Ceci indique qu'à basse température les deux atomes de phosphore sont dans un environnement différent. En remontant en température, les doublets s'élargissent pour ne former plus qu'un seul signal large à 218 K, température de coalescence. Enfin, si la température est à nouveau augmentée, ce signal devient de plus en plus fin, jusqu'à devenir un doublet à température ambiante.

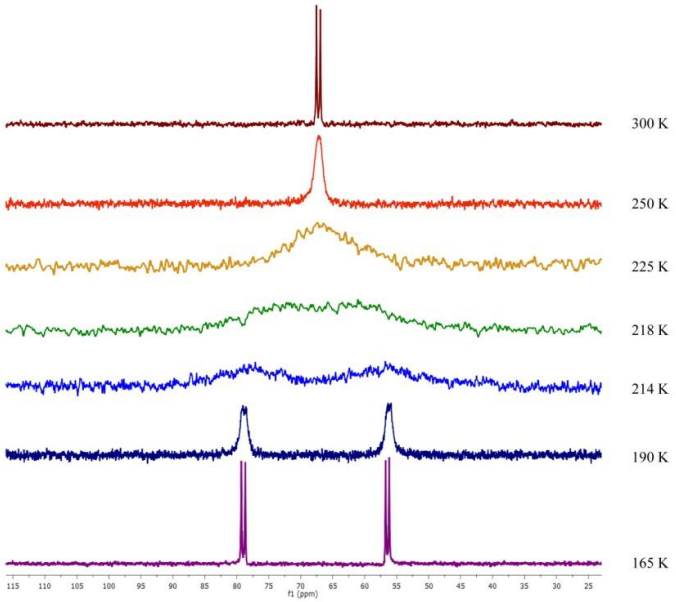


Figure 45 : Spectres RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ de 16 à différentes températures

Une analyse par diffraction des rayons X sur monocristaux a permis de déterminer la structure du complexe **16** à l'état solide (Figure 46). Celle-ci est très similaire à celle du complexe **15** puisque le complexe **16** adopte également une géométrie de type pyramide à base carrée, le ligand cyclooctadiene du complexe **15** étant ici remplacé par l'atome de phosphore et une des deux oléfines de la deuxième cycloheptadiényldiphénylphosphine. Cette analyse confirme donc les différents modes de coordination des ligands hybrides : l'un est coordiné de façon tridentate (κ^1-η^4) et le second de façon bidentate (κ^1-η^2). De plus, nous pouvons remarquer que les deux cycloheptadiènes n'adoptent pas la même conformation. En effet, l'un adopte une conformation comparable à celle observée pour les complexes de palladium **14** et de platine **13a** tandis que l'autre a la même conformation que dans le complexe **15**.

Sur la base des spectres RMN du phosphore en température ainsi que des spectres simulés par *g*NMR®, la vitesse d'échange (k) a été calculée pour chaque température (T). En traçant la courbe d'Eyring, ln(k/T) = f(1/T), nous avons été capables de calculer l'enthalpie d'activation ($\Delta H^{\ddagger}$ = 8,8 (± 0,6) kcal.mol^{-1}) ainsi que l'entropie d'activation ($\Delta S^{\ddagger}$ = 1,0 (± 2,7) cal.K^{-1}.mol^{-1}. D'après ces valeurs, nous en avons déduit une faible barrière d'activation, $\Delta G^{\ddagger}$ = 8,5 (± 1.0) kcal.mol^{-1} à 298 K.

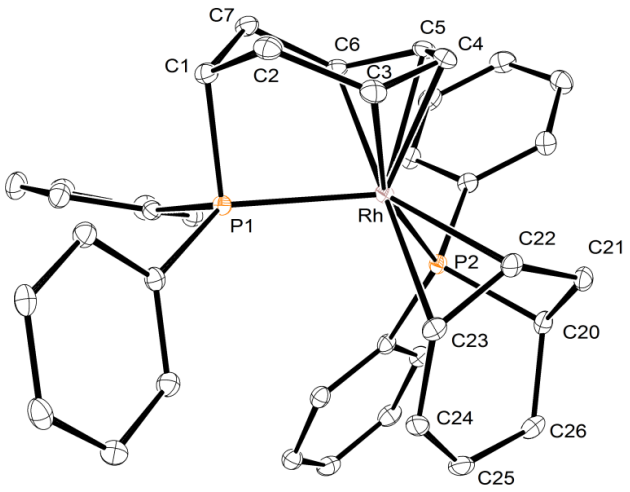


Figure 46 : Vue ORTEP du complexe de rhodium 16 (le contre anion est omis). Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Distances (Å) et angles (deg) (Ctnm représente le centroïde de la liaison Cn-Cm) : Rh-P1 2,3449(4), Rh-P2 2,3398(4), Rh-C3 2,2152(16), Rh-C4 2,1880(16), Rh-C5 2,1866(16), Rh-C6 2,2111(16), Rh-C22 2,2165(16), Rh-C23 2,2703(16), Rh-Ct34 2,0826(12), Rh-Ct56 2,0807(12), Rh-Ct2223 2,1320(12), C3-C4 1,428(3), C4-C5 1,412(3), C5-C6 1,423(2), C22-C23 1,397(2), C23-C24 1,469(2), C24-C25 1,333(3), Ct34-Rh-Ct56 62,20(5), Ct34-Rh-P1 96,95(4), Ct34-Rh-P2 143,10(4), Ct34-Rh-Ct 2223 94,63, Ct56-Rh-P1 94,66(4), Ct56-Rh-P2 97,40(4), Ct56-Rh-Ct2223 143,61(5), Ct2223-Rh-P1 116,94, Ct2223-Rh-P2 85,02(3), P1-Rh-P2 116,105(14)

III. Catalyse

Nous avons montré que le ligand hybride cycloheptadiényldiphénylphosphine **1** peut se coordiner de manières différentes suivant le métal et les conditions de réaction. Nous pouvons donc espérer que la partie oléfinique du ligand puisse jouer un rôle lors de réactions catalytiques. Ainsi, les complexes de palladium synthétisés ont été testés dans des réactions d'alcynylation de Heck. Les complexes de cuivre ont été utilisés pour des réactions de couplage d'Ullmann tandis que pour les complexes de rhodium, la réaction d'addition-1,4 d'acides boroniques sur des cétones α,β-insaturées s'est imposée d'elle-même. Enfin, nous avons également évalué nos complexes de rhodium dans des réactions d'hydrosilylations de cétones.

Avec le palladium

Le couplage d'un carbone hybridé sp^2 d'aryle, de vinyle ou d'un hétéroaryle halogéné avec un carbone sp d'un alcyne terminal reste encore aujourd'hui une méthode de choix pour synthétiser des molécules organiques.[161]

Le couplage efficace d'hétérocycles azotés, soufrés et oxygénés à un alcyne terminal a été récemment étudié dans le groupe du Pr. J.–C. Hierso.[162] Les conditions de cette réaction ont été reprises pour comparer l'activité catalytique de nos complexes de palladium en utilisant le DMF comme solvant et en remplaçant la triphénylphosphine par une phosphine-oléfine. Nous avons, en particulier, essayé d'identifier une réactivité spécifique due à la partie oléfine dans ces conditions qui se rapprochent de celles utilisées initialement par R. Heck.

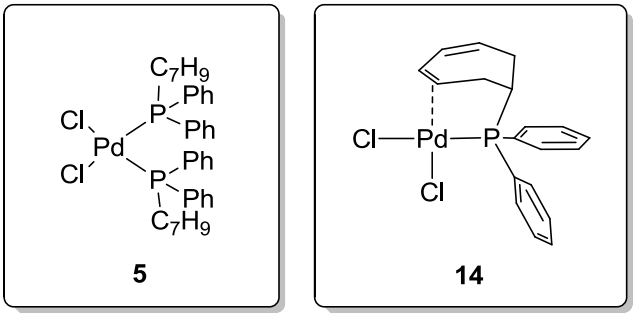


Figure 47 : Complexes de palladium testés

Pour évaluer l'activité des catalyseurs de palladium (Figure 47), nous avons choisi comme substrats une 3-bromopyridine et le phénylacétylène dans les conditions reportées ci-dessous (Schéma 51).

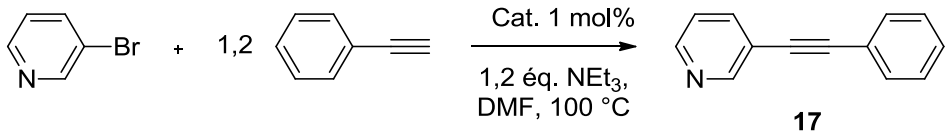


Schéma 51

[161] H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834-871.
[162] S. Saleh, M. Picquet, P. Meunier, J.-C. Hierso, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7146-7150.

Dans chaque cas, les complexes porteurs du ligand phosphino-alcène ont été directement comparés à leurs analogues porteurs de triphénylphosphine. Les résultats obtenus, lors du stage de master de Vincent Rampazzi, sont présentés dans le tableau qui suit (Tableau 3).

Tableau 3. Comparaison des différents complexes de palladium

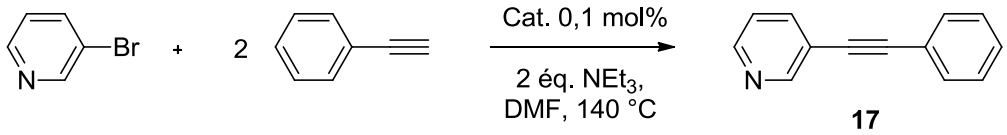
Entrée	Catalyseur	Temps	Conversion[a]
1	Complexe **14**	4 h	60%
2	0,5 $[Pd(allyl)Cl]_2$ + PPh_3	4 h	80%
3	Complexe **5**	4 h	75%
4	0,5 $[Pd(allyl)Cl]_2$ + 2 PPh_3	4 h	86%
5	0,5 $[Pd(allyl)Cl]_2$ + 3 $(C_7H_9)PPh_2$	4 h	85%
6	0,5 $[Pd(allyl)Cl]_2$ + 3 PPh_3	4 h	98%

Conditions de réaction : *1 mol% de catalyseur, 1 éq. de 3-bromopyridine, 1,2 éq. de phénylacétylène, 1,2 éq. de triéthylamine, 3 mL de DMF, 100 °C. (a) Conversions par rapport à la 3-bromopyridine, déterminées par GC.*

À 100 °C la solution se colore progressivement en orange et l'avancement de la réaction est suivi par GC-MS. On peut noter que le complexe **14**, portant le ligand sous la forme d'un chélate (entrée 1), est moins actif que le système allylpalladium/PPh_3 (entrée **2**). En ce qui concerne le complexe **5**, le constat est le même, le système allylpalladium/ 2 PPh_3 reste plus actif (entrée **3** *vs* **4**). Enfin, dans les conditions classiques de la réaction, le système allylpalladium/ 3 éq. du ligand hybride s'est montré nettement plus actif que les complexes **14** et **5**, tout en restant loin de l'activité du système de référence (allylpalladium/ 3 PPh_3) (entrée **5** *vs* **6**).

À des températures plus élevées (140 °C), des résultats similaires ont été obtenus. Nous pouvons donc en conclure que notre ligand n'apporte rien en termes d'activité pour cette réaction. Bien que les résultats obtenus dans ces conditions puissent paraître quelque peu décevants, nous avons tout de même examiné le comportement de nos complexes dans des conditions de charge catalytique réduite à 0,1%. En effet, le fait que la phosphine porte une oléfine nous a laissé espérer une stabilisation des espèces actives lors du processus catalytiques permettant d'augmenter leur durée de vie et donc le nombre de rotation (TON) de ces espèces. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 4).

Tableau 4. Alcynylation de Heck avec 0,1% de catalyseur à 140 °C



17

Entrée	Catalyseur	Temps	Conversion[a]
1	Complexe **14**	8 h	98%
2	0,5 $[Pd(allyl)Cl]_2$ + PPh_3	8 h	90%

Conditions de réaction : *0,1 mol% de catalyseur, 1 éq. de 3-bromopyridine, 2 éq. de phénylacétylène, 2 éq. de triéthylamine, 3 mL de DMF, 140 °C. (a) Conversions par rapport à la 3-bromopyridine (moyenne de deux réactions), déterminées par GC.*

Dans ces conditions, le complexe **14** (entrée **1**) présente une activité supérieure à celle observée pour la référence (entrée **2**), même si cette dernière permet déjà d'atteindre une conversion de l'ordre de 90%. Nous pouvons donc supposer qu'en augmentant la température et en diminuant la charge de catalyseur, la coordination de l'oléfine au métal peut en effet jouer un rôle sur la durée de vie de l'espèce active.

En conclusion, les complexes porteurs de la cycloheptadiényldiphénylphosphine sont moins actifs que le système allylpalladium/PPh_3 mais sont plus stables à température élevées et deviennent plus intéressants lorsque la charge en catalyseur est faible (≤ 0,1%).

Avec le cuivre[*]

Le couplage d'Ullmann est une réaction moins développée que le couplage d'alcynylation de Heck ou de Sonogashira. Il est souvent nécessaire d'utiliser des conditions drastiques : température élevée et charge importante en catalyseur de cuivre. Les rendements peuvent donc s'avérer modérés du fait de ces conditions drastiques. Il est intéressant de souligner que dans une majorité des travaux rapportés pour cette réaction, on retrouve des ligands azotés.[163,164] À l'inverse, l'utilisation de ligands phosphorés reste très peu décrite.[165,166]

*travail réalisé par Vincent Rampazzi en stage de master 2e année en collaboration avec le Pr. J. -C. Hierso.

[163] L. Zhu, L. Cheng, Y. Zhang, R. Xie, J. You, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2737-2743.
[164] C.-T. Yang, Y. Fu, Y.-B. Huang, J. Yi, Q.-X. Guo, L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7398-7401.

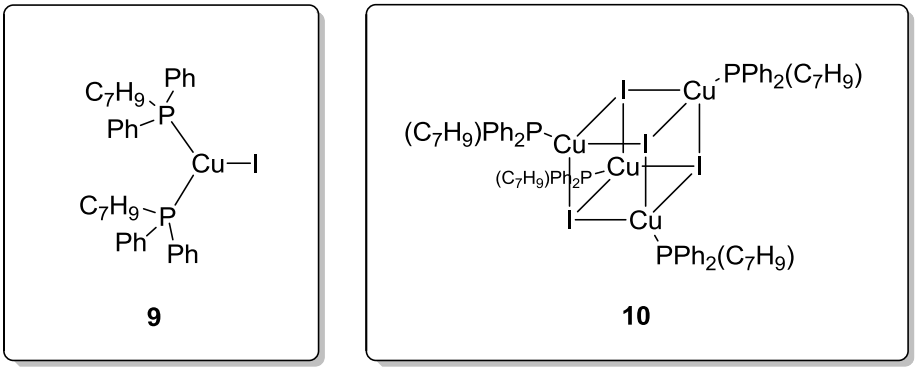
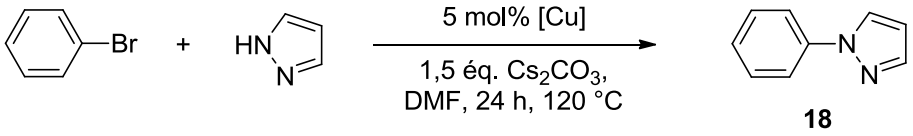


Figure 48 : Complexes de cuivre testés

Sur la base des travaux développés dans le groupe du Pr. M. Taillefer,[122] nous avons dans un premier temps évalué l'activité de nos complexes de cuivre (Figure 48) pour la réaction entre le bromobenzène et le pyrazole. Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous (Tableau 5).

Tableau 5 : Couplage d'Ullmann avec différents catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Conversion [a]
1	CuI	20%
2	CuI + 2 PPh_3	80%
3	CuI + 2 $(C_7H_9)PPh_2$	90%
4	Complexe **9**	90%
5	Complexe **10**	91%
6	Complexe **10** + $(C_7H_9)PPh_2$	97%

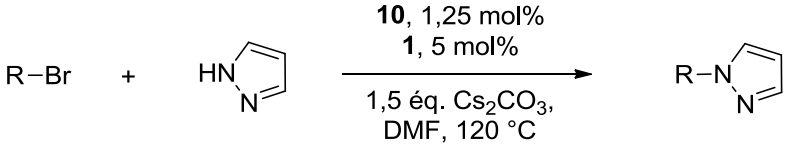
Conditions de réaction : *5 mol% de catalyseur, 1 éq. de bromobenzène, 1 éq. de pyrazole, 1,5 éq.de Cs_2CO_3, 5 mL de DMF, 120 °C, 24 h. (a) Conversions déterminées par GC.*

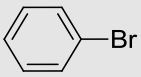
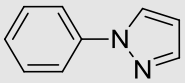
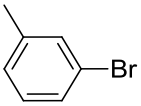
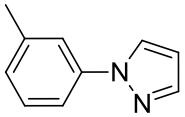
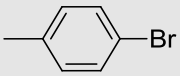
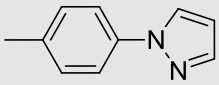
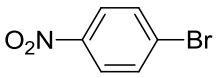
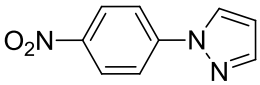
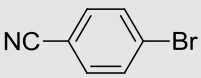
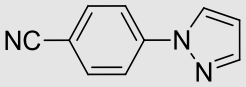
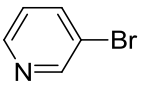
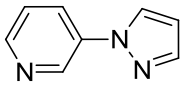
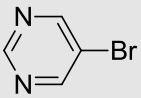
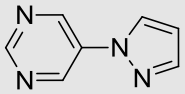
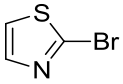
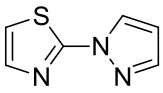
[165] H. Maheswaran, G. G. Krishna, K. L. Prasanth, V. Srinivas, G. K. Chaitanya, K. Bhanuprakash, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2471-2479.
[166] Y.-Z. Huang, J. Gao, H. Ma, H. Miao, J. Xu, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 948-951.

On remarque que tous les systèmes comportant le ligand phosphino-alcène catalysent la réaction d'Ullmann avec des conversions supérieures ou égales à 90%. Sans aucun ligand (entrée **1**), la réaction est poussive avec seulement 20% de conversion. Dans le cas où la triphénylphosphine est utilisée, la conversion est de 80% (entrée **2**) alors qu'en utilisant deux équivalents du ligand phosphino-alcène, la conversion atteint 90% (entrée **3**). Les complexes **9** et **10** permettent d'obtenir des conversions équivalentes (entrées **4** et **5**), ce qui indique que dans les deux cas la même espèce active est formée. Cette espèce est probablement une espèce monométallique ne portant qu'une seule phosphine. Enfin, en utilisant le complexe **10** avec un équivalent supplémentaire de ligand, la conversion atteint 97% (entrée **6**). Pour celui-ci, nous aurions pu attendre un résultat comparable à ceux décrits dans les entrées **3**, **4** et **5** ; Cependant il existe une réelle différence. Nous pouvons donc supposer que le deuxième équivalent de ligand phosphine-oléfine, dans les conditions de la catalyse, ne conduit pas à la formation totale de $[L_2CuI]$ mais assiste l'ouverture du cubane pour accéder plus rapidement à l'espèce active. Celle-ci pourrait alors directement engager le substrat, diminuant ainsi la période d'induction de la catalyse.

Fort de ces résultats, nous avons utilisé le système le plus performant (entrée **6**), pour coupler différents dérivés bromés avec le pyrazole. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Couplage d'Ullmann du pyrazole avec différents dérivés halogénés



Entrée	Substrat	Produit	Temps	Conversion[a]	Rendement
1		 **18**	16 h	97%	94%
2		 **19**	24 h	90%	88%
3		 **20**	16 h	90%	83%
4		 **21**	16 h	99%	92%
5		 **22**	16 h	99%	91%
6		 **23**	16 h	99%	86%
7		 **24**	16 h	99%	95%
8		 **25**	16 h	99%	91%

Conditions de réaction : *1,25 mol% de **10**, 5 mol% de **1**, 1 éq. de dérivé halogéné, 1 éq. de pyrazole, 1,5 éq. de Cs_2CO_3, 5 mL de DMF, 120 °C. (a) conversions déterminées par GC.*

Les produits de couplage entre le pyrazole et les dérivés bromés sont tous obtenus avec d'excellents rendements isolés. En ce qui concerne les *para*- et *méta*-bromotoluène (entrées **2** et **3**), le rendement est de 90% même si la liaison brome-carbone est désactivée par l'effet inductif donneur du groupement méthyle. La présence de fonctions nitro ou nitrile en position *para* est très bien tolérée (entrées **4** et **5**) et ouvre l'opportunité de poursuivre la construction de molécules plus complexes.

Il est également possible d'accéder à des molécules d'intérêt biologique à partir de pyridines, de pyrimidines ou encore de thiazoles et les rendements sont excellents (entrées **6**, **7** et **8**). Il est important de noter que certains de ces produits n'avaient jamais été synthétisés auparavant.

Nous avons donc montré que le ligand cycloheptadiényldiphénylphosphine **1** associé à du cuivre(I) permettait d'accéder à un système stable et très actif pour le couplage d'Ullmann. C'est un cas quasi unique d'influence de ligand phosphoré pour une catalyse de couplage C-N au cuivre.[167] Des substrats chlorés ont pu être convertis à une température relativement modérée alors que le plus souvent , ces réactions sont décrites à des températures de 140 °C (au minimum) et avec des charges en catalyseur supérieures ou égales à 10 mol%.

Le mécanisme du couplage d'Ullmann catalysé par un complexe de cuivre est reporté ci-dessous (Schéma 52). Bien que ce mécanisme soit encore sujet à débat, il permet néanmoins de discuter du rôle du ligand cycloheptadiénylphosphine dans cette réaction. Inspiré des travaux récents de M. Taillefer,[122] ce mécanisme s'explique de la manière suivante : dans un premier temps, le pyrazole déprotoné vient s'additionner au cuivre pour conduire à un complexe anionique de Cu(I). Ce complexe réagit ensuite avec le dérivé halogéné pour conduire à un complexe de Cu(III). La dernière étape consiste en l'élimination réductrice du produit de couplage désiré et la régénération de l'espèce active de Cu(I). Bien que le rôle exact du ligand reste obscur, nous pouvons émettre l'hypothèse que la cycloheptadiényldiphénylphosphine est capable de venir temporairement chélater l'atome de cuivre et ainsi de contribuer à stabiliser

[167] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954-6971.

l'espèce anionique intermédiaire. Nous pouvons également penser que la coordination d'une des deux doubles liaisons du ligand lors de la dernière étape peut favoriser l'élimination réductrice.

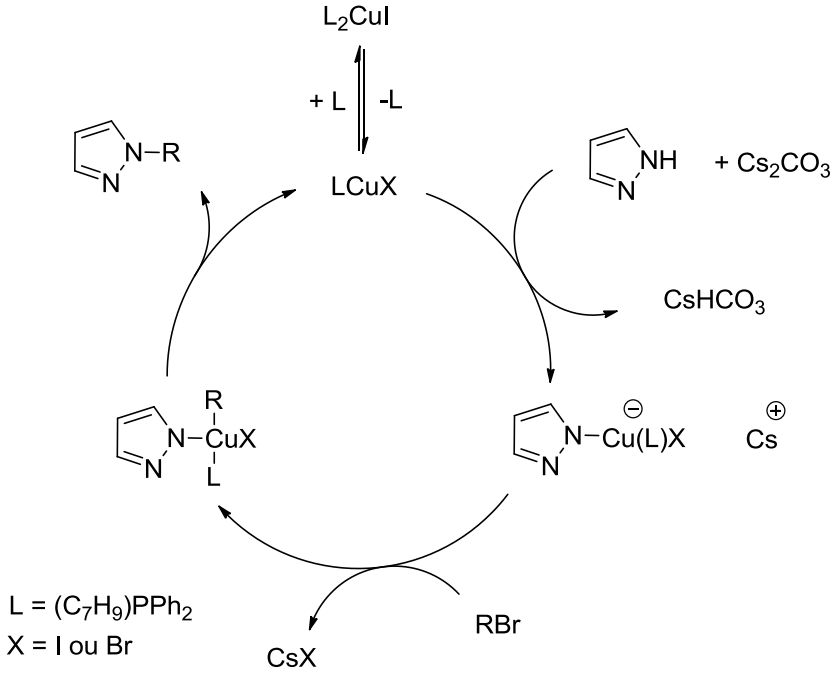


Schéma 52

<u>*Avec le rhodium*</u>

La réaction d'hydrosilylation de cétones par des espèces silylées, en présence ou non de dihydrogène, est une réaction développée au laboratoire depuis plusieurs années. C'est naturellement que nous avons utilisé ce savoir-faire pour évaluer l'activité des complexes de rhodium porteurs du ligand hybride (Figure 49).

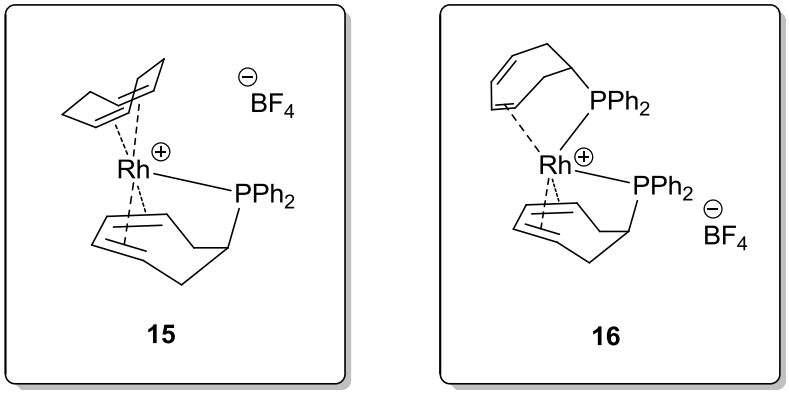
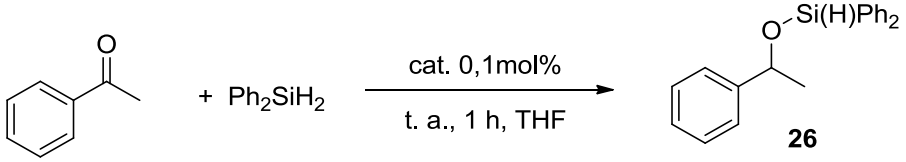


Figure 49 : Complexes de rhodium testés

La réaction entre l'acétophénone et le diphénylsilane est une expérience permettant de comparer notre système à ceux décrits dans la littérature.[168,169,170,75]

Tableau 7 : Hydrosilylation de l'acétophénone avec le diphénylsilane



Entrée	Catalyseur	P/Rh	Conversion[a]
1	$[(COD)_2Rh]OTf + PPh_3$	1	42%
2	$[(COD)_2Rh]OTf + PPh_2Me$	1	98%
3	$[(COD)_2Rh]OTf + PPh_2(C_7H_9)$	1	70%
4	$[(NBD)_2Rh]OTf + PPh_2(C_7H_9)$	1	98%
5	**15**	1	91%
6	$[(COD)_2Rh]OTf + 2\ PPh_3$	2	91%
7	$[(COD)_2Rh]OTf + 2\ PPh_2Me$	2	99%

[168] D. A. Evans, F. E. Michael, J. S. Tedrow, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3534-3543.
[169] L. H. Gade, V. César, S. Bellemin-Laponnaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1014-1017.
[170] M. Poyatos, A. Maisse-François, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics* **2006**, *25*, 2634-2641.

8	$[(COD)_2Rh]OTf + 2\ PPh_2(C_7H_9)$	2	74%
9	**16**	2	99%
10	$[(COD)_2Rh]OTf$ + dppe	2	5%
11	$[(COD)_2Rh]OTf$ + dppbe	2	5%

Conditions de réaction : *0,1 mol% de* ***[Rh]****, 1 éq. d'acétophénone, 1,1 éq.diphénylsilane, 2 mL de THF, température ambiante, 1 h. (a) conversions déterminées le rapport d'intégration en RMN ^1H du produit et du réactif.*

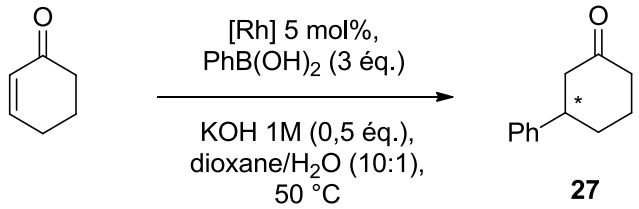
Afin de comparer l'activité de plusieurs systèmes, nous avons délibérément arrêté la réaction au bout d'une heure. Avec une charge de catalyseur de 0,1%, tous les systèmes basés sur l'utilisation de monophosphines se sont révélés très actifs dans ces conditions drastiques. L'utilisation d'un équivalent de monophosphine par rapport au précurseur de rhodium conduit à des conversions élevées (42 à 98%). Si on compare les entrées 1, 2 et 3, on remarque que les conversions dépendent de la basicité de la phosphine employée. Plus la phosphine est riche en électrons, plus le système est actif. On remarque que le système $[(COD)_2Rh]OTf + PPh_2(C_7H_9)$ permet d'atteindre 70% de conversion alors que le complexe **15**, formé au préalable, conduit à une conversion nettement supérieure, 91% (entrée 5). De plus, en remplaçant le précurseur $[(COD)_2Rh]OTf$ par le précurseur $[(NBD)_2Rh]OTf$ la conversion atteint 98% (entrées 3 et 4). En analysant les entrées 3, 4 et 5, on peut noter qu'il existe un temps d'induction pour la formation de l'espèce active. Le ligand NBD est connu pour être plus labile que le COD, l'espèce active se forme donc plus rapidement.

Lorsque deux équivalents de phosphines sont utilisés, on observe un gain d'activité. Alors que la réaction avec un équivalent de PPh_3 conduit à 42%, avec deux équivalents une conversion de 98% est observée (entrées 1 et 6). On remarque également que notre phosphine est la moins active des trois dans ces conditions. Il semblerait donc que la richesse électronique de la phosphine ne soit pas le seul critère d'activité. De plus, l'emploi d'un équivalent de la diphosphine DPPE, électroniquement comparables à deux équivalents de PPh_2Me, ne conduit qu'à 5% de conversion alors qu'avec deux monophosphines PPh_2Me la conversion est totale (entrées 7 et 10). Comme observé précédemment, le complexe **16** donne de meilleurs résultats que le système formé *in situ* (entrées 8 et 9).

Le contraste entre les résultats obtenus avec les mono et les diphosphines tend à montrer qu'au cours du cycle catalytique l'espèce active doit comporter une seule phosphine ou deux phosphines en *trans*. L'utilisation de la cycloheptadiénylphosphine à la place de PPh_3 ou PPh_2Me n'améliore pas intrinsèquement l'activité du catalyseur mais permet d'isoler le complexe monophosphine de rhodium, deux sites de coordination étant occupés par le diène. Ces résultats peuvent être mis en parallèle des travaux de M. Sawamura[171] et Y. Tsuji.[172] En utilisant des monophosphines très encombrées, ils ont obtenu des complexes de rhodium porteurs d'une seule phosphine extrêmement performants en catalyse d'hydrosilylation.

Les complexes **15** et **16** ont également été testés pour la réaction d'addition-1,4 de l'acide phénylboronique sur la cyclohexénone selon le protocole décrit par le groupe de T. Hayashi.[147] Dans ce cas, seule l'activité est prise en compte puisque les complexes ne sont pas chiraux. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Addition-1,4 de l'acide phénylboronique sur la cyclohexénone



27

Entrée	Catalyseur	temps	Conversion
1	[RhCl(**II-61**)]$_2$	3 h	94%
2	**15**	10 min	98%[a]
3	**16**	10 min	80%[a]

Conditions de réaction : *5mol% de* ***[Rh]****, 1 éq. cyclohexènone, 3 éq.d'acide phénylboronique, 50 mol% d'une solution aqueuse de KOH (1M), 1 mL de dioxane, 5 °C. (a) conversions déterminées par GC (étalon interne).*

[171] A. Ochida, M. Sawamura, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 609-618.
[172] O. Niyomura, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Iwasawa, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1287-1289.

Les complexes **15** et **16** s'avèrent extrêmement efficaces pour cette réaction. En effet, alors que le complexe [RhCl(**II-61**)]$_2$ (Schéma 29) décrit par T. Hayashi conduit à une conversion de 94% après 3 h de réaction, 10 minutes suffisent au complexe **15** pour conduire à une conversion de 98% dans les mêmes conditions. Le complexe **16,** conduisant à 80% de conversion en 10 minutes, est moins actif que le complexe **15**. On explique cette différence d'activité par le fait que dans le complexe **16** le rhodium est plus riche en électrons et donc présente un caractère acide de Lewis moins prononcé. Il est donc moins actif pour les réactions de type Michael.

Bien que le groupe de Hayashi privilégie l'excès énantiomérique, ces résultats préliminaires apparaissent très encourageants pour le potentiel des complexes (cycloheptadiényldiphénylphosphine)Rh en catalyse d'addition-1,4.

IV. Ligand phosphino-alcène chiral

Les résultats obtenus en catalyse avec le ligand cycloheptadiényldiphénylphosphine nous ont encouragés à développer la synthèse d'un nouveau ligand hybride phosphino-alcène chiral. Ce ligand sera synthétisé à partir d'une molécule issue du « pool » chiral, le (1 R)-(-)-nopol. Ce travail a été réalisé avec l'aide de Marie-Laure Louillat dans le cadre d'un stage de master.

Synthèse du ligand

La diphénylphosphine est facilement déprotonnée par le *n*-BuLi dans le THF à froid pour former quantitativement le diphénylphosphure. Ce dernier réagit avec le dérivé tosylé du (1 R)-(-)-nopol (préalablement préparé) pour conduire au phosphino-alcène **28** cible que nous appellerons NopylPhos. Ce dernier se présente sous la forme d'une huile visqueuse et est soluble dans les alcanes aliphatiques. Pour purifier ce phosphino-alcène, il a été nécessaire de former la phosphine borane **29** qui est stable à l'air et se présente sous la forme d'un solide blanc. Celle-ci peut être facilement chromatographiée sur colonne de silice. L'étape de déprotection de la phosphine est quantitative et est réalisée par échange avec le DABCO dans le toluène pendant

une nuit à température ambiante. Lorsque la déprotection est terminée (suivi CCM), la solution est filtrée sur une petite quantité de silice pour obtenir la phosphine libre pure (Schéma 53). Le déplacement chimique en RMN du phosphore est de -15,1 ppm. Le spectre RMN du proton présente, entre autres, un signal singulet caractéristique à 5,31 ppm.

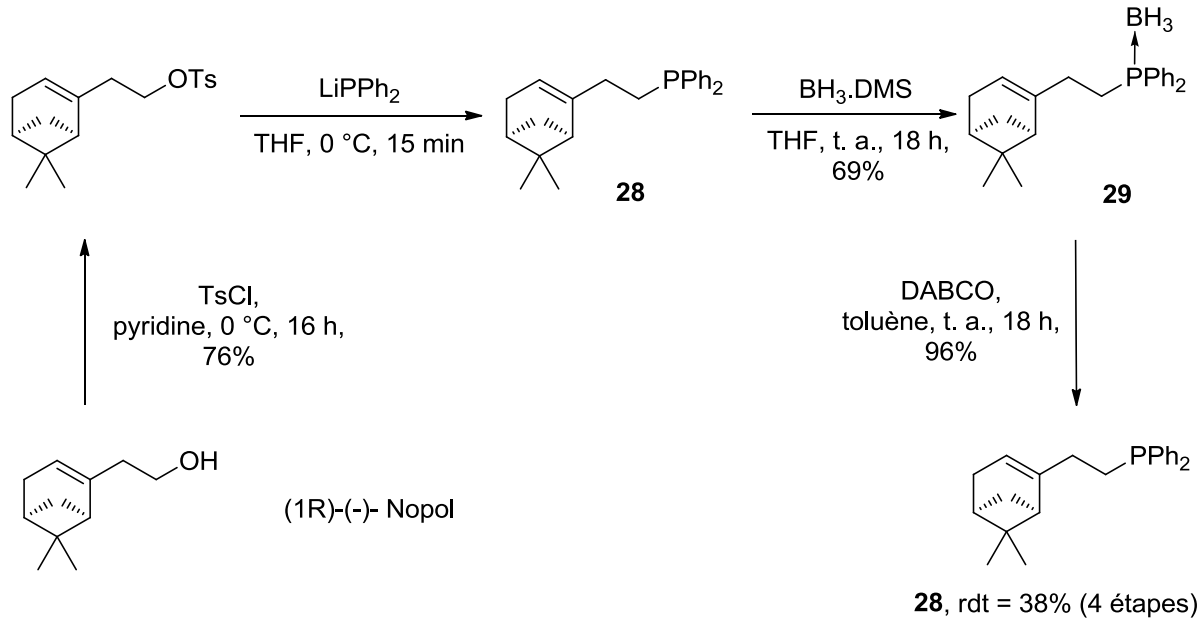


Schéma 53

Pour la formation du phosphure, il est également possible d'utiliser la diphénylphosphine borane à la place de la diphénylphosphine libre. Néanmoins, le phosphure est moins nucléophile dans ce cas et nous avons donc privilégié la voie de synthèse employant la phosphine libre.

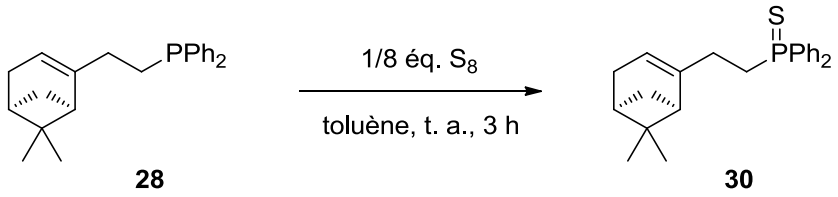


Schéma 54

Après traitement de la phosphine **28** par du soufre, une structure cristalline de la phosphine soufrée (**30**) a pu été obtenue par diffraction des rayons X. Cette structure met en évidence la chiralité au niveau des faces du cycle nopyle (Figure 50). La déprotection de cette

phosphine soufrée au DIBAL n'a pas été étudiée, le chemin réactionnel utilisant le borane étant très efficace.

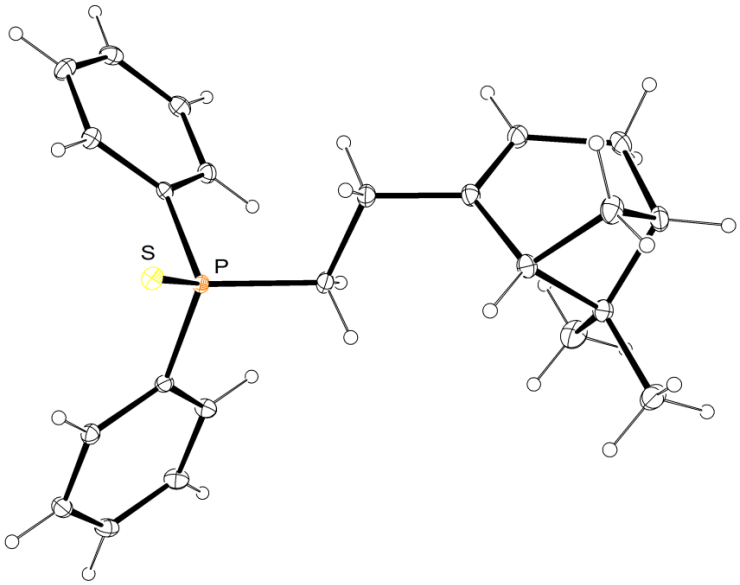
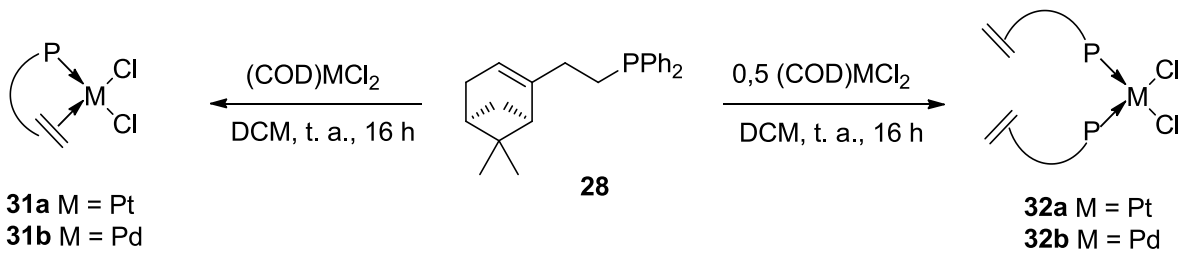


Figure 50 : Vue ORTEP de la NopylPhos soufrée 30. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%

Afin d'étudier ses différents modes de coordination, le ligand phosphino-alcène **28** a par la suite été opposé à différents précurseurs de palladium, platine, cuivre et rhodium.

Coordination au platine(II) et au palladium(II)

Le ligand NopylPhos a été mis en présence des complexes [(COD)$PtCl_2$] et [(COD)$PdCl_2$] dans le dichlorométhane à température ambiante. Dans les deux cas, nous avons pu observer une coordination du phosphore et de l'oléfine (**31a** et **31b**), lorsqu'un équivalent de ligand par rapport au centre métallique a été employé, et une coordination de deux phosphores lorsque deux équivalents de NopylPhos ont été mis en jeu (**32a** et **32b**) (Schéma 55).



31a M = Pt
31b M = Pd

28

32a M = Pt
32b M = Pd

Schéma 55

En effet, la coordination du phosphore sur le platine a été confirmée par RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ avec des déplacements chimiques δ = 6,97 ppm ($^{1}J_{Pt\text{-}P}$ = 3645 Hz) et 16,3 ppm ($^{1}J_{Pt\text{-}P}$ = 1875 Hz) en présence d'un équivalent et de deux équivalents de NopylPhos, respectivement. Le spectre RMN ^{1}H du complexe [(NopylPhos)$PtCl_2$] **31a** montre un déblindage du proton éthylénique, ce qui tend à démontrer une coordination de l'oléfine sur le centre métallique. Cependant, le produit n'a pu être isolé malgré plusieurs tentatives de purification.

Dans le cas du précurseur de Pd(II), nous avons obtenu deux nouveaux complexes similaires à ceux obtenus avec le Pt(II). La coordination du phosphore a été confirmée par RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ avec un déplacement de δ = 30,8 ppm pour le complexe [(NopylPhos)$PdCl_2$] **31b** et δ = 16,3 ppm pour le complexe [(NopylPhos)$_2PdCl_2$] **32b**. Le spectre RMN ^{1}H du complexe [(NopylPhos)$PdCl_2$] montre également un déblindage du proton éthylénique. Ici encore, malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu obtenir de cristaux pour confirmer la structure. Il s'est en fait avéré, dans le cas du palladium comme du platine, que le fragment nopyle du ligand confère aux complexes une solubilité dans les alcanes qui est préjudiciable à une purification efficace.

Coordination au cuivre(I)

La réaction entre 3 équivalents de NopylPhos et 1 équivalent d'iodure de cuivre dans l'acétonitrile conduit à la formation d'un complexe de cuivre(I) **33** de symétrie C_3 qui précipite en solution (Schéma 56). La coordination du phosphore sur le métal a été confirmée par RMN ^{31}P avec l'apparition d'un signal large à δ = -15 ppm. La RMN ^{1}H nous indique que la fonction alcène n'est pas coordinée en solution.

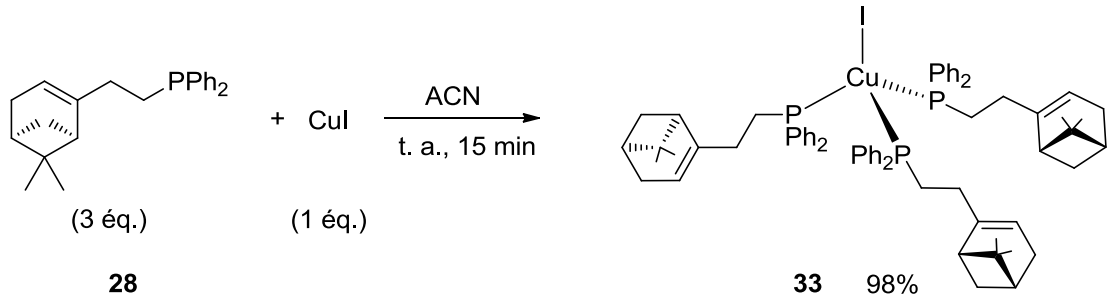


Schéma 56

Lorsque la réaction a lieu en condition équimolaire, le complexe **33** est également formé. La coordination quasi immédiate de trois phosphines sur le cuivre, qui conduit à ce complexe [tris-(NopylPhos)CuI] **33** et non au cubane attendu, peut s'expliquer par le faible encombrement stérique autour de l'atome de phosphore.

L'obtention de monocristaux nous a permis de réaliser une analyse par diffraction des rayons X. Le complexe cristallise dans le système hexagonal, de groupe d'espace chiral $P6_3$. Le cuivre adopte une géométrie tétraédrique (a, Figure 51), les angles définis par les atomes de phosphore et l'atome d'iode autour de l'atome de cuivre étant tous voisins de 109° (P-Cu-I : 107,39(2)° ; P-Cu-P : 111,469(18)°). Les distances Cu-P (2,2873(5) Å) et Cu-I (2.6585(5) Å) sont similaires à celles observées pour des complexes analogues.[173] Nous pouvons également noter qu'à l'état solide les groupements phényle portés par l'atome de phosphore s'orientent pour former une hélice (un seul diastéréoisomère est observé) (b, Figure 51).

[173] P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1099-1106.

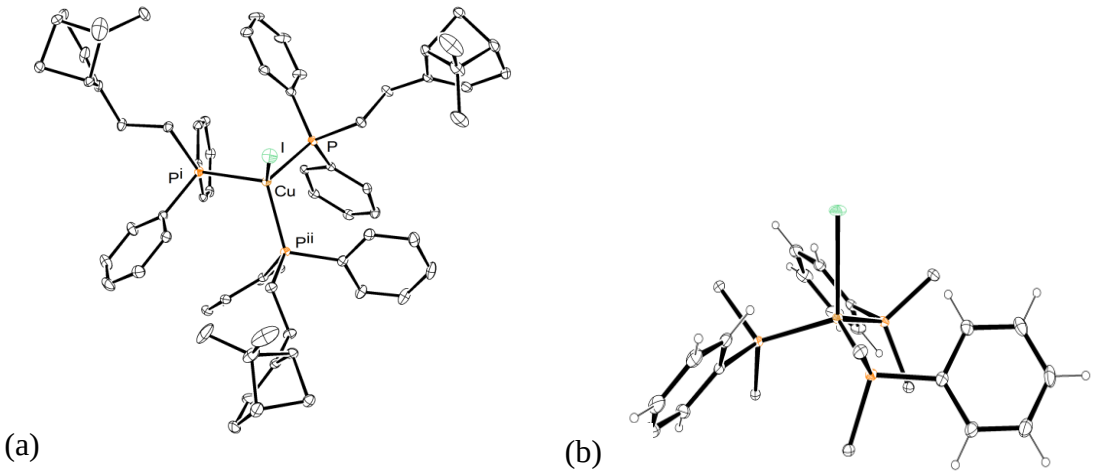


Figure 51 : (a)Vue ORTEP du complexe de cuivre 33. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Distances (Å) et angles (deg) Cu-P 2,2873(5), Cu-I 2,6585(5), P-Cu-I 107,39(2), P-Cu-P 111,469(18). **(b) Vue simplifiée du même complexe de cuivre**

Coordination à du rhodium(I)

L'addition de deux équivalents NopylPhos **28** sur le dimère $[Rh(COD)Cl]_2$ conduit au complexe attendu **34** (Schéma 57). Le produit présente en RMN $^{31}P\{^1H\}$ un doublet à 25,5 ppm caractéristique du couplage rhodium-phosphore avec une constante de couplage $^1J_{P\text{-}Rh}$ de 149 Hz. Le spectre RMN ^1H montre un blindage des signaux des protons en α du phosphore confirmant la coordination du ligand.

Schéma 57

Dans le but de coordiner l'oléfine au rhodium pour l'obtention du $[\kappa^1\text{-P-}\eta^2\text{-(NopylPhos)Rh(COD)}][BF_4]$ (Figure 52), deux stratégies ont été envisagées : la première en utilisant un abstracteur de chlorure ($AgBF_4$) sur le complexe $[\kappa^1\text{-P-(NopylPhos)Rh(COD)Cl}]$ (**34**) et la seconde en coordinant directement le ligand sur le précurseur cationique $[Rh(COD)_2][BF_4]$. Les deux méthodes se sont révélées infructueuses puisqu'un mélange de produits a été obtenu dans les deux cas, sans possibilité de purification.

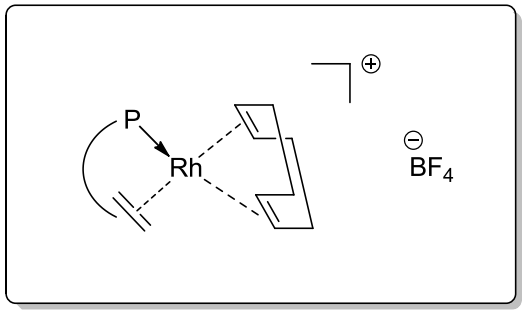
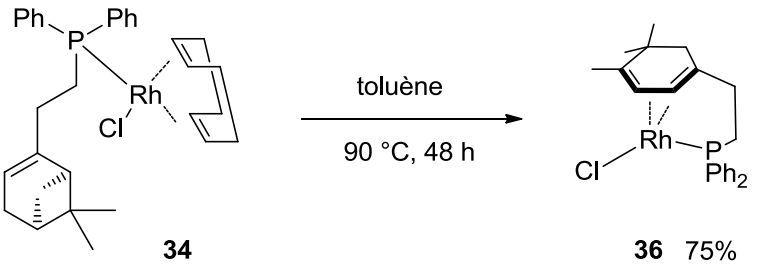


Figure 52 : Complexe de rhodium 35

Une autre approche consiste à libérer le ligand COD par chauffage afin d'engendrer une espèce insaturée du rhodium et de favoriser la coordination de l'oléfine du ligand NopylPhos. Le complexe **34** a donc été solubilisé dans le toluène puis chauffé à 90 °C pendant 48 h (Schéma 58). La RMN ^{31}P confirme la formation d'un nouveau composé puisque le déplacement chimique observé est très différent (50 ppm) par rapport au complexe de départ (25,5 ppm).



34 **36** 75%

Schéma 58

La structure du complexe a pu être déterminée par diffraction des rayons X (Figure 53). Contrairement à notre attente, cette structure montre qu'il n'y a pas eu simple coordination κ^1-P-η^2 du ligand hybride après décoordination du COD mais que le ligand a subi un réarrangement avec ouverture du pont méthylène (**36**, Schéma 58).

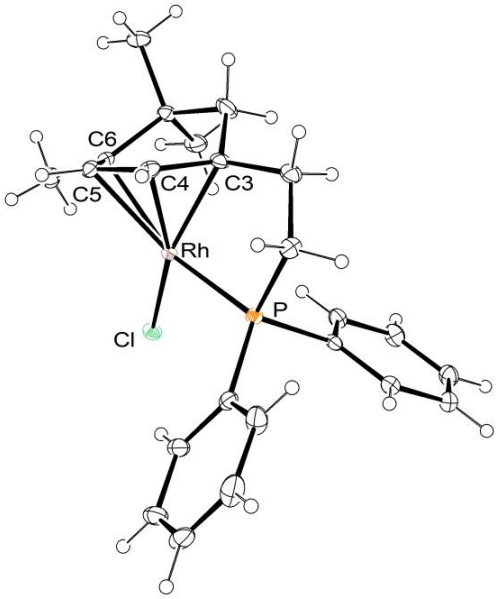


Figure 53 : Vue ORTEP du complexe de rhodium 36. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%. Longueurs (Å) et angles (deg) (Ctnm représente le centroïde de la liaison Cn-Cm) : Rh-Cl 2,3634(24), Rh-P 2,2388(24), Rh-C3 2,0949(16), Rh-C4 2,0813(16), Rh-C5 2,1763(16), Rh-C6 2,3166(16), C3-C4 1,424(2), C4-C5 1,438(2), C5-C6 1,389(2), Cl-Rh-P 99,327(15), Ct56-Rh-Ct34 61, Ct56-Rh-Cl 109,5, Ct34-Rh-P 91,4.

Le rhodium(I) porte ainsi la phosphine, un atome de chlore et le diène issu du réarrangement du groupement nopyle, le tout dans une géométrie plan carré. Si Ct34 et Ct56 sont les centroïdes des liaisons C3-C4 et C5-C6, la sommes des angles autour du rhodium (impliquant Ct34, Ct56, Cl et P) est égale à 361°, ce qui confirme la planéité de la géométrie autour du rhodium. Le motif cyclohexadiényle adopte une conformation de type bateau. Les distances Rh-P, Rh-Cl et Rh-$C_{diène}$ sont voisines de celles habituellement observées pour ce type de complexe.[174] Les distances C3-C4, C4-C5 et C5-C6 sont proches (Figure 53). Elles se situent entre celle d'une simple et celle d'une double liaison, ce qui démontre la délocalisation

[174] A. R. O'Connor, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 2105-2116.

électronique au sein du diène conjugué. Il est important de souligner que la molécule, bien que chirale (chiralité plane), cristallise dans le groupe centrosymétrique $P2_1/n$ sous la forme d'un racémate.

Sur la base de travaux décrits dans la bibliographie et portant sur la synthèse de complexes chiraux du fer dérivés du pinène, nous proposons le mécanisme reporté ci-dessous pour le réarrangement de la NopylPhos assisté par le complexe de Rh(I) (Schéma 59).

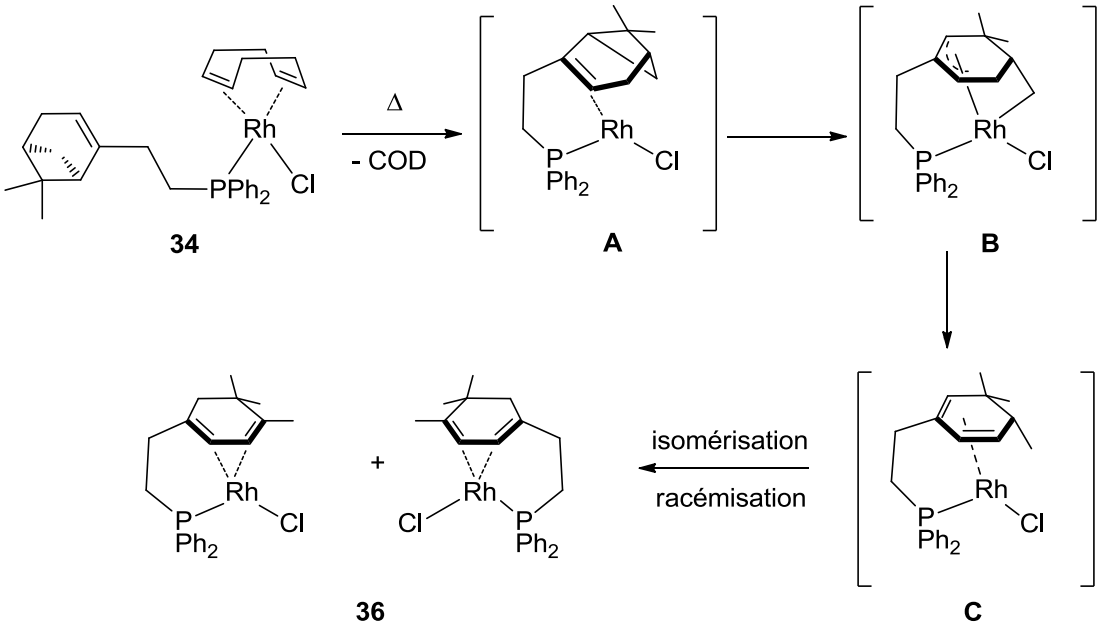


Schéma 59

À 90 °C, le complexe **34** subit une élimination du COD suivie d'une coordination de l'oléfine pour former l'intermédiaire **A**. L'ouverture du cycle à quatre chaînons du ligand, qui peut aussi être vue comme étant une addition oxydante d'une liaison carbone-carbone de ce cycle sur le rhodium(I), entraîne la formation d'un complexe π-allyl de rhodium(III) **B**. Ce complexe subit alors une élimination-β d'hydrogène et une élimination réductrice pour former l'intermédiaire **C** qui, après isomérisation de la double liaison, conduit au composé **36**. Compte-tenu de ce mécanisme, l'ouverture du cycle se fait du côté du groupement méthylénique et devrait donc conduire, après l'isomérisation finale, à un seul énantiomère du complexe **36**. Toutefois, la structure cristallographique montre que celui-ci est obtenu sous la forme d'un

complexe racémique. Une racémisation du complexe final se produit donc probablement par décoordination puis recoordination non énantioselective du diène à la température nécessaire au déplacement du COD. L'utilisation d'un précurseur de rhodium porteur d'un ligand oléfinique plus labile tel que le norbornadiène ou même l'éthylène devrait permettre d'effectuer cette réaction à une température moins élevée et de corroborer cette hypothèse.

Catalyse

Les complexes synthétisés lors de cette étude ont été testés sur des réactions d'addition-1,4 d'acides phénylboroniques sur la cyclohex-2-én-1-one, selon le mode opératoire développé par T. Hayashi et ses collaborateurs (Schéma 60).

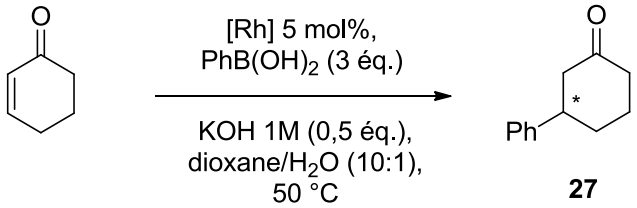


Schéma 60

Afin d'étudier leurs activités respectives, la réaction a été suivi par GC pour chaque complexe de rhodium synthétisé (Figure 54) en utilisant le dodécane comme étalon interne. Les résultats obtenus avec le complexe de (cycloheptadiényldiphénylphosphine)rhodium **15** sont rappelés pour comparaison.

Les trois complexes testés catalysent l'addition de l'acide phénylboronique sur la cyclohexénone (Figure 55). Les complexes **15** et **16** s'avèrent être les systèmes les plus efficaces puisqu'ils conduisent, après seulement 20 minutes de réaction, au produit d'addition-1,4 avec une conversion totale. Le complexe **34** est également très actif. Il faut cependant noter que ce complexe chiral n'induit aucune énantiosélectivité. La cinétique observée dans le cas du complexe **36** est beaucoup plus lente mais permet tout de même d'accéder au produit cible avec une conversion totale après seulement 1 h.

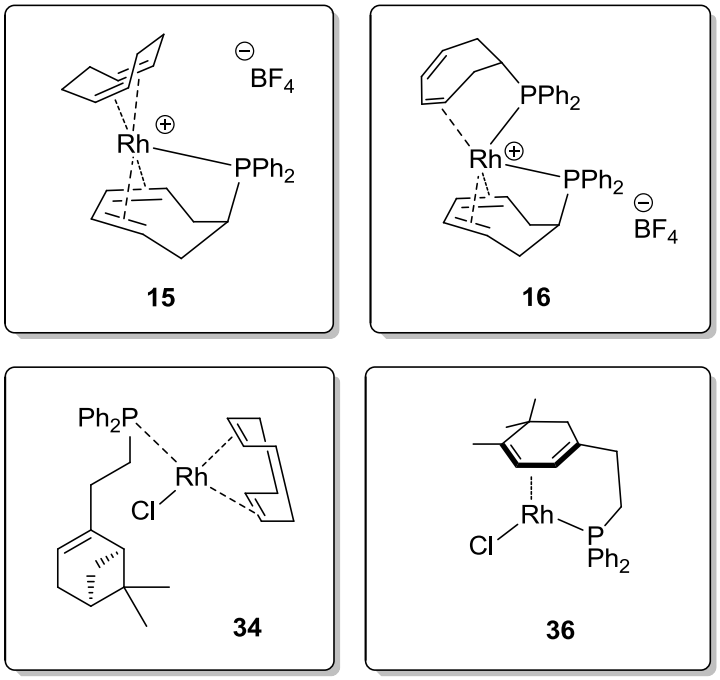


Figure 54 : Complexes testés pour l'addition-1,4 de l'acide phénylboronique sur la cyclohexénone

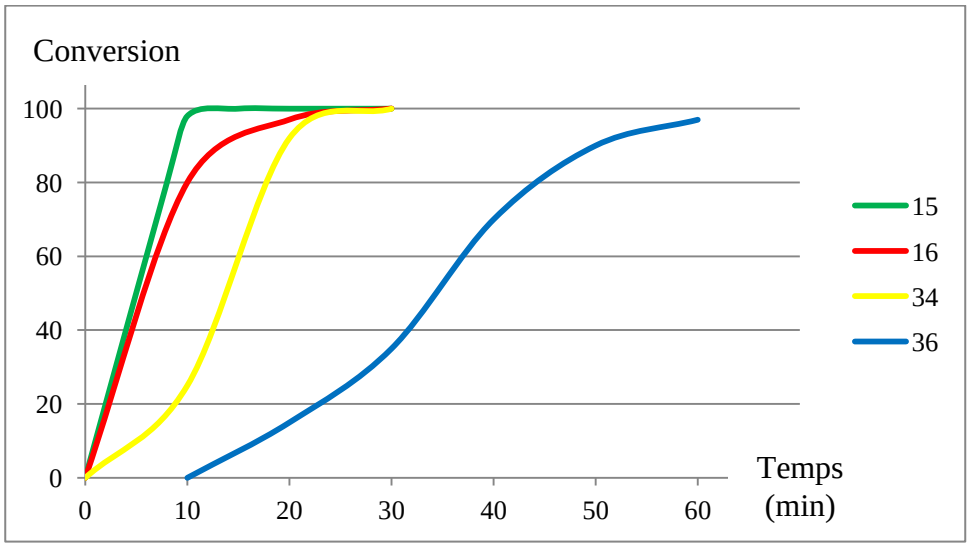


Figure 55 : Avancement de la réaction d'addition-1,4 de l'acide phénylboronique sur la cyclohexénone en fonction du temps pour les complexes de rhodium

V. Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit la synthèse d'un nouveau ligand hybride cycloheptadiényldiphénylphosphine *via* une hydrophosphination du cycloheptatriène assistée au BuLi. La chimie de coordination de ce nouveau ligand a été étudiée. En présence de métaux riches, le ligand peut être coordiné de façon mono-, bi- ou même tridentate. Le ligand se comporte en ligand monodentate pour les complexes d'or, de cuivre et de ruthénium.

Dans le cas du palladium et du platine, en variant le nombre d'équivalents de ligand par rapport au précurseur métallique, nous avons pu synthétiser des complexes porteurs du ligand coordiné par le phosphore et une des oléfines ou des complexes porteurs de deux ligands coordinés uniquement par le phosphore. Nous avons montré que le complexe de palladium **14** *κ^1-η^2 coordiné* présentait une différence de structure à l'état solide et en solution à température ambiante. Un échange dynamique entre les deux doubles liaisons a pu être mis en évidence par RMN à température variable. Bien que la structure du complexe de platine **13a** à l'état solide soit très voisine de celle du complexe **14** (longueurs de liaison, angles…), aucun échange dynamique n'a été observé lors de la RMN de ce complexe. Nous avons montré par étude DFT que l'échange en solution entre les deux doubles liaisons, dans le cas du complexe de Pd, opère *via* un mécanisme associatif (coordination κ^1-η^4 du ligand dans la géométrie plan carré) et que l'énergie requise pour effectuer un tel mouvement dans le cas du complexe de Pt est deux fois plus élevée. Enfin, une coordination tridentate du ligand a été mise en évidence par la synthèse d'un complexe cationique de rhodium(I) **15**. En utilisant un deuxième équivalent de cycloheptadényldiphénylphosphine, le cyclooctadiène du complexe **15** est déplacé pour former un complexe de rhodium **16** portant à la fois un ligand tridentate et un ligand bidentate. Là encore, un échange dynamique a été mis en évidence par des expériences de RMN en température.

Les complexes de palladium ont ensuite été testés lors de réactions catalytiques d'alcynylation de Heck. Même si les résultats sont assez décevants, il semble que la partie oléfinique du ligand soit capable de stabiliser l'espèce active et permette ainsi d'atteindre des nombres de cycles catalytiques (TON) élevés à haute température.

Les deux complexes de cuivre se sont révélés très efficaces pour les réactions de couplage d'Ullmann. De nouveaux produits, certains d'intérêt biologique, ont pu être synthétisés avec de très bons rendements. La réactivité des dérivés chlorés fait actuellement l'objet d'une thèse à l'Université de Bourgogne. Les premiers résultats sont prometteurs.

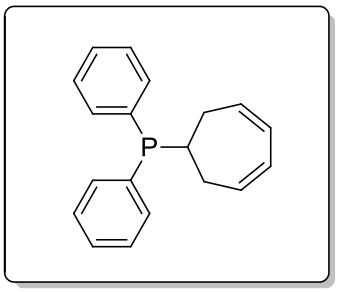
Les complexes de rhodium ont été testés dans des réactions d'hydrosilylation catalytique de cétones et pour l'addition-1,4 d'acides phénylboroniques sur des cétones α,β-insaturées. Ils s'avèrent particulièrement efficaces pour ces deux réactions.

Finalement, un ligand phosphino-alcène chiral a été synthétisé et ses différents modes de coordination ont été étudiés. Des complexes de palladium et de platine ont été obtenus mais n'ont pu être isolés et caractérisés de manière satisfaisante. Des complexes de cuivre et de rhodium ont pu être isolés et analysés par diffraction des rayons X. Un réarrangement de la NopylPhos en cyclohexadiénylphosphine dans la sphère de coordination du rhodium a été observé par chauffage. Bien que le mécanisme évoqué pour ce réarrangement soit stéréospécifique, le complexe obtenu se présente sous la forme d'un mélange racémique. Une racémisation du complexe final se produit probablement par décoordination puis recoordination non énantiosélective du diène à la température nécessaire au déplacement du COD. Ces complexes de rhodium ont ensuite été testés pour des réactions d'addition-1,4 d'acides phénylboroniques sur des cétones α,β-insaturées. Bien qu'ils soient actifs, aucune induction asymétrique n'a pu être observée.

Ces résultats obtenus avec les ligands phosphine-alcène démontrent tout le potentiel de tels ligands, que ce soit pour l'obtention de nouveaux complexes de coordination à la structure parfois inattendue ou pour une utilisation en catalyse. En perspective, il serait intéressant de fonctionnaliser les doubles liaisons du ligand cycloheptadiényldiphénylphosphine **1**. Pour cela, des réactions de type hydroboration et Diels-Alder sont envisageables. Il serait également intéressant de synthétiser un équivalent chiral de la cycloheptadiényldiphénylphosphine **1**. Il serait alors possible de réaliser les réactions catalytiques en version asymétrique. Les résultats obtenus avec les complexes de cuivre pour le couplage d'Ullmann nous encouragent également à tester d'autres systèmes du même type pour développer encore cette réaction.

Partie expérimentale

(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine (1)



Formule brute : $C_{19}H_{19}P$

M = 278,33 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Dans un tube de Schlenk, une solution de *n*BuLi (0,19 mmol, 1,6 M dans les hexanes) est ajoutée à une solution de diphénylphosphine (1,25 mmol) dans du toluène fraîchement distillé (2 mL). La solution, initialement incolore, est agitée pendant 30 min à température ambiante pour devenir jaune trouble. Le 3,5-cycloheptatriène (3,75 mmol) est ensuite introduit. Le mélange réactionnel est agité jusqu'à consommation complète de la diphénylphosphine (suivie par GC), environ 18 h à 70°C. La réaction est alors hydrolysée par une faible quantité d'eau distillée et le mélange est séché sur $MgSO_4$. Après une filtration, le solvant est évaporé sous le vide de la pompe. Le résidu solide est alors trituré dans du pentane pour obtenir un solide blanc. Une recristallisation dans le pentane permet finalement d'isoler le produit pur sous la forme de cristaux (316 mg, 91%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,23-2,48 (m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,71-2,81 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,79-5,89 (m, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,32-7,37 (m, 6H, Ph) ; 7,49-7,55 (m, 4H, Ph).

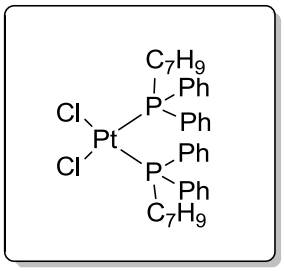
RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 34,3 (d, $^2J_{C-P}$= 18,1 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 34,7 (d, $^1J_{C-P}$= 11,0 Hz, cycloheptadiène CH) ; 126,0 (s, cycloheptadiène CH) ; 128,5 (d, $^2J_{P-C}$= 7.1 Hz, Ph C_{ortho}) ; 129,0 (s, cycloheptadiène CH) ; 132,8 (d, $^4J_{C-P}$= 13,8 Hz, Ph C_{para}) ; 133,6 (d, $^3J_{C-P}$= 19,3 Hz, C_{meta}) ; 137,3 (d, $^1J_{C-P}$= 14,4 Hz, Ph C_{ipso}).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 202,45 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = -4,7 (s).

***Cis*-bis(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphinedichlorure de platine(II) (4)**



Formule brute : $C_{38}H_{38}Cl_2P_2Pt$

M = 822,65 $g.mol^{-1}$

Solide blanc-cassé

Le ligand **1** (83 mg, 0,30 mmol, 2,5 éq.) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de $[(COD)PtCl_2]$ (45 mg, 0,12 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 18 heures à température ambiante. La solution est ensuite évaporée sous pression réduite et le résidu trituré dans du pentane pour obtenir un solide blanc. Le solide est dissout dans le dichlorométhane et cristallisé par diffusion lente de pentane puis est séché sous vide (96 mg, 97%).

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,98 (m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,72 (m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,23 (m, 2H, cycloheptadiène CH) ; 5,72 (m, 8H, cycloheptadiène CH) ; 7,22-7,32 (m, 12H, Ph) ; 7,39-7,47 (m, 8H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} (CD_2Cl_2, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 34,6 (s, cycloheptadiène CH_2) ; 35,9 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$= 40,7 Hz, cycloheptadiène CH) ; 125,7 (s, cycloheptadiène CH) ; 127,6 (d, $^{1}J_{P\text{-}C}$= 56,6 Hz, Ph C_{ipso}) ; 128,5 (t, $^{2}J_{C\text{-}P}$= 5,3 Hz, Ph C_{ortho}) ; 131,4 (s, Ph C_{para}) ; 132,1 (t, $^{3}J_{C\text{-}P}$= 8,3 Hz, cycloheptadiène CH) ; 134,0 (t, $^{3}J_{C\text{-}P}$= 4,5 Hz, Ph C_{meta}).

RMN ^{31}P{^{1}H} (CD_2Cl_2, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 14,2 (s, +d, $^{1}J_{P\text{-}Pt}{}^{195}$= 3681 Hz).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{39}H_{41}O_1P_2Pt^+$ $[M\text{-}2Cl+OMe]^+$

Plusieurs essais n'ont pas permis d'obtenir le signal pour le fragment $C_{38}H_{38}P_2PtCl^+$ mais un échange entre un chlore et un méthoxy a pu être observé.

Calculée : 782,22749

Trouvée : 782,22839

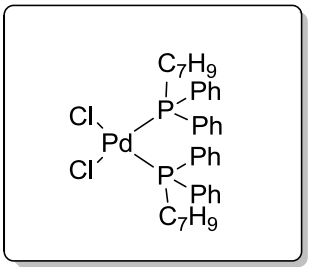
Crystal data and structure refinement.

Compound	L_2PtCl_2
Formula	$C_{38}H_{38}Cl_2P_2Pt$, CH_2Cl_2
M	907.53
T; K	115(2)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a; Å	10.4161(2)
b; Å	16.7564(4)
c; Å	21.2276(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V; $Å^3$	3704.99(15)

Z	4
F(000)	1800
ρ_{calc}. (g/cm^3)	1.627
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	4.190
Crystal size; mm^3	0.12x0.05x0.05
θ Range (°)	1.91 to 27.46
Index ranges	h: -13; 13 k: -21; 21 l: -27; 27
RC = Refl. Collected	8341
R_{int}	0.059
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	7752
Data / restraints / parameters	8341 / 1 / 399
Final R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1$[a] = 0.0557, wR2[b] = 0.1116
R indices (all data)	$R1$[a] = 0.0637 , wR2[b] = 0.1179
Goodness-of-fit[c]	1.129
Flack parameter	0.082(11)
Abs. Correction	-
Max. and min. Trans.	-
$\Delta\rho$ (e Å^{-3})	2.02 and -0.93

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.
[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\sigma^2(Fo^2)+50.87P]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$
[c] $S=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters).

<u>*Cis*-bis(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphinedichlorure de palladium (II) (5)</u>



Formule brute : $C_{38}H_{38}Cl_2P_2Pd$

M = 733,98 g.mol^{-1}

Solide jaune

Le ligand **1** (170 mg, 0,61 mmol, 2 éq.) est dissout dans 3 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de [(COD)$PdCl_2$] (85 mg, 0,30 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 18 heures à température ambiante. La solution est ensuite filtrée sur Celite puis évaporée sous pression réduite et le résidu est trituré dans du pentane pour obtenir un solide jaune. Le solide est dissout dans le dichlorométhane et précipité par addition lente de pentane puis est séché sous vide (220 mg, 98%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,97 (m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,82 (m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,49 (m, 2H, cycloheptadiène CH) ; 5,76 (m, 8H, cycloheptadiène CH) ; 7,37-7,45 (m, 12H, Ph) ; 7,60-7,66 (m, 8H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 31,0 (t, $^{2}J_{P\text{-}C}$= 12,0 Hz, cycloheptadiène CH) ; 33,5 (s, cycloheptadiène CH_2) ; 125,6 (s, cycloheptadiène CH) ; 127,9 (t, $^{1}J_{C\text{-}P}$= 21,5 Hz, Ph C_{ipso}) ; 128,3 (t, $^{2}J_{C\text{-}P}$= 4,9 Hz, Ph C_{ortho}) ; 130,6 (s, Ph C_{para}) ; 132,4 (t, $^{3}J_{C\text{-}P}$= 8,3 Hz, cycloheptadiène CH) ; 134,2 (t, $^{3}J_{C\text{-}P}$= 5,7 Hz, Ph C_{meta}).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

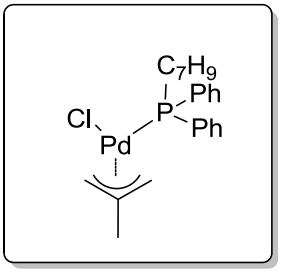
δ (ppm) = 28,9 (s).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{38}H_{38}P_2ClPd^+$ $[M\text{-}Cl]^+$

Calculée : 697,11666

Trouvée : 697,12201

(3,5-Cycloheptadiényl)diphénylphosphine(2-méthylallyl)chlorure de palladium (II) (6)



Formule brute : $C_{24}H_{32}ClPPd$

M = 493,36 g.mol^{-1}

Solide jaune

Le ligand **1** (181 mg, 0,65 mmol, 2 éq.) est dissout dans 3 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de $[Pd(\eta^3\text{-}C_4H_8)Cl]_2$ (115 mg, 0,33 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 30 minutes à température ambiante. La solution est ensuite filtrée sur Celite puis évaporée sous pression réduite et le résidu est trituré dans de l'hexane pour obtenir un solide jaune. Le solide est lavé avec de l'hexane plusieurs fois puis séché sous vide (250 mg, 81%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,89 (s, 3H, CH_3) ; 2,23-2,35 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,53 (m, 1H, CH_{anti} allyle) ; 2,67-2,75 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,01 (m, 1H, CH_{syn} allyle) ; 3,11-3,19 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 3,49 (d, $^1J_{H\text{-}H}$ = 9,8 Hz, 1H, CH_{anti} allyle) ; 4,45 (d, $^1J_{H\text{-}H}$ = 6,1 Hz, 1H, CH_{syn} allyle) ; 5,81 (m, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,40-7,44 (m, 6H, Ph) ; 7,59-7,64 (m, 4H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 23,4 (s, allyl CH_3) ; 33,6 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 4,6 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 33,8 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 19,6 Hz, cycloheptadiène CH) ; 59,5 (s, CH_2(cis) allyle) ; 78,2 (s, CH_2(trans) allyle) ; 125,8 (s, cycloheptadiène CH) ; 128,7 (d, $^2J_{C\text{-}P}$= 9,6 Hz, Ph C_{ortho}) ; 130,5 (d, $^4J_{C\text{-}P}$= 2,2 Hz, Ph C_{para}), 131,5 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 36,7 Hz, Ph C_{ipso}) ; 132,3 (s, cycloheptadiène CH) ; 133,3 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ = 11,5 Hz, Ph C_{meta}).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

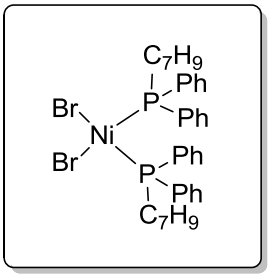
δ (ppm) = 31,9 (s).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{23}H_{26}PPd^{+}$ $[M\text{-}Cl]^{+}$

Calculée : 439,08106

Trouvée : 439,08415

Bis((3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine)dibromure de nickel (II) (7)



Formule brute : $C_{38}H_{38}Br_2NiP_2$

M = 686,26 $g.mol^{-1}$

Solide marron

Le ligand **1** (50 mg, 0,18 mmol, 2,2 éq.) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de $[NiBr_2(DME)]$ (25 mg, 0,08 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. La solution vire instantanément au vert. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 30 minutes à température ambiante. La solution est ensuite évaporée sous pression réduite et le résidu est trituré dans du pentane pour obtenir un solide marron. Le solide est dissout dans le dichlorométhane et précipité par addition lente de pentane puis est séché sous vide (60 mg, 95%).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,97 MHz, 190 K) :

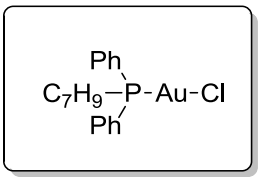
δ (ppm) = 20,8 (br s).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{38}H_{38}(^{79}Br)P_2Ni^+$

Calulée: 695,0959

Trouvée: 695,0963

(3,5-Cycloheptadiényl)diphénylphosphine)chlorure d'or(I) (8)



Formule brute : $C_{19}H_{19}AuClP$

M = 510,75 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Le ligand **1** (54 mg, 0,19 mmol, 1,1 éq.) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de [AuCl(THT)] (56 mg, 0,17 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 60 minutes à température ambiante. La solution est ensuite évaporée sous pression réduite et le résidu trituré dans du pentane pour obtenir un solide blanc. Le solide est dissout dans le dichlorométhane et précipité par addition lente de pentane puis est séché sous vide (82 mg, 95%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,33-2,61 (m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,03-3,15 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,74-5,89 (m, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,43-7,56 (m, 6H, Ph) ; 7,72-7,70 (m, 4H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,4 (d, $^2J_{C-P}$ = 6,6 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 36,0 (d, $^1J_{C-P}$ = 35,7 Hz, cycloheptadiène CH) ; 126,8 (s, cycloheptadiène CH) ; 128,7 (d, $^1J_{C-P}$ = 57,9 Hz, Ph C_{ipso}) ; 129,5 (d, $^2J_{C-P}$ = 11,4 Hz, Ph C_{ortho}) ; 130,9 (d, $^3J_{C-P}$ =19,0 Hz, cycloheptadiène CH) ; 132,3 (d, $^4J_{C-P}$ = 2,6 Hz, Ph C_{para}) ; 134,0 (d, $^3J_{C-P}$ = 12,8 Hz, Ph C_{meta}).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

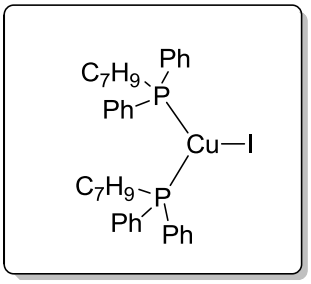
δ (ppm) = 41,9 (s).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{19}H_{19}PAuClNa^+$ $[M+Na]^+$

Calculée : 533,04907

Trouvée : 533,04706

Bis((3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine)iodure de cuivre (I) (9)



Formule brute : $C_{38}H_{38}CuIP_2$

M = 747,11 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Le ligand **1** (216 mg, 0,78 mmol, 2 éq.) est dissout dans 3 mL d'acétonitrile. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de CuI (74 mg, 0,39 mmol, 1 éq.) dans 2 mL d'acétonitrile. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 30 minutes à température ambiante. Un précité blanc se forme. La solution est ensuite filtrée et le résidu est lavé par de l'acétonitrile plusieurs fois. Un dernier rinçage avec du pentane permet d'obtenir un solide blanc qui est séché sous vide (250 mg, 86%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,35 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,56 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,90 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,76 (br s, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,30 (m, 4H, Ph) ; 7,35 (m, 2H, Ph) ; 7,50 (m, 4H, Ph).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,4 (br s, cycloheptadiène CH_2) ; 34,3 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 13,6 Hz, cycloheptadiène CH) ; 125,4 (s, cycloheptadiène CH) ; 128,4 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 6,4 Hz, Ph C_{ortho}) ; 128,8 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 26,3 Hz, Ph C_{ipso}) ; 129,8 (s, Ph C_{para}) ; 132,3 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ =14,8 Hz, cycloheptadiène CH) ; 133,6 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ = 11,8 Hz, Ph C_{meta}).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

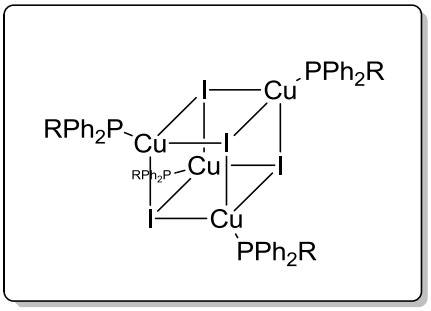
δ (ppm) = -2,6 (br s).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{38}H_{38}P_2Cu^+$ $[M\text{-}I]^+$

Calculée : 619,17393

Trouvée : 619,17311

<u>Cluster tétraédrique de cuivre(I) $L_4Cu_4(\mu_3\text{-}I)_4$ (10)</u>



Formule brute : $C_{76}H_{76}Cu_4I_4P_4$

M = 1875,11 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Le ligand **1** (100 mg, 0,36 mmol, 1 éq.) est dissout dans 3 mL d'acétonitrile. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de CuI (70 mg, 0,36 mmol, 1 éq.) dans 2 mL d'acétonitrile. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 15 minutes à température ambiante. Un précité blanc se forme. La solution est filtrée et le résidu est lavé par de l'acétonitrile plusieurs fois. Un dernier rinçage avec du pentane permet d'obtenir un solide blanc qui est séché sous vide (154 mg, 95%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,52 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,75 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,98 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,84 (br s, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,37 (m, 6H, Ph) ; 7,82 (m, 4H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,9 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 9,1 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 35,1 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 15,8 Hz, cycloheptadiène CH) ; 125,3 (s, cycloheptadiène CH) ; 128,5 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 9,1 Hz, Ph C_{ortho}) ; 129,7 (s, cycloheptadiène CH) ; 132,8 (t, $^{1}J_{P\text{-}C}$ = 26,4 Hz, Ph C_{ipso}) ; 133,0 (s, Ph C_{para}) ; 133,2 (s, Ph C_{para}) ; 133,8 (d, $^{3}J_{P\text{-}C}$ = 9,8 Hz, Ph C_{meta}).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = -21,0 (br s).

Analyse élémentaire :

Calculée (%) : C : 48.68 ; H : 4.09

Trouvée (%) : C : 48.85 ; H : 4.42

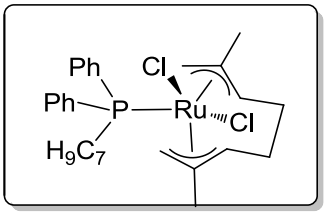
Crystal data and structure refinement.

Compound	$L_4Cu_4I_4$
Formula	$C_{76}H_{76}Cu_4I_4P_4$, $2(CH_2Cl_2)$
M	2044.86
T; K	115(2)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a; Å	12.7492(3)
b; Å	22.2684(5)
c; Å	27.4237(7)
V; Å^3	7785.7(3)
Z	4
F(000)	4016
D_{calc}; g/cm^3	1.745
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073

μ; mm^{-1}	2.925
Crystal size; mm^3	0.32 x 0.25 x 0.25
sin(θ)/λ max; $Å^{-1}$	0.65
Index ranges	h: -16; 11 k: -28; 28 l: -35; 34
RC = Refl. Collected	46156
IRC = independent RC	17737 [R(int) = 0.0571]
IRCGT = RC and [I>2σ(I)]	16209
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	17737 / 0 / 820
R for IRCGT	$R1^a$ = 0.0487 , $wR2^b$ = 0.0954
R for IRC	$R1^a$ = 0.0569 , $wR2^b$ = 0.1002
Abs. Struc. Param.	-0.005(17)
Goodness-of-fit[c]	1.095
Largest diff. peak and hole; $e.Å^{-3}$	0.894 and -0.822

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.
[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma\ [w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\Sigma^2(Fo^2)+50.99P+(0.0000P)^2]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$
[c] Goodness of fit $=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(N_o-N_v)]^{1/2}$.

(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine (2,7-diméthyloctadiènediyl)dichlorure de ruthénium(IV) (11)



Formule brute : $C_{31}H_{47}Cl_2PRu$

M = 622,65 $g.mol^{-1}$

Solide jaune

Le ligand **1** (111 mg, 0,4 mmol, 2,2 éq.) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de $[Ru(\eta^6\text{-}C_8H_{14})Cl]_2$ (112 mg, 0,18 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane (ce précurseur est commercial mais nous avons

préféré le synthétiser suivant la procédure de Salzer[175]). Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 15 minutes à température ambiante. La solution est ensuite évaporée sous pression réduite et le résidu est trituré dans du pentane pour obtenir un solide jaune. Le solide est dissout dans le dichlorométhane et précipité par addition lente de pentane (200 mg, 94%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,72 (m, 1H, CH_2) ; 1,97 (m, 1H, CH_2) ; 2,15 (s, 6H, CH_3) ; 2,58 (m, 2H, CH_2) ; 3,11-3,20 (m, 2H, CH_2) ; 3,35 (m, 2H, CH_2) ; 3,39 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 3,42 (d, $^{1}J_{H\text{-}H}$ = 3,3 Hz, 2H, CH allyle) ; 4,51 (d, $^{1}J_{H\text{-}H}$ = 9,2 Hz, 2H, CH allyle) ; 5,20 (m, 2H, CH allyle) ; 5,79-5,92 (m, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,34-7,43 (m, 6H, Ph) ; 7,74 (t, $^{1}J_{H\text{-}H}$ = 8,6 Hz, 2H, Ph) ; 7,83 (t, $^{1}J_{H\text{-}H}$ = 8,6 Hz, 2H, Ph).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 242,97 MHz, 298 K) :

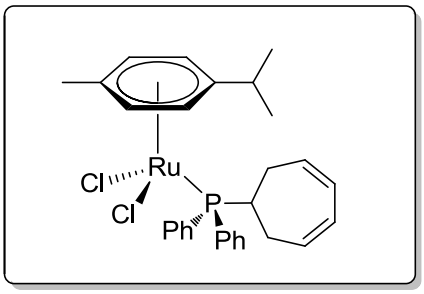
δ (ppm) = 22,7 (s).

HR-MS (ESI_{pos}, acétonitrile/DCM, m/z) : $C_{29}H_{35}PRuCl^{+}$ $[M\text{-}Cl]^{+}$

Calculée : 551,12029

Trouvée : 551,12082

(3,5-Cycloheptadiényl)diphénylphosphine(*p*-cymène)dichlorure de ruthénium(II) (12)



Formule brute : $C_{29}H_{33}Cl_2PRu$

M = 584,52 g.mol^{-1}

Solide orange

[175] A. Bauer, U. Englert, S. Geyser, F. Podewils, A. Salzer, *Organometallics* **2000**, *19*, 5471-5476.

Dans un tube de Schlenk, à une solution de 0,45 mmol de [(*p*-cymène)$RuCl_2$]$_2$ dans 2 mL de benzène, est ajoutée une solution de 0,90 mmol de **1** dans 3 mL de benzène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à ce que le complexe [(*p*-cymène)$RuCl_2$(ligand)] précipite du benzène. La solution est ensuite filtrée sous argon puis le résidu est lavé par du benzène et séché sous vide (463 mg, 88%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,03 (d, $^3J_{HH}$ = 6,9 Hz, 6H, -CH(C*H*$_3$)$_2$) ; 1,68 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 1,85 (s, 3H, *p*-cymène) ; 2,68 (hept, $^3J_{HH}$ = 6,9 Hz, 1H, -C*H*(CH$_3$)$_2$) ; 3,03 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,46 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 4,88 (d, $^3J_{HH}$ = 6,3 Hz, 2H, *p*-cymène) ; 5,04 (d, 2H, *p*-cymène, $^3J_{HH}$ = 6,3 Hz) ; 5,75 (*pseudo* s, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,43-7,51 (m, 6H, Ph) ; 7,94-7,99 (m, 4H, Ph).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

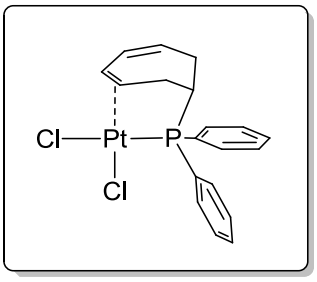
δ (ppm) = 21,1 (s).

Analyse élémentaire:

Calculée (%): C : 59,59 ; H : 5,69

Trouvée (%) : C : 57,67 ; H : 5,96

(κ-*P*-η^2-(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine)dichlorure de platine(II) (13a)



Formule brute : $C_{19}H_{19}Cl_2PPt$

M = 544,32 g.mol^{-1}

Solide blanc-cassé

Le ligand **1** (49 mg, 0,18 mmol, 1,2 éq.) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de [(COD)$PtCl_2$] (53 mg, 0,14 mmol, 1 éq.) dans 3 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 30 minutes à température ambiante. La solution est ensuite évaporée sous pression réduite et le résidu trituré dans du pentane pour obtenir un solide beige. Le solide est dissout dans le dichlorométhane et précipité par addition lente de pentane puis séché sous vide (70 mg, 92%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,25-2,34 (m, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,55 (dd, $^{1}J_{H-H}$ = 16,3 Hz, $^{3}J_{H-P}$ = 45,7 Hz, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,74-3,13 (m, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,23-3,46 (m, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,44 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,31 (m, +dm, $^{2}J_{H-Pt}{}^{195}$ = 72,5 Hz, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,40 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,86 (t, +dt, $^{3}J_{H-P}$ = 8,1 Hz, $^{2}J_{H-Pt}{}^{195}$ = 67,7 Hz, 1H, cycloheptadiène CH) ; 6,18 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 7,40-7,60 (m, 6H, Ph) ; 7,75-7,90 (m, 4H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 35,0 (s, cycloheptadiène CH_2) ; 38,1 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 6,1 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 38,1 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 36,8 Hz, cycloheptadiène CH) ; 83,0 (s, +d, $^{1}J_{C-Pt}{}^{195}$ = 126,1 Hz, cycloheptadiène CH), 90,8 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 7,2 Hz, cycloheptadiène CH) ; 122,9 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 62,6 Hz, Ph C_{ipso}) ; 128,1 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 63,3 Hz, Ph C_{ipso}) ; 128,8 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 11,2 Hz, Ph C_{ortho}) ; 128,9 (s, cycloheptadiène CH) ; 129,0 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 11,2 Hz, Ph C_{ortho}) ; 132,0 (d, $^{4}J_{C-P}$ = 2,9 Hz, Ph C_{para}) ; 132,7 (d, $^{4}J_{C-P}$ = 2,8 Hz, Ph C_{para}) ; 133,1 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 9,1 Hz, Ph C_{meta}) ; 133,4 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 4,0 Hz, cycloheptadiène CH) ; 135,4 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 10,9 Hz, Ph C_{meta}).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,3 (s, +d, $^{1}J_{P-Pt}{}^{195}$ = 3458,8 Hz).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{19}H_{19}ClPPt^{+}$ $[M-Cl]^{+}$

Calculée : 508,05552

Trouvée : 508,05788

Crystal data and structure refinement.

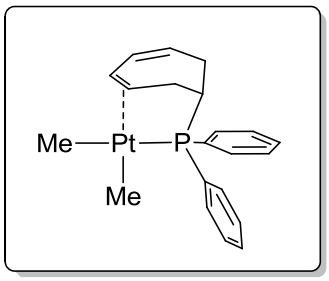
Compound	$LPtCl_2$
Formula	$C_{19}H_{19}Cl_2PPt$
M	544.30
T; K	115(2)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	*Pna2₁*
a; Å	8.2954(3)
b; Å	14.9017(5)
c; Å	14.3336(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V; Å^3	1771.86(11)
Z	4
F(000)	1040
ρ_{calc}. (g/cm^3)	2.040
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	8.307
Crystal size; mm^3	0.20x0.15x0.07
θ Range (°)	2.06 to 27.51
Index ranges	h: -10; 10 k: -19; 19 l: -18; 10
RC = Refl. Collected	15978
R_{int}	0.031
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	3200
Data / restraints / parameters	3238 / 3 / 215
Final *R* indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1^a$ = 0.0167, $wR2^b$ = 0.0421
R indices (all data)	$R1^a$ = 0.0172, $wR2^b$ = 0.0425
Goodness-of-fit[c]	1.112
Flack parameter	0.000(6)
Abs. Correction	Semi-empirical
Max. and min. Trans.	0.46 and 0.25
$\Delta\rho$ (e Å^{-3})	0.73 and -1.33

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.

[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\sigma^2(Fo^2+(0.021P)^2+2.00P]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$

[c] $S=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters).

(κ-*P*-η^2-(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine)diméthylplatine(II) (13b)



Formule brute : $C_{22}H_{28}PPt$

M = 518,52 g.mol^{-1}

Solide blanc-cassé

Le ligand **1** (106 mg, 0,37 mmol, 1 éq.) est dissout dans 3 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de [(COD)PtMe$_2$] (124 mg, 0,37 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 30 minutes à température ambiante puis est évaporée sous pression réduite. Le résidu est trituré dans du pentane pour obtenir un solide beige. Le solide est dissout dans le dichlorométhane et précipité par addition lente de pentane puis est séché sous vide (90 mg, 48%).

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,47 (d, +dd, $^3J_{H\text{-}P}$ = 7,5 Hz, $^2J_{H\text{-}Pt}{}^{195}$ = 65,6 Hz, 3H, CH_3) ; 1,00 (d, +dd, $^3J_{H\text{-}P}$ = 7,1 Hz, $^2J_{H\text{-}Pt}{}^{195}$ = 87,3 Hz, 3H, CH_3) ; 2,30-2,71 (br s, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,44-3,52 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 4,08-6,11 (br s, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,44 (m, 6H, Ph) ; 7,64-7,71 (m, 4H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} (CD_2Cl_2, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,3 (d, +dd, $^2J_{C\text{-}P}$ = 5,8 Hz, $^1J_{C\text{-}Pt}{}^{195}$ = 748,2 Hz, CH_3) ; 8,1 (d, +dd, $^3J_{C\text{-}P}$ = 109,5 Hz, $^1J_{C\text{-}Pt}{}^{195}$ = 624,0 Hz, CH_3) ; 35,7 (br s, cycloheptadiène CH_2) ; 39,3 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 26,3 Hz, cycloheptadiène CH) ; 87,1 (br s, cycloheptadiène CH) ; 97,1 (br s, cycloheptadiène CH) ; 127,8-137,0 (m, Ph).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

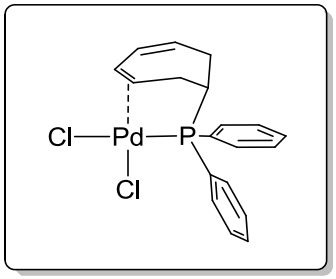
δ (ppm) = 42,9 (s, +d, $^{1}J_{P\text{-}Pt}^{195}$ = 1894,0 Hz).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{20}H_{22}PPt^{+}$ $[M\text{-}CH_3]^{+}$

Calculée : 488,11014

Trouvée : 488,11130

(κ-*P*-η^2-(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine)dichlorure de palladium (II) (14)



Formule brute : $C_{19}H_{19}Cl_2PPd$

M = 455,65 $g.mol^{-1}$

Solide jaune

Le ligand **1** (54 mg, 0,19 mmol, 1,2 éq.) est dissout dans 3 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de $[(COD)PdCl_2]$ (56 mg, 0,19 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 16 heures à température ambiante puis est évaporée sous pression réduite. Le résidu est trituré dans du pentane pour obtenir un solide jaune qui est séché sous vide (81 mg, 92%).

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,80-2,90 (br m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,55 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,91 (br s, 2H, cycloheptadiène CH) ; 6,48 (br s, 2H, cycloheptadiène CH) ; 7,49-7,52 (m, 4H, Ph) ; 7,59-7,62 (m, 2H, Ph) ; 7,86-7,90 (m, 4H, Ph).

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 190 K) :

δ (ppm) = 2,14 (d, $^{1}J_{H-H}$ = 19,7 Hz, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,78 (pseudo t, $^{1}J_{H-H} \approx {}^{3}J_{C-P} \approx$ 23,5 Hz, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,93 (dd, $^{1}J_{H-H}$ = 16,9 Hz, $^{3}J_{H-P}$ = 55,0 Hz, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,44 (br m, 1H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,58 (br s, 1H, cycloheptadiène CH) ; 5,47 (br s, 1H, cycloheptadiène CH) ; 6,20 (br s, 1H, cycloheptadiène CH) ; 6,26 (br s, 1H, cycloheptadiène CH) ; 6,56 (br s, 1H, cycloheptadiène CH) ; 7,46 (br s, 4H, Ph) ; 7,58 (br s, 2H, Ph) ; 7,74 (br s, 4H, Ph).

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 36,2 (bs, cycloheptadiène CH_2) ; 41,0 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 29,4 Hz, cycloheptadiène CH) ; 126,2 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 42,7 Hz, Ph C_{ipso}) ; 128,8 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 11,3 Hz, Ph C_{ortho}) ; 132,5 (d, $^{4}J_{C-P}$ = 2,5 Hz, Ph C_{para}) ; 134,2 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 8,8 Hz, Ph C_{meta}) ; (les CH éthyléniques du cycloheptadiène n'ont pas été observés).

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 150,92 MHz, 190 K) :

δ (ppm) = 34,6 (s, cycloheptadiène CH_2) ; 37,6 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 4,0 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 39,4 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 29,0 Hz, cycloheptadiène CH) ; 101,7 (s, cycloheptadiène CH) ; 110,1 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 6,9 Hz, cycloheptadiène CH) ; 123,2 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 56,6 Hz, Ph C_{ipso}) ; 126,7 (s, cycloheptadiène CH) ; 127,6 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 56,0 Hz, Ph C_{ipso}) ; 128,3 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 10,8 Hz, Ph C_{ortho}) ; 128,4 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 11,6 Hz, Ph C_{ortho}) ; 132,1 (s, Ph C_{para}) ; 132,4 (s, Ph C_{para}) ; 132,6 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 8,3 Hz, Ph C_{meta}) ; 134,9 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 10,4 Hz, Ph C_{meta}) ; 137,1 (s, cycloheptadiène CH).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,97 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 57,4. (s).

HR-MS (ESI_{pos}, acétonitrile/DCM, m/z) : $C_{19}H_{19}Cl_2PPdNa^+$ $[M+Na]^+$

Calculée : 476,95285

Trouvée : 476,95533

Crystal data and structure refinement.

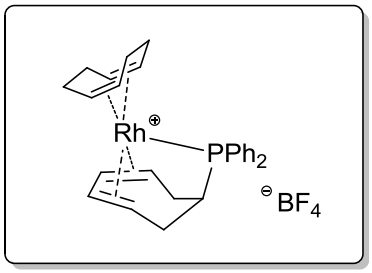
Compound	$LPdCl_2$
Formula	$C_{19}H_{19}Cl_2PPd$
M	455.61
T; K	115(2)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	*Pna2₁*
a; Å	8.2534(3)
b; Å	14.8778(5)
c; Å	14.3698(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V; Å^3	1764.50(11)
Z	4
F(000)	912
ρ_{calc}. (g/cm^3)	1.715
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	1.441
Crystal size; mm^3	0.25x0.20x0.12
θ Range (°)	2.88 to 27.47
Index ranges	h: -10; 10 k: -19; 19 l: -18; 18
RC = Refl. Collected	12765
R_{int}	0.038
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	3777
Data / restraints / parameters	3814 / 3 / 215
Final R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1^a$ = 0.0169, $wR2^b$ = 0.0395
R indices (all data)	$R1^a$ = 0.0173, $wR2^b$ = 0.0399
Goodness-of-fit[c]	1.081
Flack parameter	0.563(18)
Abs. Correction	Semi-empirical
Max. and min. Trans.	0.81 and 0.73
$\Delta\rho$ (e Å^{-3})	0.24 and -0.32

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.

[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\sigma^2(Fo^2+(0.00P)^2+1.51P]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$

[c] $S=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters).

Tétrafluoroborate de (1,5-cyclooctadiényl)(κ-*P*-η^4-(3,5-cycloheptadiényl)diphényl-phosphine)rhodium(I) (15)



Formule brute : $C_{27}H_{31}BF_4P_2Rh$

M = 576,22 g.mol^{-1}

Solide jaune-orange

Le ligand **1** (117 mg, 0,42 mmol, 1 éq.) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de $[Rh(COD)_2]BF_4$ (170 mg, 0,42 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 90 minutes à température ambiante. La solution est ensuite concentrée et l'addition d'éther diéthylique permet de précipiter un solide jaune-orange. Celui-ci est alors lavé par du pentane puis séché sous vide (193 mg, 80%).

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,11 (dd, $^1J_{H\text{-}H}$ = 14,3 Hz, $^2J_{H\text{-}P}$ = 60,3 Hz, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,29 (m, 2H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,39 (m, 2H, COD CH_2) ; 2,52 (m, 2H, COD CH_2) ; 3,24 (m, 1H, cycloheptadiène CH) ; 4,03 (br s, 2H, cycloheptadiène CH) ; 4,41 (br s, 4H, COD CH) ; 6,47 (br s, 2H, cycloheptadiène CH) ; 7,50 (m, 4H, Ph) ; 7,61 (m, 6H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} (CD_2Cl_2, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 29,8 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 14,1 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 32,0 (d, $^2J_{C\text{-}Rh}$ = 2,1 Hz, COD CH_2) ; 54,5 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 33,2 Hz, cycloheptadiène CH) ; 77,0 (dd, $^2J_{C\text{-}P}$ = 9,0 Hz, $^1J_{C\text{-}Rh}$ = 3,3 Hz, cycloheptadiène CH) ; 93,2 (d, $^1J_{C\text{-}Rh}$ = 6,4 Hz, COD CH) ; 102,1 (s, cycloheptadiène CH) ; 129,9 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 9,3 Hz, Ph C_{ortho}) ; 130,3 (dd, $^1J_{C\text{-}P}$ = 30,4 Hz, $^2J_{C\text{-}Rh}$ = 1,8 Hz, Ph C_{ipso}) ; 131,9 (d, $^4J_{C\text{-}P}$ = 2,4 Hz, Ph C_{para}) ; 132,9 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ = 9,7 Hz, Ph C_{meta}).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 78,6 (d, $^{1}J_{P\text{-}Rh}$ = 150,6 Hz)

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{27}H_{31}PRh^{+}$ $[M]^{+}$

Calculée : 489,12129

Trouvée : 489,12302

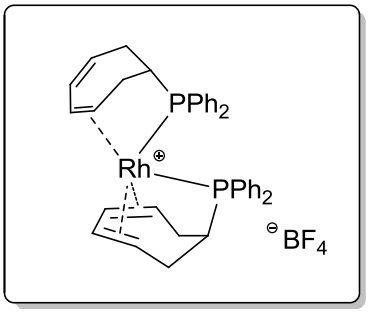
Crystal data and structure refinement.

Compound	LRh(COD).BF_4
Formula	$C_{27}H_{31}PRh$, $CHCl_3$, BF_4
M	695.58
T; K	115(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	*Pc*
a; Å	15.4399(7)
b; Å	10.7640(4)
c; Å	22.4708(8)
α (°)	90
β (°)	129.564(2)
γ (°)	90
V; $Å^3$	2879.0(2)
Z	4
F(000)	1408
ρ_{calc}. (g/cm^3)	1.605
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	0.971
Crystal size; mm^3	0.25x0.20x0.15
θ Range (°)	1.71 to 27.58
Index ranges	h: -19; 20 k: -13; 9 l: -29; 29
RC = Refl. Collected	22354
R_{int}	0.036
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	11004
Data / restraints / parameters	11612 / 18 / 734
Final *R* indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1^a$ = 0.0370, $wR2^b$ = 0.0786
R indices (all data)	$R1^a$ = 0.0404, $wR2^b$ = 0.0812
Goodness-of-fit[c]	1.073

Flack parameter	0.46(3)
Abs. Correction	Semi-empirical
Max. and min. Trans.	0.84 and 0.78
$\Delta\rho$ (e Å^{-3})	0.77 and -0.63

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.
[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\sigma^2(Fo^2+(0.00P)^2+7.91P]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$
[c] $S=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = parameters).

Tétrafluoroborate de (κ-*P*-η^2-(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine)(κ-*P*-η^4-(3,5-cycloheptadiényl)diphénylphosphine)rhodium(I) (16)



Formule brute : $C_{38}H_{38}BF_4PRh$

M = 746,37 g.mol^{-1}

Solide jaune

Le ligand **1** (33 mg, 0,12 mmol, 1 éq.) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane. Cette solution est ensuite canulée durant 5 min sur une solution de **15** (69 mg, 0,12 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de dichlorométhane. Quand l'addition est terminée, la solution est agitée 18 heures à température ambiante puis est concentrée sous vide. L'addition d'éther diéthylique permet de précipiter un solide jaune. Celui-ci est alors lavé par du pentane puis est séché sous vide (79 mg, 88%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,85 (dd, $^1J_{H\text{-}H}$ = 15,0 Hz, $^2J_{H\text{-}P}$ = 50,4 Hz, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 2,30 (m, 4H, cycloheptadiène CH_2) ; 3,25 (m, 2H, cycloheptadiène CH) ; 4,33 (br s, 4H, cycloheptadiène CH) ; 5,34 (br s, 4H, cycloheptadiène CH) ; 7,37 (m, 8H, Ph) ; 7,45-7,51 (m, 12H, Ph).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,4 (d, $^2J_{C-P}$ = 10,1 Hz, cycloheptadiène CH_2) ; 49,0 (d, $^1J_{C-P}$ = 31,4 Hz, cycloheptadiène CH) ; 94,0 (m, cycloheptadiène CH) ; 100,1 (m, cycloheptadiène CH) ; 128,6 (d, $^2J_{C-P}$ = 8,8 Hz, Ph C_{ortho}) ; 130,8 (d, $^1J_{C-P}$ = 37,7 Hz, $^2J_{C-Rh}$ = 1,8 Hz, Ph C_{ipso}) ; 131,1 (s, Ph C_{para}) ; 132,9 (d, $^3J_{C-P}$ = 10,1 Hz, Ph C_{meta}).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 242,97 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 66,8 (d, $^1J_{P-Rh}$ = 145,8 Hz)

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 242,97 MHz, 165 K) :

δ (ppm) = 56,5 (d, $^1J_{P-Rh}$ = 133,6 Hz) ; 79,0 (d, $^1J_{P-Rh}$ = 150,6 Hz)

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/DCM, m/z) : $C_{38}H_{38}P_2Rh^+$ $[M]^+$

Calculée : 659,14983

Trouvée : 659,14929

Crystal data and structure refinement.

Compound	$L_2Rh.BF_4$
Formula	$C_{38}H_{38}P_2Rh$, $CHCl_3$, BF_4
M	865.71
T; K	115(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	*C2/c*
a; Å	34.3066(8)
b; Å	11.7956(3)
c; Å	18.6351(4)
α (°)	90
β (°)	105.3250(10)
γ (°)	90
V; $Å^3$	7272.9(3)
Z	8
F(000)	3520
ρ_{calc}. (g/cm^3)	1.581
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073

μ; mm^{-1}	0.828
Crystal size; mm^3	0.25x0.20x0.10
θ Range (°)	2.56 to 27.59
Index ranges	h: -44; 444
	k: -15; 13
	l: -24; 24
RC = Refl. Collected	15076
R_{int}	0.013
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	7828
Data / restraints / parameters	8321 / 6 / 469
Final *R* indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1^a$ = 0.0248, $wR2^b$ = 0.0552
R indices (all data)	$R1^a$ = 0.0272, $wR2^b$ = 0.0566
Goodness-of-fit[c]	1.067
Flack parameter	-
Abs. Correction	-
Max. and min. Trans.	-
Δρ (e $Å^{-3}$)	0.79 and -0.57

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.

[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\sigma^2(Fo^2+(0.01P)^2+17.66P]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$

[c] $S=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters).

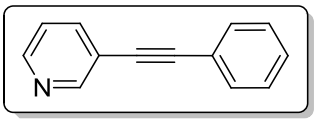
Procédure générale pour l'alcynylation de la 3-bromopyridine avec 1,2 éq. de phénylacétylène et 1% de catalyseur

Dans un tube de Schlenk, 0,24 mL (2,44 mmol, 1 éq.) de 3-bromopyridine sont ajoutés à une solution de 0,0244 mmol de complexe de palladium dans 3 mL de DMF. Le milieu est alors chauffé à 80 °C pendant 15 min et prend une légère teinte rose-orangée. A température ambiante, 0,415 mL de triéthylamine (2,93 mmol, 1,2 éq.) et 0,321 mL (2,93 mmol, 1,2 éq.) de phénylacétylène sont ajoutés. Le milieu est chauffé à 140 °C jusqu'à consommation totale de la 3-bromopyridine (suivi GC). Le produit est extrait par 20 mL d'éther éthylique et lavé par 7 x 5 mL d'eau distillée. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole, 1 : 4).

Procédure générale pour l'alcynylation de la 3-bromopyridine avec 2 éq. de phénylacétylène et 0,1% de catalyseur

Dans un tube de Schlenk, 0,24 mL (2,44 mmol, 1 éq.) de 3-bromopyridine sont ajoutés à une solution de 0,0244 mmol de complexe de palladium dans 3 mL de DMF. Le milieu est alors chauffé à 80 °C pendant 15 min et prend une légère teinte rose-orangée. À température ambiante, 0,70 mL de triéthylamine (4,88 mmol, 2 éq.) et 0,53 mL (4,88 mmol, 2 éq.) de phénylacétylène sont ajoutés. Le milieu est chauffé à 140 °C jusqu'à consommation totale de la 3-bromopyridine (suivi GC). Le produit est extrait par 20 mL d'éther éthylique et lavé par 7 x 5 mL d'eau distillée. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d' éthyle/éther de pétrole, 1 : 4).

3-(Phényléthynyl)pyridine (17)



Formule brute : $C_{13}H_9N$

M = 179,22 $g.mol^{-1}$

Huile orange

Temps de rétention : 33,50 min

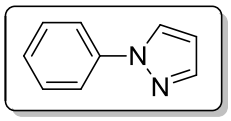
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 7,12 (m, 1H, CH Py), 7,23 (m, 3H, Ph), 7,42 (m, 2H, Ph), 7,67 (m, 1H, CH Py), 8,43 (m, 1H, CH-N Py), 8,66 (m, 1H, CH-N Py).

Procédure générale pour le couplage d'Ullmann

Dans un tube de Schlenk, 245 mg (3,6 mmol) de pyrazole sont dissous dans 2 mL de DMF. Cette solution est canulée sur une solution de 1,7 g (5,4 mmol, 1,5 éq.) de Cs_2CO_3, 83,4 mg (0,18 mmol) de complexe **10**, (0,18 mmol) de ligand **1**, 3,6 mmol de substrat dans 3 mL de DMF, préalablement chauffée 15 min à 80 °C. Le milieu est ensuite chauffé à 120 °C jusqu'à consommation totale du substrat (suivi GC). Le produit est extrait par 20 mL de dichlorométhane et lavé par de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/hexane 1 : 1).

1-Phényl-1H-pyrazole (18)



Formule brute : $C_9H_8N_2$

M = 144,17 $g.mol^{-1}$

Huile incolore

Temps de rétention : 20,13 min

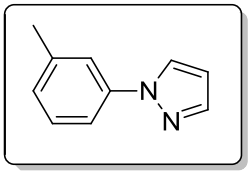
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 6,50 (m, 1H, CH=C*H*-CH pyrazole), 7,28-7,34 (m, 1H, Ph), 7,47-7,50 (m, 2H, Ph), 7,71-7,75 (m, 3H, Ph et C*H*=N pyrazole), 7,95 (m, 1H, C*H*-N pyrazole)

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 107,6 (s, CH=*C*H-CH pyrazole), 119,2 (s, C_{ortho} Ph), 126,4 (s, C_{para} Ph), 126,7 (s, *C*H-N pyrazole), 129,4 (s, $C_{méta}$ Ph), 140,2 (s, *C*-N Ph), 141,1 (s, N=*C*H pyrazole).

1-*m*-Tolyl-1*H*-pyrazole (19)



Formule brute : $C_{10}H_{10}N_2$

M = 158,2 g.mol^{-1}

Huile incolore

Temps de rétention : 26,81 min

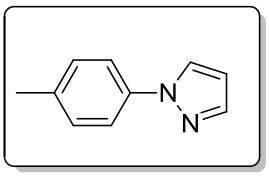
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,15 (s, 3H, C*H*$_3$), 6,18-6,20 (m, 1H, CH=C*H*-CH pyrazole), 6,83 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 25 Hz, 1H, C*H*-N pyrazole), 7,03-7,09 (m, 1H, CH=C*H*=CH Tol.), 7,24-7,26 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 27 Hz, 1H, C*H*=N pyrazole), 7,34 (s, 1H, C=C*H*=C Tol.), 7,51-7,52 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 5 Hz, 1H, Tol.), 7,64-7,65 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8 Hz, 1H, Tol.).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 20,0 (s, *C*H$_3$ Tol.), 106,3 (s, CH=*C*H-CH=N pyrazole), 114,9 (s, *C*H=CH-CH=N pyrazole), 118,6 (s, CH=CH-*C*H=N pyrazole), 125,5 (s, *C*H=CH-CH Tol.), 125,9 (s, CH=CH-*C*H Tol.), 128,0 (s, CH=*C*H-CH Tol.), 138,2 (s, *C*-CH$_3$ Tol.), 138,9 (s, $C_{m\text{-}tol}$-N$_{pyrazole}$), 139,7 (s, C=*C*H-C Tol.).

1-*p*-Tolyl-1*H*-pyrazole (20)



Formule brute : $C_{10}H_{10}N_2$

M = 158,2 g.mol^{-1}

Huile incolore

Temps de rétention : 27,07 min

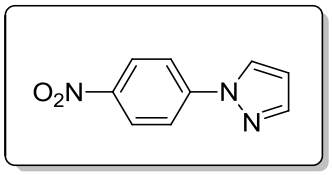
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 2,15 (s, 3H, C*H*$_3$), 6,22 (m, 1H, CH=C*H*-CH=N pyrazole), 7,00 (m, 2H, Ph), 7,38 (m, 2H, Ph), 7,53 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 5 Hz, 1H, C*H*=CH-CH=N pyrazole), 7,65 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8 Hz, 1H, CH=CH-C*H*=N pyrazole).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 20,8 (s, *C*H$_3$), 107,3 (s, CH=*C*H-CH=N pyrazole), 119,0 (s, 2x *C*H$_{ortho}$ du pyrazole), 126,6 (s, *C*H=CH-CH=N pyrazole), 129,9 (s, 2x CH$_{méta}$ du pyrazole), 136,1 (s, *C*-CH$_3$), 138,0 (s, $C_{p\text{-}tol}$-N$_{pyrazole}$), 140,7 (s, CH=CH-*C*H=N pyrazole).

1-(4-Nitrophenyl)-1*H*-pyrazole (21)



Formule brute : $C_9H_7N_3O_2$

M = 189,17 g.mol^{-1}

Solide jaune

Temps de rétention : 34,36 min

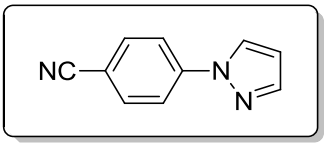
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 6,49 (dd, $^{3}J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 3 Hz, $^{3}J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 8 Hz, 1H, CH=C*H*-CH=N pyrazole), 7,72 (d, $^{3}J_{N\text{-}CH=CH\text{-}CH}$ = 3 Hz, 1H, C*H*=CH-CH=N pyrazole), 7,81 (m, 2H, Ph), 7,96 (d, $^{3}J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 8 Hz, 1H, CH=CH-C*H*=N pyrazole), 8,26 (m, 2H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 109,3 (s, CH=*C*H-CH=N pyrazole), 118,6 (s, 2x *C*H$_{ortho}$ pyrazole), 125,4 (s, 2x *C*H$_{méta}$ pyrazole), 127,0 (s, *C*H=CH-CH=N pyrazole), 142,8 (s, CH=CH-*C*H=N pyrazole), 144,4 (s, $C_{nitrobenzene}$-N$_{pyrazole}$), 145,4 (s, *C*-NO$_2$).

4-(1*H*-Pyrazol-1-yl)benzonitrile (22)



Formule brute : $C_{10}H_7N_3$

M = 169,18 g.mol^{-1}

Solide jaune

Temps de rétention : 32,67 min

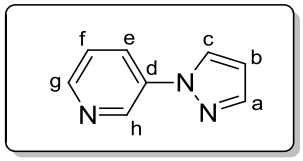
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 6,45 (dd, $^{3}J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 3 Hz, $^{3}J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 9 Hz, 2H, CH=C*H*-CH=N pyrazole), 7,32 (d, $^{3}J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 9 Hz, 1H, CH=CH-C*H*=N pyrazole), 7,68 (m, 2H, Ph), 7,73 (m, 2H, Ph), 7,92 (d, $^{3}J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 3 Hz, 1H, C*H*=CH-CH=N pyrazole).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 109,0 (s, CH=*C*H-CH=N pyrazole), 109,5 (s, C_{Ph}-$N_{pyrazole}$), 118,4 (s, *C*-CN), 118,9 (s, 2x Ph), 126,8 (s, *C*H=CH-CH=N pyrazole), 133,6 (s, 2x Ph), 142,4 (s, CH=CH-*C*H=N pyrazole), 142,9 (s, C-*C*N).

3-(1H-Pyrazol-1-yl)pyridine (23)



Formule brute : $C_8H_7N_3$

M = 145,16 g.mol^{-1}

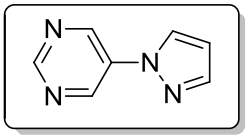
Huile jaune

Temps de rétention : 23,83 min

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 6,37 (m, 1H, **b**), 7,25 (m, 1H, **f**), 7,64 (d, 1H, **a**), 7,85 (m, 1H, **e**), 7,91 (dd, 1H, **c**), 8,42 (B, 1H, **g**), 8,89 (B, 1H, **h**)

5-(1*H*-Pyrazol-1-yl)pyrimidine (24)



Formule brute : $C_7H_6N_4$

M = 146,16 g.mol^{-1}

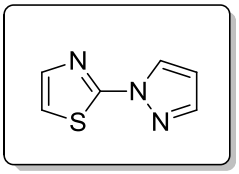
Huile jaune

Temps de rétention : 22,75 min

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 5,68 (m, 1H, CH=C*H*-CH=N pyrazole), 7,20 (m, 1H, N=C*H*-N pyrimidine), 7,29 (m, 2H, C*H*-C-C*H* pyrimidine), 7,41 (m, 2H, CH=CH-CH=N pyrazole).

2-(1*H*-Pyrazol-1-yl)thiazole (25)



Formule brute : $C_6H_5N_3S$

M = 151,19 g.mol^{-1}

Solide noir

Temps de rétention : 22,75 min

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 6,38 (dd, $^3J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 3 Hz, $^3J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 8 Hz, 1H, CH=C*H*-CH=N pyrazole), 7,01 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 11 Hz, 1H, C*H*-N thiazole), 7,44 (d, $^3J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 8 Hz, 1H, CH=CH-C*H*=N pyrazole), 7,63 (d, $^3J_{CH=CH\text{-}CH=N}$ = 5 Hz, 1H, C*H*=CH-CH=N pyrazole), 8,25 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 11 Hz, 1H, C*H*-S thiazole).

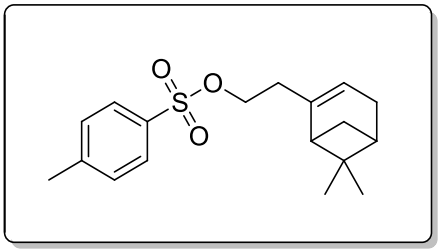
RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 108,6 (s, CH=*C*H-CH=N pyrazole), 115,8 (s, *C*H=CH-CH=N pyrazole), 127,3 (s, CH=CH-*C*H=N pyrazole), 140,1 (s, *C*H-N thiazole), 142,6 (s, *C*H-S thiazole), 161,7 (s, $C_{thiazole}$-$N_{pyrazole}$)

Procédure générale pour l'hydrosilylation de l'acétophénone par le diphénylsilane catalysée par un complexe de rhodium(I)

Dans un tube de Schlenk sec, 1 mg (0,1 mol%) de complexe de rhodium et 2 mL de THF frais sont introduits. Selon les cas, 0,1 ou 0,2 mol% de ligand sont introduits et la solution est agitée 10 minutes à température ambiante. Ensuite, sont introduits successivement 1,1 éq. de diphénylsilane et 1 éq. d'acétophénone. Le mélange est alors agité à température ambiante pendant 1 heure. Le solvant est ensuite évaporé et le brut est analysé en RMN ^1H pour déterminer la conversion RMN.

(1R)-(-)-Nopol tosylé



Formule brute : $C_{18}H_{24}O_3S$

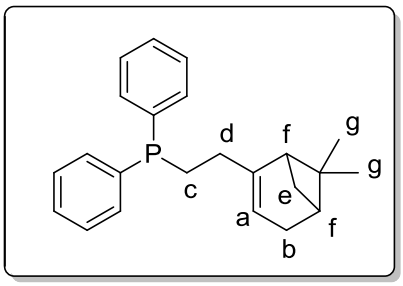
M = 320,45 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Dans un bicol de 100 mL placé dans un bain à 0°C et sous agitation magnétique sont introduits 7,82 g (47,0 mmol) de (1R)-(-)-Nopol, 13 mL de pyridine fraichement distillée et 10,32 g (54,1 mmol) de chlorure de tosyle. Un sel se forme instantanément. Le mélange réactionnel est laissé dans un bain à 0°C pour la nuit. Le lendemain, la solution est traitée par 30 mL d'HCl 4M. Le produit est ensuite extrait par 3 x 100 mL d'Et_2O, lavé par 30 mL d'eau

distillée saturée en Na_2CO_3 et séché sur $MgSO_4$. Le solvant résiduel est ensuite évaporé. Le produit est alors purifié sur colonne de silice avec comme éluant le mélange pentane/éther diéthylique (9 : 2) et est obtenu avec un rendement de 76%. L'analyse RMN ^{1}H est conforme aux données de la littérature.

NopylPhos (28)



Formule brute : $C_{23}H_{27}P$

M = 334,43 g.mol^{-1}

Huile incolore

Dans un tube de Schlenk, séché à la flamme puis placé dans un bain à 0°C, sont introduits successivement 2 mL (11,5 mmol) de diphénylphosphine, 20 mL de THF et 4,6 mL (11,5 mmol) de *n*-Buli 2,5 M. Le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique. Dans un deuxième tube Schlenk sec sont introduits 3,8 g (12 mmol) de nopol tosylé pesés rapidement à l'air. Le produit est soumis à trois cycles vide-argon puis 20 mL de THF sont ajoutés. Cette dernière solution est ensuite additionnée sur la première au goutte à goutte, à l'aide d'une seringue, jusqu'à décoloration du diphénylphosphure de lithium. 1,08 mL (11,5 mmol) de BH_3.DMS sont alors introduits dans le milieu réactionnel. Le mélange est laissé à t.a. sous agitation pour la nuit. Le lendemain, le milieu est traité par 10 mL d'eau distillée puis extrait par 2 x 20 mL d'Et_2O. Le solvant résiduel est ensuite évaporé. Le produit est purifié sur colonne de silice avec l'éluant éther de pétrole : éther de diéthylique (20 : 1). On obtient 2,764 g (69%) de produit pur.

Dans un tube Schlenk séché à la flamme sont introduits 363 mg (1,05 mmol) de nopyl diphénylphosphine borane, 5 mL de toluène et 143 mg (1,3 mmol) de DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane). Le mélange réactionnel, sous agitation magnétique, est laissé à t. a.

pour la nuit. Le lendemain, le mélange réactionnel est filtré sur fritté et silice. Le solvant résiduel est ensuite évaporé (96%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,86 (s, 3H, g) ; 1,18 (d, $^{1}J_{H\text{-}H}$ =8,5 Hz, 1H, e) ; 1,29 (s, 3H, g) ; 2,02-2,11 (m, 6H, c+d+f) ; 2,27 (m, 2H, b) ; 2,35-2,39 (m, 1H, e) ; 5,31 (s, 1H, a) ; 7,39 (m, 6H, Ph) ; 7,50 (m, 4H, Ph).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 242,97 MHz, 298K) :

δ (ppm) = -15,1 (s)

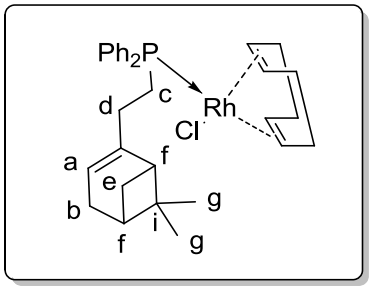
Crystal data and structure refinement.

Compound	Alex14
Formula	$C_{23}H_{27}PS$
M	366.48
T; K	115(2)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a; Å	11.1563(4)
b; Å	13.0027(3)
c; Å	13.9915
V; Å^3	2029.64(11)
Z	4
F(000)	784
D_{calc}; g/cm^3	1.199
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	0.241
Crystal size; mm^3	0.2 x 0.2 x 0.2
sin(θ)/λ max; Å^{-1}	0.65
Index ranges	h: -14; 14 k: -16; 16 l: -18; 18
RC = Refl. Collected	4590
IRC = independent RC	4590
IRCGT = RC and [I>2σ(I)]	4448
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4590 / 0 / 227
R for IRCGT	R1[a] = 0.0333 , wR2[b] = 0.0713

R for IRC	$R1^a$ = 0.0357 , $wR2^b$ = 0.0737
Abs. Struc. Param.	0.00(7)
Goodness-of-fit[c]	1.090
Largest diff. peak and hole; e.Å^{-3}	0.268 and -0.190

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.
[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma\ [w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\Sigma^2(Fo^2)+1.34P+(0.0041P)^2]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$
[c] Goodness of fit $=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(N_o-N_v)]^{1/2}$.

Chlorure de (cyclooctadiènyl)(κ-*P*-NopylPhos)rhodium(I) (34)



Formule brute : $C_{31}H_{39}ClPRh$

M = 580,97 g.mol^{-1}

Solide jaune

Dans un tube de Schlenk séché à la flamme sont introduits 142 mg (0,42 mmol) de nopyldiphénylphosphine, 3 mL de dichlorométhane et 95 mg (0,19 mmol) de $[Rh(COD)Cl]_2$. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pour la nuit. Le lendemain, le solvant résiduel est évaporé. Une poudre jaune est obtenue après lavage au pentane et séchage sous vide (78%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,85 (s, 3H, g) ; 1.18 (d, $^1J_{H\text{-}H}$ = 8,5 Hz, 1H, e) ; 1,28 (s, 3H, g) ; 1,90 (m, 2H, c) ; 2,10 (m, 4H, d, f) ; 2,23 (m , 2H, b) ; 2,37 (m, 5H, e+CH_2 COD) ; 2,53 (m, 4H, CH_2 COD) ; 3,05 (s, 2H, C*H* COD) ; 5,31 (s, 1H, a) ; 5,51 (s, 2H, C*H* COD) ; 7,41 (m, 6H,) ; 7,66 (m, 4H, Ph).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 21,3 (s, g) ; 25,4 (s, *C*H_2 COD); 25,6 (s, 2x *C*H_2 COD) ; 26,2 (s, g) ; 28,8 (s, d) ; 31,3 (e) ; 31,8 (s, b) ; 32,9 (s, c) ; 33,2 (s, *C*H_2 COD) ; 38,0 (s, i) ; 40,8 (s, f) ; 45,7 (s, f) ; 70,2 (s, 2x *C*H COD) ; 104,6 (s, 2x *C*H COD) ; 116,6 (s, a) ; 128,2 (m, Ph) ; 129,9 (m, Ph) ; 132,6 (m, Ph) ; 133,50 (m, Ph).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298K) :

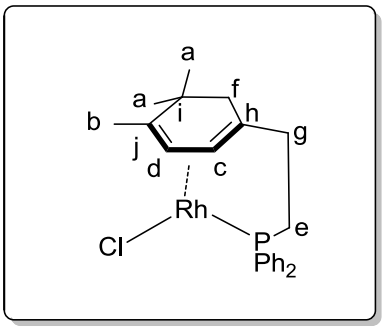
δ (ppm) = 25,9 (d, $^1J_{P\text{-}Rh}$ = 149 Hz)

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/dichlorométhane ; m/z) : $C_{31}H_{39}PRh^+$ $[M\text{-}Cl]^+$

Calculée : 545,1862

Trouvée : 545,1839

<u>Chlorure de (κ-*P*-η^4-diphényl(2-(4,5,5-triméthylcyclohéxa-1,3-diényl)éthyl)phosphine) rhodium(I) (36)</u>



Formule brute : $C_{23}H_{27}ClPRh$

M = 472,79 $g.mol^{-1}$

Solide orange

Dans un tube de Schlenk séché à la flamme sont introduits 50 mg (0,15 mmol) de [Rh(COD)(NopylPhos)Cl] et 3 mL de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 90°C pendant 48 heures. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par une recristallisation DCM/pentane. Une poudre orange est obtenue après séchage sous vide (30 mg, 75%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,02 (s, 3H, a) ; 1,08 (d, $^{1}J_{H-H}$ = 15,6 Hz, 1H, f) ; 1,42 (s, 3H, a) ; 1,65 (m, 2H, g) ; 1,70 (s, 3H, b) ; 1,74 (d, $^{1}J_{H-H}$ = 15,6 Hz, 1H, f) ; 2,22 (m, 1H, e) ; 2,68 (m, 1H, e) ; 4,09 (d, $^{1}J_{H-H}$ = 4,2 Hz, 1H, d) ; 5,44 (d, $^{1}J_{H-H}$ = 4,2 Hz, 1H, c) ; 7,40 (m, 6H, Ph) ; 7,74 (m, 2H, Ph) ; 7,95 (m, 2H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 14,1 (s, a) ; 29,9 (s, a) ; 31,0 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 31,4 Hz,) ; 31,6 (s, b) ; 32,4 (s, g) ; 36,9 (s, i) ; 47,2 (s, f) ; 66,3 (s, d) ; 78,2 (s, h) ; 98,9 (s, c) ; 110,9 (s, j) ; 128,7 (m, Ph) ; 130,2 (m, Ph) ; 133,2 (m, Ph) ; 133,5 (m, Ph).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298K) :

δ (ppm) = 49,9 (d, $^{1}J_{P-Rh}$ = 492 Hz).

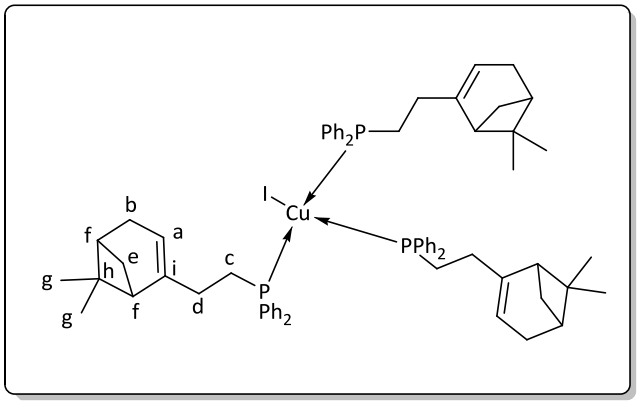
Crystal data and structure refinement.

Compound	Alex18
Formula	$C_{23}H_{27}ClPRh$
M	472.78
T; K	115(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a; Å	9.2346(3)
b; Å	15.4008(5)
c; Å	14.7346(4)
α,°	90
β,°	92.660(2)
γ,°	90
V; Å^3	2093.30(11)
Z	4
F(000)	968
D_{calc}; g/cm^3	1.500
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	1.024
Crystal size; mm^3	0.20 x 0.20 x 0.15
sin(θ)/λ max; Å^{-1}	0.65

Index ranges	h: -11; 11 k: -19; 19 l: -19; 19
RC = Refl. Collected	9148
IRC = independent RC	4753 [R(int) = 0.0133]
IRCGT = RC and [I>2σ(I)]	4474
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4753 / 0 / 238
R for IRCGT	$R1^a$ = 0.0204 , $wR2^b$ = 0.0454
R for IRC	$R1^a$ = 0.0225 , $wR2^b$ = 0.0466
Goodness-of-fit[c]	1.066
Largest diff. peak and hole; e.$Å^{-3}$	0.370 and -0.380

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.
[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma\ [w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\Sigma^2(Fo^2)+1.98P+(0.0086P)^2]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$
[c] Goodness of fit $=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(N_o-N_v)]^{1/2}$.

Iodure de tri(NopylPhos)cuivre(I) (33)



Formule brute : $C_{69}H_{81}CuIP_3$

M = 1192,39 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Dans un tube de Schlenk séché à la flamme et placé sous argon sont introduits 41 mg (0,12 mmol) de nopyldiphénylphosphine, 2 mL d'acétonitrile et 7 mg (0,04 mg) de CuI. Le mélange réactionnel se trouble instantanément. Le solvant résiduel est évaporé. Le produit est lavé au pentane. Une poudre blanche est obtenue après séchage sous vide (47,2 mg, 98%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,80 (s, 3H, g) ; 1,09 (d, $^{1}J_{H-H}$ = 8,4 Hz, 1H, e); 1,27 (s, 3H, g) ; 1,70 (m, 3H, c+d) ; 2,06 (m, 1H, d) ; 2,23 (m, 4H, b+f) ; 2,32 (m, 1H, e) ; 5,11 (s, 1H, a) ; 7,24 (m, 10H, Ph).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 21,3 (s, g) ; 25,4 (s, c) ; 25,5 (s, d) ; 26,3 (s, g) ; 31,2 (s, e) ; 31,7 (s, b) ; 37,9 (s, h) ; 40,8 (s, f) ; 45,7 (s, f) ; 116,2 (s, a) ; 128,6 (m, Ph) ; 129,2 (m, Ph) ; 132,9 (m, Ph) ; 133,5 (m, Ph) ; 147,9 (s, i).

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = -12,5 (s).

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/dichlorométhane ; m/z) : $C_{69}H_{81}CuP_3$ [M-I^+]

Calculée: 1065,4886

Trouvée: 1065,4841

Crystal data and structure refinement.

Compound	Alex16
Formula	$C_{69}H_{81}P_3CuI$
M	1193.68
T; K	115(2)
Crystal system	hexagonal
Space group	$P6_3$
a; Å	17.7750(6)
b; Å	17.7750(6)
c; Å	11.0473(4)
α,°	90
β,°	90
γ,°	120
V; $Å^3$	3022.77(18)
Z	3
F(000)	1244
D_{calc}; g/cm^3	1.311
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073

μ; mm^{-1}	0.991
Crystal size; mm^3	0.3 x 0.1 x 0.1
sin(θ)/λ max; $Å^{-1}$	0.65
Index ranges	h: -23; 23 k: -19; 18 l: -14; 9
RC = Refl. Collected	6041
IRC = independent RC	3429 [R(int) = 0.0135]
IRCGT = RC and [I>2σ(I)]	3318
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3429 / 1 / 224
R for IRCGT	$R1^a$ = 0.0213 , $wR2^b$ = 0.0482
R for IRC	$R1^a$ = 0.0226 , $wR2^b$ = 0.0490
Abs. Struc. Param.	0.002(14)
Goodness-of-fit[c]	1.087
Largest diff. peak and hole; $e.Å^{-3}$	0.280 and -0.310

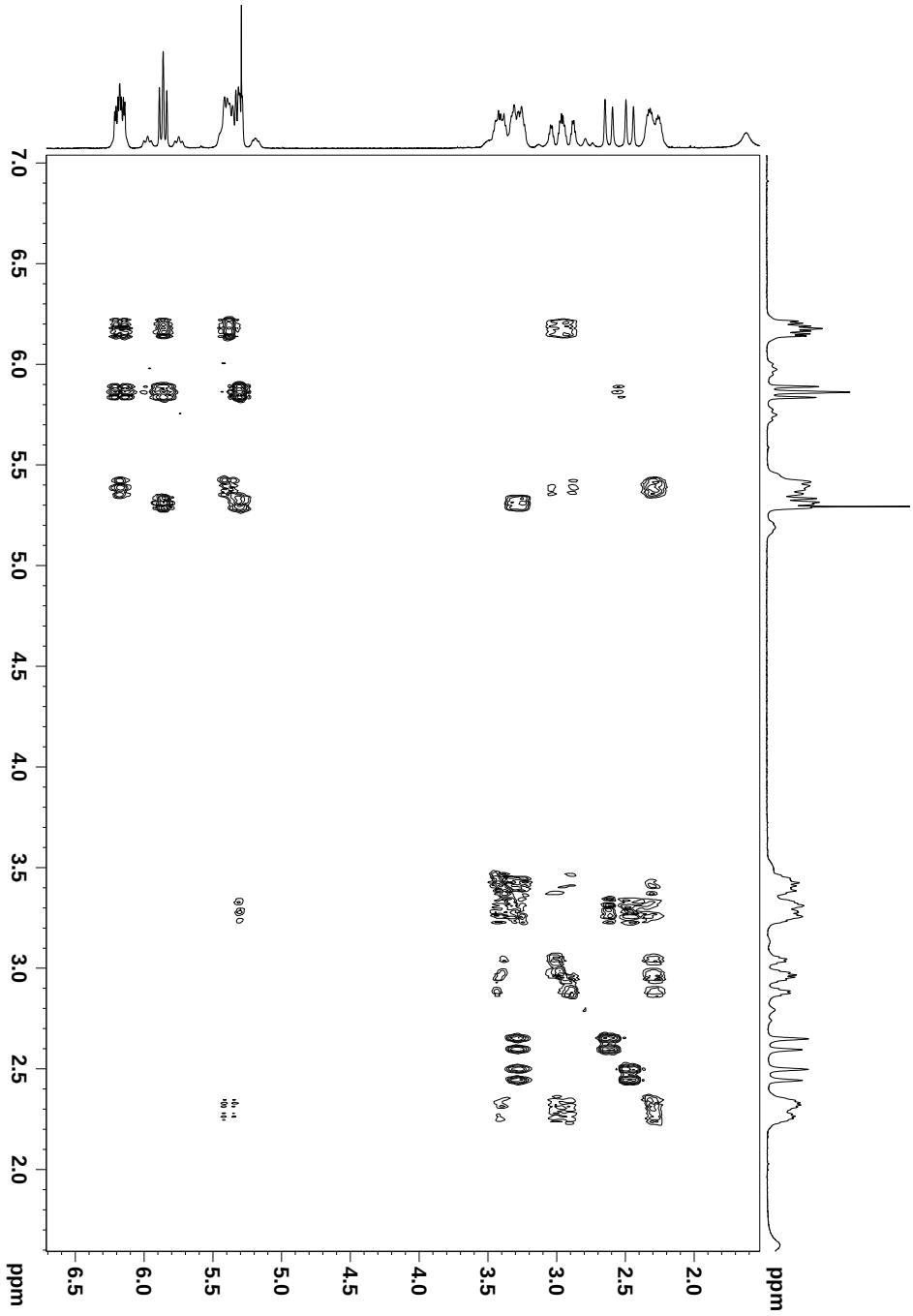
[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.
[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma\ [w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\Sigma^2(Fo^2)+1.32P+(0.0086P)^2]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$
[c] Goodness of fit $=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(N_o-N_v)]^{1/2}$.

Protocole général pour la réaction d'addition-1,4 de l'acide phénylboronique sur la cyclohexénone

Dans un tube de Schlenk séché à la flamme sont introduits successivement 7 mg (0,041 mmol) de dodécane (étalon interne), 0,01 mmol de [Rh], 0,5 mL de 1,4-dioxane et 0,10 mL (0,10 mmol) de KOH 1M. Après cinq minutes à t. a. sous agitation magnétique, sont introduits 73 mg (0,60 mmol) d'acide phénylboronique, 19 μL (0,20 mmol) de cyclohexénone et 0,5 mL de 1,4-dioxane. Le mélange réactionnel est placé dans un bain thermostaté à 50°C pour 3 h.

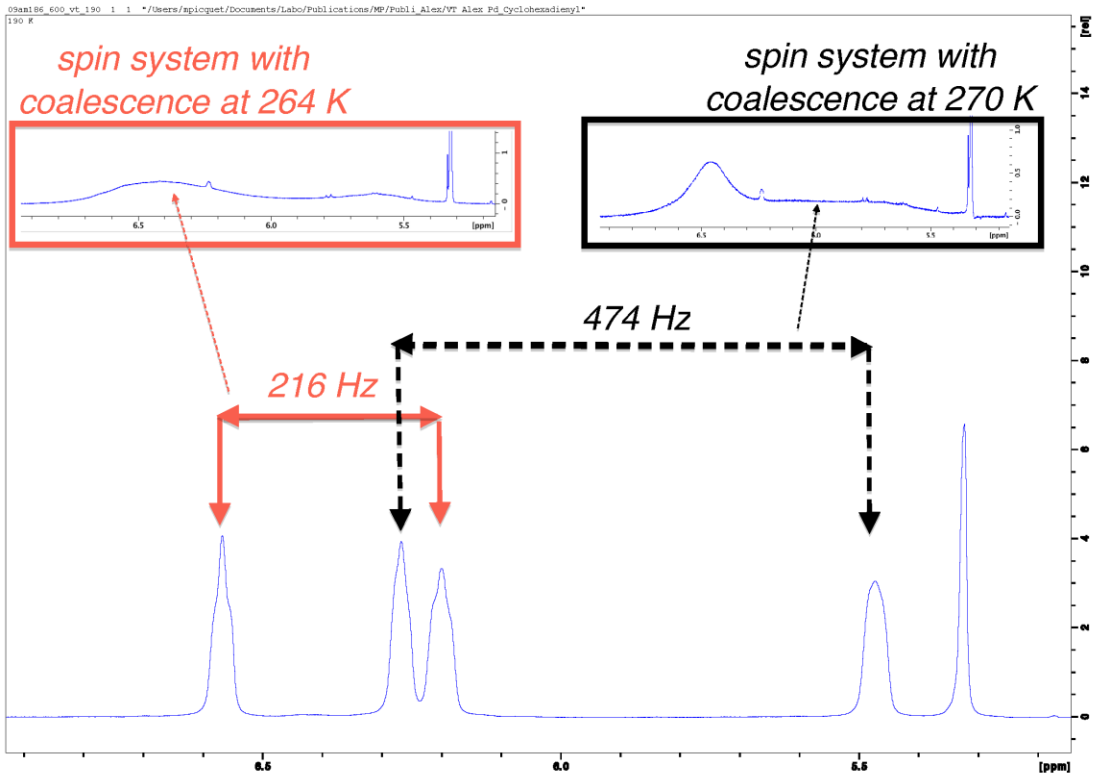
Annexe

Annexe 1: Spectre RMN 2D du complexe 13a



Les annexes qui suivent sont tirés d'une publication soumise fin septembre.

Annexe 2: Estimation of $\Delta G^{\ddagger}$ (298 K) for complex **14** from its variable temperature ^{1}H NMR spectra using the coalescence temperatures (upper traces) and the respective maximum peak separations in the slow-exchange limit (lower trace, 190 K).



The $\Delta G^{\ddagger}$ value was estimated using the well known formula:

$$\Delta G^{\ddagger} = aT\left[9.972 + log\left(\frac{T_c}{\Delta\nu}\right)\right]$$

where a = 4.575 x 10^{-3} for calculation in kcal/mol (1.914 x 10^{-3} if kJ/mol),

T = 298 K,

T_c = the coalescence temperature,

$\Delta\nu$ = the maximum peak separation in the slow-exchange limit, here on the spectrum recorded at 190 K.

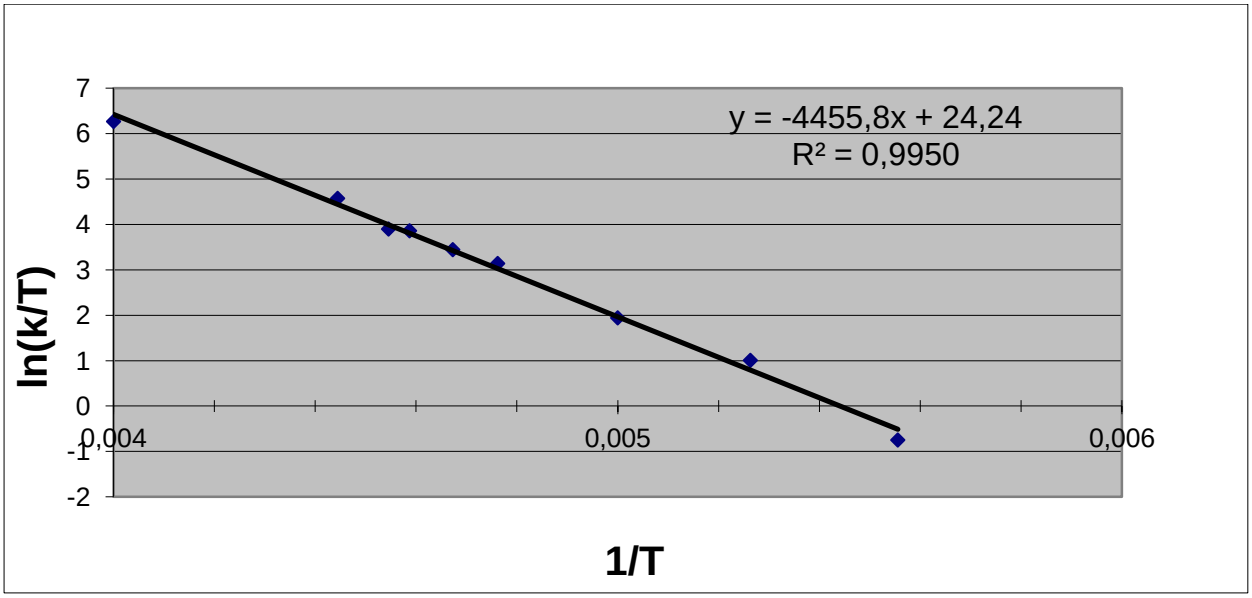
which gives:

for T_c = 264 K, $\Delta\nu$ = 216 Hz => $\Delta G^{\ddagger}$ = 13.7 kcal/mol at 298 K

for T_c = 270 K, $\Delta\nu$ = 474 Hz => $\Delta G^{\ddagger}$ = 13.3 kcal/mol at 298 K

Annexe 3: Variable temperature $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR experiment for complex **16** (CD_2Cl_2, 242.92 MHz) : Standard Eyring plot of ln(*k*/*T*) against 1/*T* and calculation of thermodynamic parameters (see for example: Günther, H. in *NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1985.)

	gNMR simulated
T (K)	k (Hz)
180	85
190	518
200	1390
210	4830
214	6670
218	10300
220	10800
225	21700
250	131000



Least square linear regression on 9 observations generates a slope [$-\Delta H^{\ddagger}/R$] of -4455.79 with a standard deviation of 118.90 and an intercept [= 23.76 + $\Delta S^{\ddagger}/R$] of 24.24 with a standard deviation of 0.57 with an adjuster R^2 value of 0.995.

This lead to $\Delta S^{\ddagger}$ = 1.0 ± 2.7 cal.K^{-1}.mol^{-1}, $H^{\ddagger}$ = 8.8 ± 0.6 kcal.mol^{-1} and then $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ = 8.5 ± 1.0 kcal.mol^{-1} at 298 K.

(The uncertainties are estimated from the least-squares fit at the 95% confidence level for 7 degrees of freedom).

Annexe 4: Géométries des structures calculées par DFT

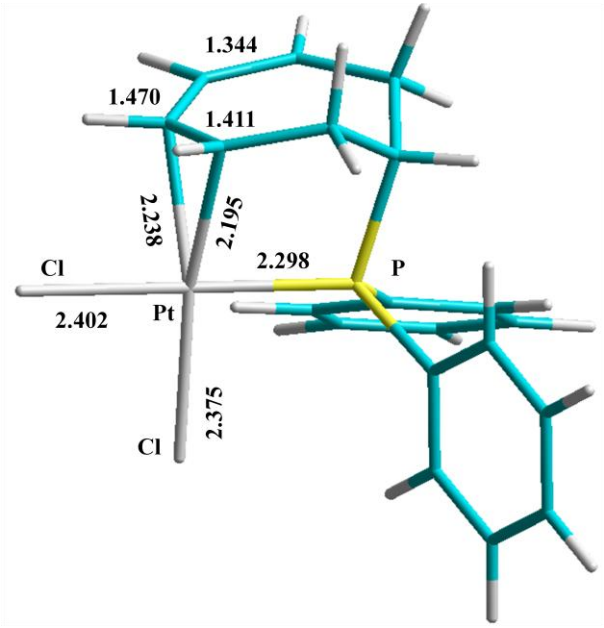


Figure S1. View of DFT optimized 16-electrons Pt complex **13a**.

Table S1. Cartesian coordinates of DFT optimized 16-electrons Pt complex **13a** :

C	-2.25043245	-1.63577462	1.52345198
C	-1.79499964	1.38105654	0.32446884
C	-2.67524617	0.24701582	-0.13162027
C	-2.86734651	-0.98646097	0.37145367
C	1.40452232	1.720705	-0.66290376
C	1.06687965	3.08294699	-0.60110643
C	1.45134769	3.9483624	-1.62341218
C	2.19010609	3.46977102	-2.70693924
C	2.55607536	2.1241797	-2.75845963

C	2.17325436	1.25237119	-1.74060101
C	0.84378156	-1.08162552	-0.00553328
C	0.20195711	-1.25585075	-1.24307617
C	-1.49439594	-1.07836828	2.48464725
C	0.05887585	-2.53289144	-1.78248723
C	0.55234839	-3.64265476	-1.09550545
C	1.1907183	-3.47386756	0.13355287
C	1.3376594	-2.20004101	0.67975245
C	-1.15229375	0.38045195	2.63747355
C	-0.68897348	1.16173128	1.38403376
Cl	4.17938673	-0.49840928	1.18134411
Cl	1.55002476	2.38769	3.6691574
H	-2.45804629	2.15639687	0.73947414
H	-1.36089296	1.85476343	-0.56491839
H	-3.26739942	0.50738058	-1.00918735
H	-3.57770107	-1.6118449	-0.16798171
H	0.52061212	3.47909738	0.24862674
H	-2.43838274	-2.70563652	1.59703283
H	1.1791489	4.99817001	-1.56807438
H	2.49010316	4.14621055	-3.50211542
H	3.14781589	1.75002067	-3.58875816
H	2.48285753	0.21401189	-1.77969
H	-0.18030566	-0.40202961	-1.7917494
H	-0.43373543	-2.65769416	-2.74260701
H	0.44567378	-4.63639763	-1.52192395
H	1.58503265	-4.33350224	0.66722753
H	1.85224275	-2.06952324	1.62433913
H	-1.11729325	-1.73102643	3.2695403
H	-0.39300816	0.50156279	3.41300557
H	-2.0401952	0.91385704	3.00966669
H	-0.41128709	2.15350599	1.75762147

P	0.97558015	0.59416854	0.71469227
Pt	2.5769285	0.83985784	2.23486868

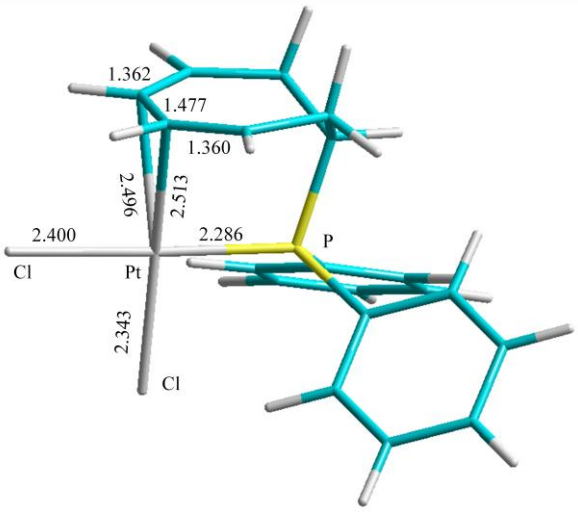


Figure S2. View of DFT optimized TS 18-electrons Pt complex.

Table S2. Cartesian Coordinates of DFT optimized TS 18-electrons Pt complex.

C	-2.63516404	1.39734115	-0.83871761
C	-2.42636661	0.57374321	0.22294468
C	-2.32529608	-0.89959153	0.25259272
C	-2.35446025	-1.79906728	-0.7691023
C	-2.39868093	-1.55252099	-2.25019512
C	0.42558238	1.60190815	-3.0885443
C	-0.10010262	2.0082056	-4.32795387
C	0.32839806	3.19378813	-4.92404179
C	1.28696483	3.98713346	-4.29174212
C	1.81109872	3.59247914	-3.06104823
C	1.38398841	2.40928111	-2.45677787
C	0.79011938	-1.31870608	-3.15599958
C	1.25869928	-2.41468155	-2.41620138
C	1.88605912	-3.47951393	-3.06417732

C	2.0565308	-3.4574369	-4.44827153
C	1.60348643	-2.36353698	-5.18875957
C	0.97659593	-1.29680374	-4.54752978
C	-1.8962596	-0.18920111	-2.75980436
C	-2.73360563	1.02066669	-2.29028016
Cl	-0.00332624	-0.06680525	2.40197972
Cl	2.34495334	0.01559098	-0.0104797
H	-2.75775473	2.45550444	-0.61875942
H	-2.40774903	1.02915708	1.20823184
H	-2.28667978	-1.30607756	1.25830911
H	-2.34802919	-2.84886853	-0.48251557
H	-3.43320181	-1.6939452	-2.59933636
H	-1.82374839	-2.34477801	-2.74494173
H	-0.84939741	1.40930687	-4.83742624
H	-0.08909539	3.49706244	-5.88006619
H	1.62040842	4.9107226	-4.75654964
H	2.55603936	4.20599454	-2.56279318
H	1.79721202	2.10467298	-1.50072965
H	1.14985185	-2.41693174	-1.33667582
H	2.2521605	-4.31981676	-2.48158394
H	2.5501616	-4.28522997	-4.9497647
H	1.74596954	-2.33576839	-6.26542391
H	0.65223768	-0.44260016	-5.13342197
H	-1.94444005	-0.22562597	-3.85468356
H	-3.78907277	0.81902954	-2.53173403
H	-2.46168229	1.89474774	-2.89082129
P	-0.08906676	0.03414149	-2.2810488
Pt	0.00214261	-0.03274597	0.00203334

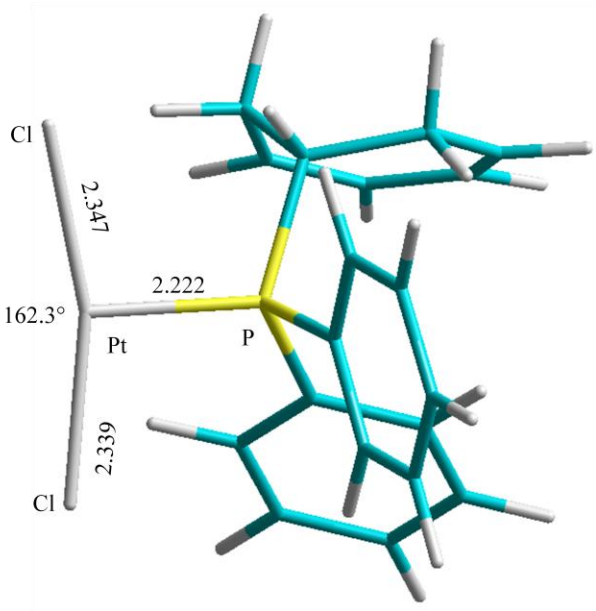


Figure S3. View of DFT optimized 14-electrons Pt T-shaped intermediate.

Table S3. Cartesian coordinates of DFT optimized 14-electrons Pt T-shaped intermediate.

C	-2.25043245	-1.63577462	1.52345198
C	-1.79499964	1.38105654	0.32446884
C	-2.67524617	0.24701582	-0.13162027
C	-2.86734651	-0.98646097	0.37145367
C	1.40452232	1.720705	-0.66290376
C	1.06687965	3.08294699	-0.60110643
C	1.45134769	3.9483624	-1.62341218
C	2.19010609	3.46977102	-2.70693924
C	2.55607536	2.1241797	-2.75845963
C	2.17325436	1.25237119	-1.74060101
C	0.84378156	-1.08162552	-0.00553328
C	0.20195711	-1.25585075	-1.24307617
C	-1.49439594	-1.07836828	2.48464725
C	0.05887585	-2.53289144	-1.78248723
C	0.55234839	-3.64265476	-1.09550545
C	1.1907183	-3.47386756	0.13355287
C	1.3376594	-2.20004101	0.67975245

C	-1.15229375	0.38045195	2.63747355
C	-0.68897348	1.16173128	1.38403376
Cl	4.17938673	-0.49840928	1.18134411
Cl	1.55002476	2.38769	3.6691574
H	-2.45804629	2.15639687	0.73947414
H	-1.36089296	1.85476343	-0.56491839
H	-3.26739942	0.50738058	-1.00918735
H	-3.57770107	-1.6118449	-0.16798171
H	0.52061212	3.47909738	0.24862674
H	-2.43838274	-2.70563652	1.59703283
H	1.1791489	4.99817001	-1.56807438
H	2.49010316	4.14621055	-3.50211542
H	3.14781589	1.75002067	-3.58875816
H	2.48285753	0.21401189	-1.77969
H	-0.18030566	-0.40202961	-1.7917494
H	-0.43373543	-2.65769416	-2.74260701
H	0.44567378	-4.63639763	-1.52192395
H	1.58503265	-4.33350224	0.66722753
H	1.85224275	-2.06952324	1.62433913
H	-1.11729325	-1.73102643	3.2695403
H	-0.39300816	0.50156279	3.41300557
H	-2.0401952	0.91385704	3.00966669
H	-0.41128709	2.15350599	1.75762147
P	0.97558015	0.59416854	0.71469227
Pt	2.5769285	0.83985784	2.23486868

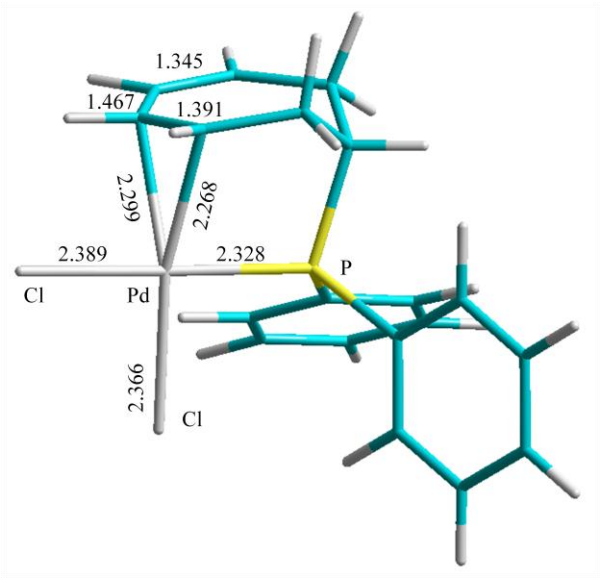


Figure S4. View of DFT optimized 16-electrons Pd complex **14**.

Table S4. Cartesian coordinates of DFT optimized 16-electrons Pd complex **14** :

C	-3.16115066	-2.12697132	1.86428141
C	-3.62192332	0.74005349	0.34874889
C	-4.98976965	0.43901716	0.2304957
C	-5.94707502	1.36827683	0.63260032
C	-5.54734526	2.59682825	1.16514892
C	-4.19097386	2.89373573	1.29727779
C	-3.22636656	1.97029805	0.89069591
C	-2.51135357	-0.63334375	-2.08425412
C	-1.15835044	-1.19044407	-2.57432987
C	0.0570467	-0.43507784	-2.08234055
C	0.1768527	0.94849622	-1.99922701
C	-0.80679295	1.9931914	-2.30304086
C	-2.10121654	1.88754805	-2.65415926
C	-2.95911544	0.6597598	-2.79318109
C	-2.90810789	-2.06185583	0.48218221
C	-3.07295766	-3.21866459	-0.29533252
C	-3.49770803	-4.41075714	0.29273934

C	-3.75929508	-4.46349238	1.66099797
C	-3.58679288	-3.32006404	2.44385449
Cl	-0.50968837	0.10718932	2.44953548
Cl	2.22530975	0.46634926	0.3791378
H	-2.87639866	-3.21051387	-1.361837
H	-3.62492606	-5.2963313	-0.3232102
H	-4.09177338	-5.39181926	2.11692771
H	-3.77997516	-3.35533597	3.51212886
H	-3.00613352	-1.2505651	2.48370266
H	-5.30652773	-0.52445587	-0.15974291
H	-7.00299747	1.13046993	0.54005407
H	-6.2947848	3.31722696	1.48569118
H	-3.87821561	3.8405696	1.7276456
H	-2.17102833	2.18599338	1.02030431
H	-3.29380938	-1.37397757	-2.28181818
H	-1.0565055	-2.23569177	-2.26366159
H	-1.14700131	-1.19976066	-3.67442435
H	0.98654544	-0.99847151	-2.05148979
H	1.18501201	1.31759057	-1.83631503
H	-0.39688053	2.99910483	-2.24612192
H	-2.6223375	2.81817373	-2.87338296
H	-3.07496222	0.43310154	-3.86451077
H	-3.96865398	0.91410511	-2.44881992
P	-2.35813032	-0.4548823	-0.21183882
Pd	-0.12017786	0.09685088	0.11544928

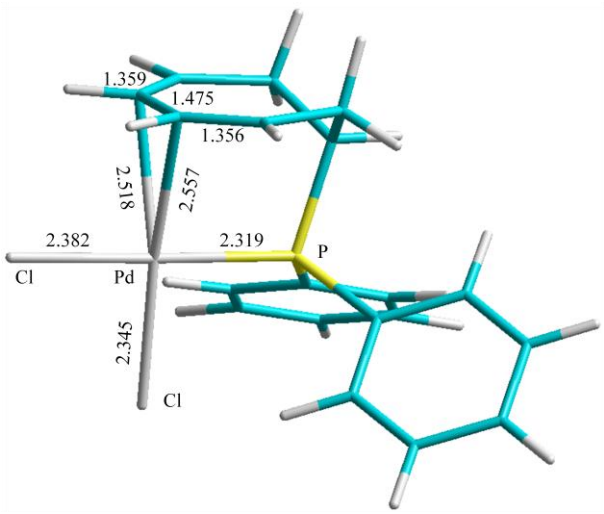


Figure S5. View of DFT optimized TS 18-electrons Pd complex.

Table S5. Cartesian Coordinates of DFT optimized TS 18-electrons Pd complex:

C	0.01399158	0.16593607	0.1355348
C	-3.04700859	-0.93623107	0.29449975
C	-1.74900272	-1.69529541	0.29679935
C	-0.47852101	-1.22210332	0.21041729
C	-2.81922562	1.93067874	-2.92830654
C	-3.804892	2.8183118	-2.45854642
C	-3.96377543	4.07321086	-3.04516608
C	-3.14228122	4.4582944	-4.10577438
C	-2.16072498	3.58561538	-4.57471805
C	-1.99381047	2.32870963	-3.99162937
C	-3.9224972	-0.80305469	-2.90525835
C	-5.21779328	-0.30869248	-3.12774003
C	-0.68288781	1.32761222	0.1867058
C	-6.21670977	-1.15200487	-3.61104467
C	-5.9315511	-2.4914422	-3.88400441
C	-4.6431188	-2.9849029	-3.67909818
C	-3.6382644	-2.14582918	-3.19600789
C	-2.17223568	1.50758362	0.2975917

C	-3.06103531	0.44524026	-0.38433418
Cl	1.7476289	-1.52873634	-2.21704752
Cl	-0.62063044	-0.85673406	-4.57217169
H	-3.38272823	-0.81322011	1.33542612
H	-3.81123358	-1.56540308	-0.17689403
H	-1.8530968	-2.77347105	0.40219482
H	0.3179656	-1.95959181	0.23350892
H	-4.4544247	2.54195243	-1.63322096
H	1.0956447	0.23800451	0.07017629
H	-4.72790754	4.74878469	-2.67125202
H	-3.26682156	5.43626584	-4.56208404
H	-1.51756465	3.87934138	-5.39908823
H	-1.23495201	1.64888482	-4.36579318
H	-5.44784422	0.73575634	-2.94192553
H	-7.21546575	-0.76032492	-3.78209914
H	-6.71056611	-3.14511323	-4.26620386
H	-4.41148135	-4.02089985	-3.90819281
H	-2.62813508	-2.52106198	-3.06959622
H	-0.10179109	2.24713219	0.16594292
H	-2.42920058	2.49367336	-0.10229789
H	-2.44531596	1.54626168	1.36341154
H	-4.0976879	0.80207613	-0.34751284
P	-2.60010099	0.25781593	-2.20314611
Pd	-0.46515373	-0.64733229	-2.24133713

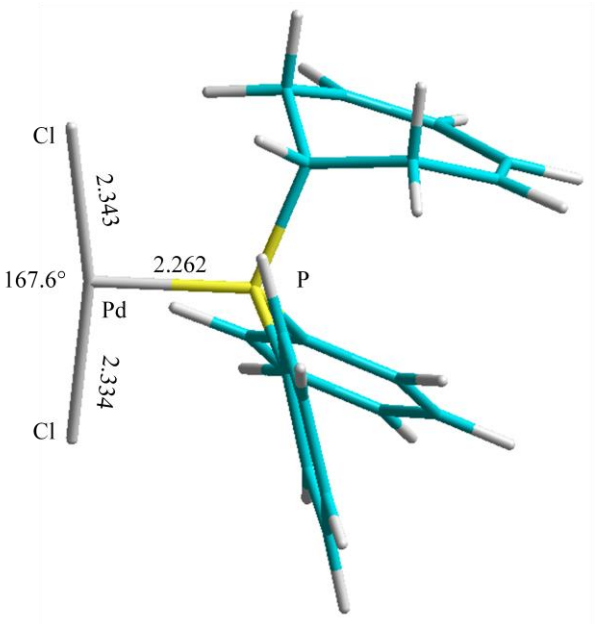


Figure S6. View of DFT optimized 14-electrons Pd T-shaped intermediate.

Table S6. Cartesian coordinates of DFT optimized 14-electrons Pd T-shaped intermediate:

C	-2.40004645	-1.5657655	1.28858933
C	-1.79093117	1.5038789	0.48013774
C	-2.54870457	0.43840242	-0.26629032
C	-2.81166184	-0.8302763	0.09626249
C	1.35586297	1.69569946	-0.67087281
C	1.10834732	3.07345755	-0.53697313
C	1.44939251	3.94978385	-1.56470593
C	2.05408333	3.46667565	-2.72692769
C	2.33104005	2.10511448	-2.85190605
C	1.99349523	1.22112183	-1.82796907
C	0.87439247	-1.12947804	0.08197367
C	0.21560318	-1.39782417	-1.12940863
C	-1.67214948	-1.15284106	2.34257821
C	0.10191774	-2.71028443	-1.58573783
C	0.63604563	-3.76306127	-0.84056547
C	1.29085573	-3.50034939	0.36311061

C	1.41523092	-2.19024991	0.82269212
C	-1.10196543	0.20988441	2.63805116
C	-0.66643166	1.12394665	1.470763
Cl	4.19934777	-0.27905683	0.90841803
Cl	1.52621564	2.27176873	3.72959234
H	-2.516121	2.0829633	1.07361321
H	-1.39590048	2.22094559	-0.24702714
H	-2.97258546	0.77752698	-1.2107584
H	-3.41382261	-1.41224672	-0.60008562
H	0.67295545	3.4688941	0.37564081
H	-2.73424334	-2.60164688	1.31110551
H	1.25048249	5.01141091	-1.45252888
H	2.32157847	4.15196659	-3.5260661
H	2.82133084	1.72687568	-3.74418358
H	2.24083247	0.17028847	-1.92380735
H	-0.21475779	-0.59354936	-1.71400635
H	-0.40416374	-2.90804876	-2.52645966
H	0.54842099	-4.783912	-1.2018628
H	1.71873835	-4.31321711	0.94219478
H	1.95310383	-1.98859698	1.74212912
H	-1.49315832	-1.885505	3.12827952
H	-0.25525578	0.10740218	3.32456744
H	-1.8471412	0.77906707	3.21435825
H	-0.35303534	2.05607652	1.95120978
P	0.97944714	0.5790117	0.72339657
Pd	2.65864555	0.90314636	2.20261466

Chapitre III :

Ligands bisaminophosphoniums et bisiminophosphoranes

Introduction

Les complexes métallocènes du groupe 4 ont joué un rôle important en chimie organométallique et en catalyse, spécialement en polymérisation d'oléfines de type Ziegler-Natta.[176,177] Par la suite sont apparus les composés « half-sandwich », c'est-à-dire porteurs d'un seul ligand cyclopentadiényle, puis les complexes appelés « post-métallocènes ». Ces derniers s'avèrent le plus souvent moins stables que les métallocènes mais également plus actifs en catalyse.[178] Depuis quelques années, la recherche de catalyseurs post-métallocènes connait un formidable essor.[179,180] Ainsi toute une palette de nouveaux ligands capables de stabiliser des complexes de métaux des groupes 4 et 5 a vu le jour.[181,182]

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Dr. Audrey Auffrant, nous avons pu accéder à de nouveaux ligands potentiels de type bisaminophosphoniums et bisiminophophoranes *via* une méthode simple de synthèse développée dans ce groupe. Notre objectif était donc d'étudier les modes de coordination de ces ligands sur le titane en vue d'une application en catalyse.

[176] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143-1170.
[177] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
[178] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, V. Piquet-Fauré, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127-137.
[179] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363-2449.
[180] N. Nakata, T. Toda, A. Ishii, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1597-1610.
[181] K. Beckerle, C. Capacchione, H. Ebeling, R. Manivannan, R. Mülhaupt, A. Proto, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4636-4641.
[182] E. Kirillov, T. Roisnel, A. Razavi, J.-F. o. Carpentier, *Organometallics* **2009**, *28*, 5036-5051.

Rappels bibliographiques

Les iminophosphoranes sont des composés de structures $R_3P{=}NR'$ dans lesquels le phosphore est dans un environnement pentavalent non-usuel. La réactivité des iminophosphoranes peut être appréhendée en étudiant leur forme limite (Schéma 61). Suivant la nature des substituants portés par le phosphore et l'azote, le caractère cationique du phosphore ainsi que le caractère anionique de l'azote sont plus ou moins marqués. Ces composés ont été décrits pour la première fois dès 1919 par H. Staudinger.[183]

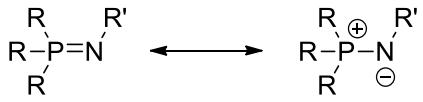


Schéma 61

Ce sont des intermédiaires prisés en chimie organique, leur hydrolyse permet d'obtenir l'amine terminale correspondante. La réaction de Staudinger est donc une excellente méthode pour réduire un azoture en amine dans des conditions douces (Schéma 62).

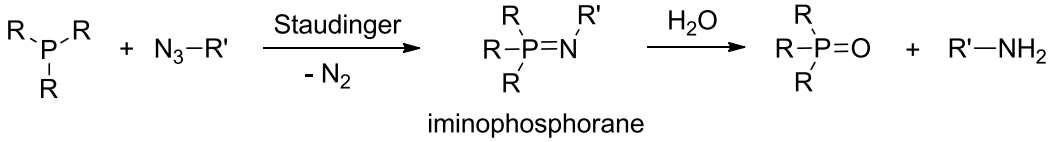


Schéma 62

Depuis, plusieurs voies de synthèse d'iminophosphoranes ont été développées parmi lesquelles nous retiendrons les méthodes de H. Staudinger, de Kirsanov ainsi que la réaction d'aza-Mitsunobu. Il est également possible de trouver ces dérivés sous leur forme protonée, beaucoup plus stable, que l'on nomme aminophosphoniums.

[183] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646.

I. Synthèse des iminophosphoranes

Méthode de Staudinger

La méthode de H. Staudinger est une méthode puissante et rapide pour accéder aux iminophosphoranes. Elle a l'avantage d'être simple puisqu'elle consiste en la réaction d'un azoture (ou azide) de structure R'N_3 et d'une phosphine PR_3 (Schéma 63).[1] Cette réaction est propre puisque seul le diazote est formé comme sous-produit. Bien qu'elle soit limitée aux azotures dont la manipulation n'est pas forcément aisée, cette méthode est la plus utilisée pour former des iminophosphoranes.[184,185]

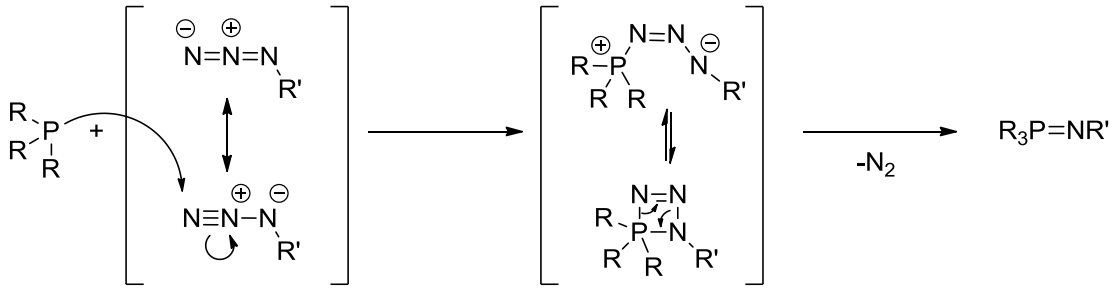


Schéma 63

Cette réaction fait intervenir un intermédiaire phosphazide à quatre centres. Cet intermédiaire possède deux conformations possibles, « cis » et « trans ». Des études ont permis de montrer que l'intermédiaire « cis » était le plus réactif des deux, alors que l'intermédiaire « trans » est le plus stable.[186,187]

[184] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-472.
[185] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.
[186] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299-4308.
[187] H. Bock, M. Schnöller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 636-636.

Méthode de Kirsanov

En 1950, A. V. Kirsanov a décrit la réaction entre le pentachlorure de phosphore et le phénylsulfonamide. L'iminophosphorane obtenu réagit ensuite avec le bromure de phénylmagnésium pour obtenir un iminophosphorane dérivé de la triphénylphosphine (Schéma 64).[188,189,190,191]

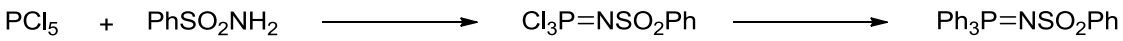


Schéma 64

Quelques années plus tard, en 1959, L. Horner a rapporté cette réaction appliquée directement aux phosphines tertiaires.[192] Ainsi, le dibrome réagit avec une phosphine tertiaire pour obtenir l'adduit pentavalent qui réagit avec une amine aromatique pour former un aminophosphonium. Ce dernier est ensuite converti en iminophosphorane par déprotonation et piégeage de l'acide bromhydrique par de la triéthylamine (Schéma 65).

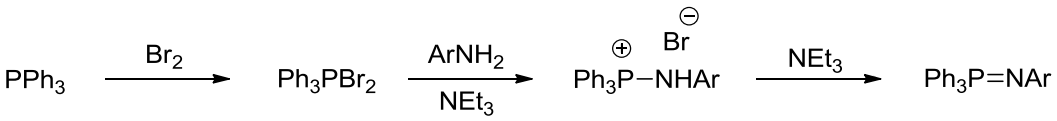


Schéma 65

Il faudra attendre les travaux de H. Zimmer pour étendre cette réaction aux alkylamines.[193] Dans ce cas, la réaction s'arrête à la formation de l'aminophosphonium, probablement du fait de la basicité insuffisante de la triéthylamine pour déprotoner l'aminophosphonium. Cette méthode permet toutefois d'accéder à une gamme beaucoup plus variée d'iminophosphoranes que la réaction de Staudinger.

[188] A. V. Kirsanov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR* **1950**, 426-437.
[189] I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1961**, *31*, 3440.
[190] I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, *32*, 2540.
[191] I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, *33*, 1004.
[192] L. Horner, H. Oediger, *Annalen der Chemie-Justus Liebigs* **1959**, *627*, 142-162.
[193] H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 483-486.

Réaction d'aza-Mitsunobu

La réaction de Mitsunobu appliquée aux amines permet également de synthétiser des iminophosphoranes.[194] En 1978, S. Bittner décrit la réaction entre la triphénylphosphine et le DEAD qui conduit à la formation d'une bétaïne. Cette dernière réagit avec une amine pour conduire, après réarrangement, à l'iminophosphorane correspondant ainsi qu'à l'hydrazide dérivé du DEAD (Schéma 66).[195,196,197]

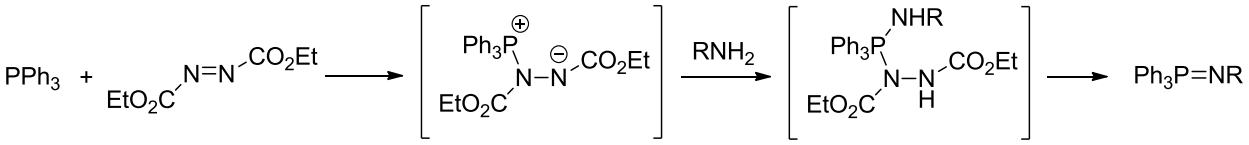


Schéma 66

Les iminophosphoranes sont alors obtenus avec de bons rendements mais cette réaction présente un inconvénient majeur puisque, comme dans la réaction de Mitsunobu classique, le nucléophile doit avoir un pKa suffisamment faible pour que le proton soit capté par le DEAD. Cette réaction s'applique donc surtout aux amines appauvries de type aniline.

II. Iminatophosphoranes *vs* iminophosphoranes

En fonction du degré de substitution de l'atome d'azote, il est possible de trouver deux modes de coordination différents de ces molécules sur les métaux. En effet, un iminophosphorane est toujours coordiné par l'atome d'azote mais peut se comporter soit comme un ligand X, soit comme un ligand L. On retrouve ainsi les termes suivants pour différencier ces deux espèces : phosphinimide (ou iminatophosphorane, ligand X) et phosphinimine (ou iminophosphorane, ligand L).

[194] H. J. Niclas, D. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4031-4032.
[195] S. Bittner, Y. Assaf, M. Pomerantz, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 99-101.
[196] S. Bittner, Y. Assaf, P. Krief, M. Pomerantz, B. T. Ziemnicka, C. G. Smith, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1712-1718.
[197] S. Bittner, M. Pomerantz, Y. Assaf, P. Krief, S. Xi, M. K. Witczak, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1-5.

La chimie de coordination des iminatophosphoranes est très riche et de nombreux complexes de ce type ont été synthétisés dans les années 90 en employant toute une série de métaux de transition. [198, 199, 200] Le groupe de D. W. Stephan a notamment développé des complexes de titane et de zirconium porteurs d'iminatophosphoranes (Figure 56). [201,202,203]

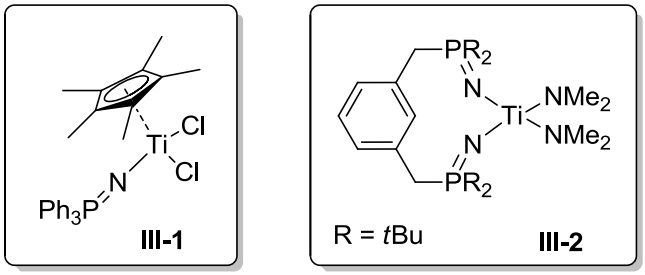


Figure 56 : Complexes iminatophosphoranes

Contrairement à ces iminatophosphoranes, les iminophosphoranes sont des ligands globalement neutres en chimie de coordination (ligands L au sens de la nomenclature de Green). L'azote étant substitué par un groupement supplémentaire, l'iminophosphorane se coordine aux métaux de la même façon que les imines, par le doublet libre de l'azote avec une participation du système π. Toutefois, si on compare les iminophosphoranes aux imines, ce sont des ligands très différents que ce soit au niveau électronique ou stérique. Ils sont plus donneurs en électrons et ont tendance à enrichir le métal. De plus, contrairement aux imines, ils ne sont pas plans puisque le phosphore pentavalent est tétraédrique et apporte un encombrement stérique non négligeable à proximité du métal.

[198] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707-726.
[199] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103-169.
[200] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19-65.
[201] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937-1947.
[202] E. Hollink, J. C. Stewart, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.
[203] T. W. Graham, J. Kickham, S. Courtenay, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 3309-3318.

Il existe de nombreux exemples de complexes portant des iminophosphoranes dans leur sphère de coordination. Cependant, la plupart du temps, on retrouve ces ligands sous forme de bisiminophosphoranes chélatant le métal. Il en existe ainsi deux types : les bisiminosphosphoranes terminaux de structure $R'_3P=N\text{-}(pont)\text{-}N=PR'_3$, utilisés notamment par les groupes de M. T. Reetz[204] et de R. Réau,[205,206] et les bisiminophosphoranes classiques de structure $R\text{-}N=PR'_2\text{-}(pont)\text{-}PPR'_2=N\text{-}R$ permettant d'obtenir des ligands polydentates par la nature du groupement R.[207] Dans cette étude, nous nous restreindrons spécifiquement aux bisiminophosphoranes dérivés de diphosphinométhanes : les bis(phosphimino)méthanes.

III. Bis(phosphimino)méthanes

Les bis(phosphimino)méthanes sont les bisiminophosphoranes qui ont certainement suscité le plus d'intérêt en chimie de coordination, notamment grâce à leur structure particulière. Ils peuvent en effet être coordinés de façon bidentate par les deux azotes, mais la présence de deux hydrogènes sur le carbone situé entre les atomes de phosphore permet également de coordiner ces molécules en tant que bis(phosphimino)méthanure et bis(phosphimino)méthanediure (Figure 57).

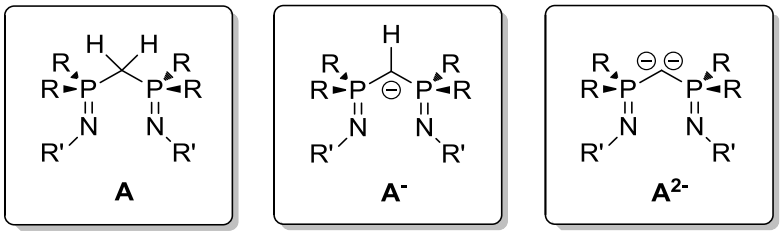


Figure 57 : Bis(phosphimino)méthane (A), bis(phosphimino)méthanure (A^-) et bis(phosphimino)méthanediure (A^{2-})

[204] M. T. Reetz, E. Bohres, *Chem. Commun.* **1998**, 935-936.
[205] M. Sauthier, J. Forniés-Cámer, L. Toupet, R. Réau, *Organometallics* **2000**, *19*, 553-562.
[206] M. Sauthier, F. Leca, R. Fernando de Souza, K. Bernardo-Gusmao, L. F. Trevisan Queiroz, L. Toupet, R. Reau, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 630-635.
[207] H. Dyer, A. Picot, L. Vendier, A. Auffrant, P. Le Floch, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2011**, *30*, 1478-1486.

Après un rappel sur les différents modes généraux de coordination qui ont été observés à partir des bis(phosphimino)méthanes les plus utilisés et de la synthèse de ces derniers, la suite de ce paragraphe bibliographique sera donc consacrée aux différents complexes observés en les classant par groupe de la table de Mendeleïev. Nous devons préciser ici que cette étude bibliographique se base sur une revue très complète de P. W. Roesky parue en 2009.[208]

Généralités sur les modes de coordination des bis(phosphimino)méthanes

La chimie de coordination des bis(phosphimino)méthanes a été étudiée vis-à-vis de la plupart des métaux du tableau périodique. Ce ligand bis(phosphimino)méthane a ainsi été observé, au sein des complexes organométalliques obtenus, sous sa forme neutre, sous sa forme monoanionique $\mathbf{A}^-$, mais également sous sa forme dianionique $\mathbf{A}^{2-}$ (Figure 57), la très grande majorité des complexes formés contenant toutefois le ligand monoanionique.

Lorsque le ligand bis(phosphimino)méthane est sous la forme neutre **A**, des complexes de type **C** sont plus souvent obtenus que des complexes de type **B** (Figure 58). La forme neutre a en effet la particularité de pouvoir conduire à une coordination par un azote et par le pont méthano. Celle-ci résulte en fait de la migration d'un des hydrogènes de ce pont vers le second iminophosphorane, prototropie mise en évidence par les travaux du groupe C. J. Elsevier.[209] Ce groupe a également décrit l'influence des différents paramètres favorisant l'une ou l'autre des deux formes en équilibre **B** et **C** comme la nature du métal, la nature des substituants des azotes, la présence d'un substituant sur le pont méthano ou encore les co-ligands du métal.[210,211,212,213,214] Toutefois, quelques complexes de type **B** ont également été décrits par le groupe de

[208] T. K. Panda, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2782-2804.
[209] P. Imhoff, R. van Asselt, C. J. Elsevier, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *184*, 73-87.
[210] P. Imhoff, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C61-C65.
[211] P. Imhoff, S. C. A. Nefkens, C. Elsevier, K. Goubitz, C. H. Stam, *Organometallics* **1991**, *10*, 1421-1431.
[212] M. W. Avis, K. Vrieze, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4092-4105.
[213] M. W. Avis, C. J. Elsevier, N. Veldman, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1518-1528.
[214] M. W. Avis, M. E. van der Boom, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 263-276.

M. Bochmann en utilisant les précurseurs $NiBr_2$ et $CoCl_2$.[215] Le ligand et le métal forment alors un métallacycle à six chainons adoptant la conformation « bateau ».

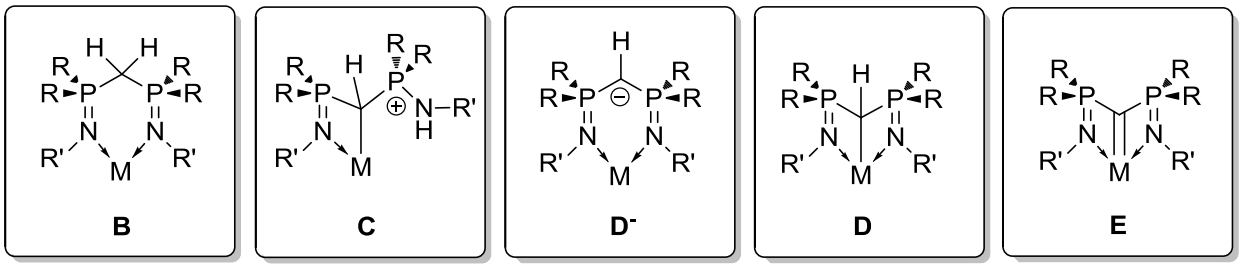


Figure 58 : Représentation des modes de coordination des bis(phosphimino)méthanes

Plusieurs groupes de recherche ont étudié les capacités de coordination des monoanions et des dianions des bis(phosphimino)méthanes avec de nombreux métaux. Les complexes de type **D** et $\mathbf{D}^-$ sont alors les plus répandus (*vide infra*).

Bis(phosphimino)méthanes les plus utilisés

Les bis(phosphimino)méthanes porteurs de groupements TMS (triméthylsilyle) ont été très largement étudiés en chimie de coordination. La nature particulière de la liaison N-Si rend le ligand versatile dans cette chimie. En effet, suivant le métal utilisé, cette liaison peut se rompre pour former des complexes organométalliques dans lesquels le ligand est coordiné en tant que bis(phosphimido)méthane.[216,217]

D'autres bis(phosphimino)méthanes ont été synthétisés et leur chimie de coordination étudiée. Dans la plupart des cas, ils ont été obtenus par la méthode de Staudinger en utilisant les azotures correspondants. Lorsque l'azoture n'est pas accessible ou que celui-ci est instable, la

[215] S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Bres, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247-4257.
[216] K. V. Katti, U. Seseke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 814-816.
[217] K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032-4035.

méthode de Kirsanov est alors utilisée.[215,218] Cette dernière permet d'arrêter la synthèse au stade du bisaminophosphonium, plus stable que le bisiminophosphorane. Une très grande diversité de bis(phosphimino)méthanes ont ainsi été synthétisés, certains d'entre eux sont représentés ci-dessous (Schéma 67).

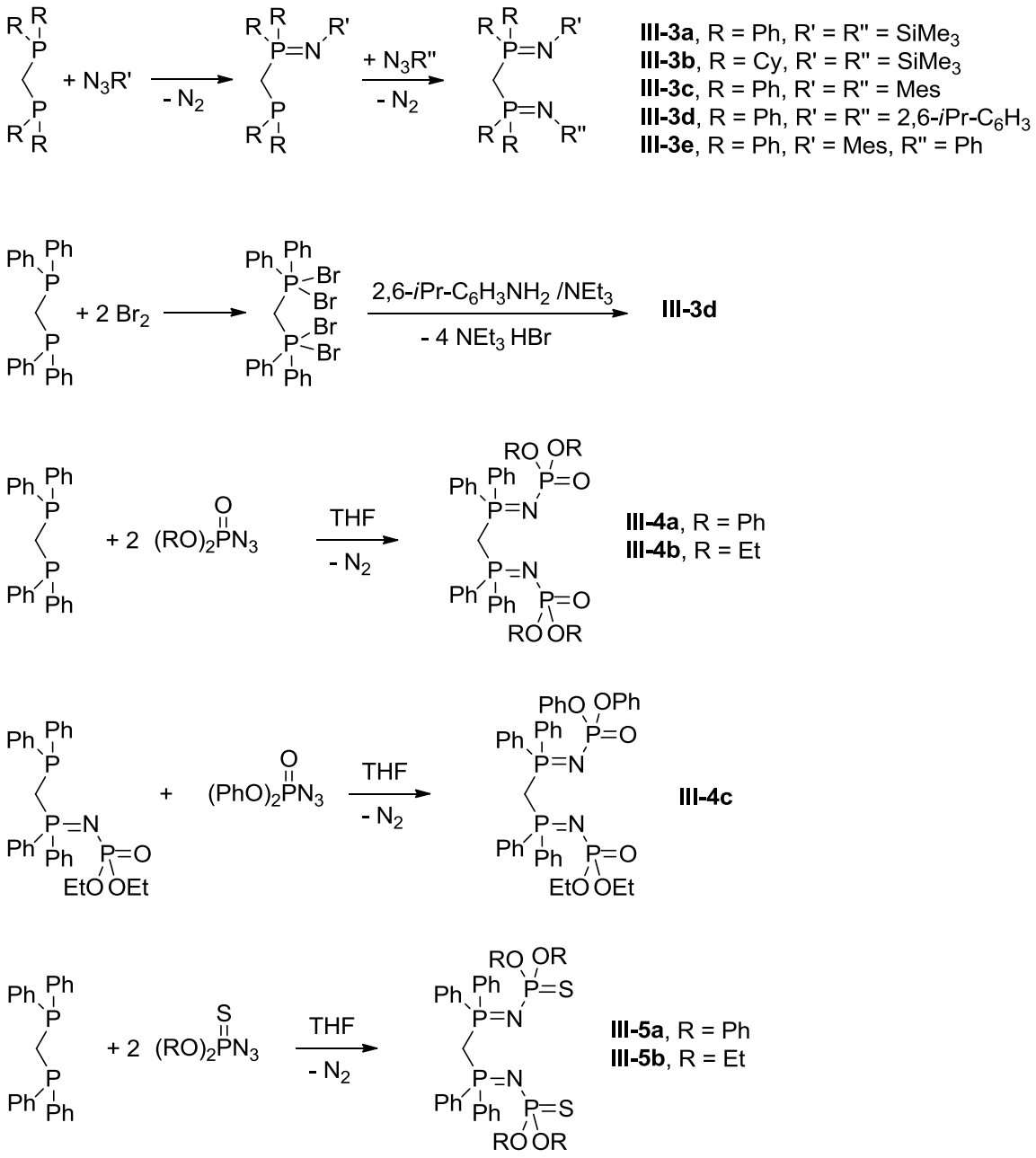


Schéma 67

[218] M. Demange, L. Boubekeur, A. Auffrant, N. Mezailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1745-1754.

Les composés **III-3a-e** ont été très utilisés sous diverses formes et avec différents métaux. Les composés **III-4a** à **III-5b**, plus rares, sont formés par la réaction de la DPPM avec des azotures phosphorylés. Une version dissymétrique a pu être obtenue, en deux étapes, en introduisant successivement les deux groupements.[219] En utilisant cette méthodologie, des versions soufrées de ces composés phosphorylés ont également été décrits.[220]

Dans la suite de cette étude bibliographique, nous décrirons un échantillon des complexes, en particulier de métaux de transition et de métaux « f », porteurs de ces ligands. Il est cependant intéressant de noter qu'il existe également des exemples de complexes de métaux des groupes 12[221,222,223], 13[224,225,226,227] et 14[228,229] qui ne seront pas présentés ici.

Complexes de métaux alcalins : lithium, sodium et potassium

Le traitement de $[CH_2(PPh_2NSiMe_3)_2]$ (**III-3a**) avec un équivalent de *n*-BuLi dans le THF conduit à un complexe organométallique de lithium $[Li(THF)\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2]$ (**III-6a**, Schéma 68).[230,231] Un composé similaire, rapporté par le groupe de R. G. Cavell, a été synthétisé par la réaction de $[CH_2(PCy_2NSiMe_3)_2]$ (**III-3b**) avec un équivalent de MeLi dans l'éther diéthylique.[232] M. S. Hill décrit, quant à lui, un complexe de lithium comportant un ligand bis(diphosphimino)méthanure ayant des groupements encombrants de type mésityle sur les azotes (**III-6c**, Schéma 68).[233] Dans tous les cas, le ligand forme un métallacycle à 6 chainons, une molécule de THF ou d'Et_2O complétant la sphère de coordination du lithium.

[219] V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **2004**, *23*, 2421-2433.
[220] V. Cadierno, J. Diez, J. GarcIa-Álvarez, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2087-2096.
[221] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3775-3777.
[222] T. Bollwein, M. Weisterhausen, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, *58b*, 493-495.
[223] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4694-4702.
[224] K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4241-4243.
[225] R. G. Cavell, K. Aparna, R. P. Kamalesh Babu, Q. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 137-143.
[226] K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9314-9315.
[227] C. M. Ong, P. McKarns, D. W. Stephan, *Organometallics* **1999**, *18*, 4197-4204.
[228] W.-P. Leung, C.-W. So, Z.-X. Wang, J.-Z. Wang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2003**, *22*, 4305-4311.
[229] W.-P. Leung, Z.-X. Wang, H.-W. Li, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2501-2503.
[230] C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939-2940.
[231] M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 877-881.
[232] R. P. Kamalesh Babu, K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2001**, *20*, 1451-1455.
[233] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. A. Karagouni, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 722-730.

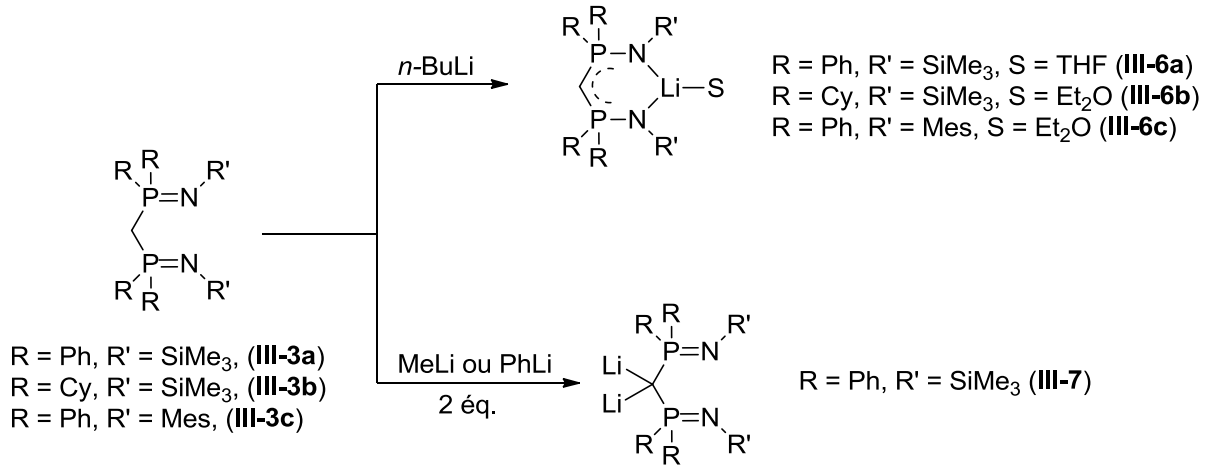


Schéma 68

La dilithiation du carbone méthylénique a été décrite indépendamment par les groupes de D. W. Stephan[230] et de R. G. Cavell.[234] Le dianion du composé **III-3a** est obtenu par l'utilisation de deux équivalents de MeLi ou PhLi dans le benzène ou le toluène (Schéma 68). À l'état solide, la structure de ce composé est composée de deux unités $[Li_2C(PPh_2NSiMe_3)_2]$ (**III-7**) orientées face à face et dessinant un octaèdre légèrement tordu composé des quatre lithiums et des deux carbones méthyléniques. En utilisant le *n*-BuNa, K. W. Henderson et son équipe décrivent un complexe dimérique de sodium (**III-8**, Schéma 69) ayant la même structure que son analogue lithié, ainsi qu'un complexe mixte Li/Na (**III-9**, Schéma 69).[235,236]

Les hydrures alcalins NaH et KH peuvent également être utilisés pour accéder aux composés bis(phosphimino)méthanures monomériques.[219,220,231,232]

[234] A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483-1484.
[235] K. L. Hull, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Organometallics* **2006**, *25*, 4072-4074.
[236] K. L. Hull, I. Carmichael, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3939-3953.

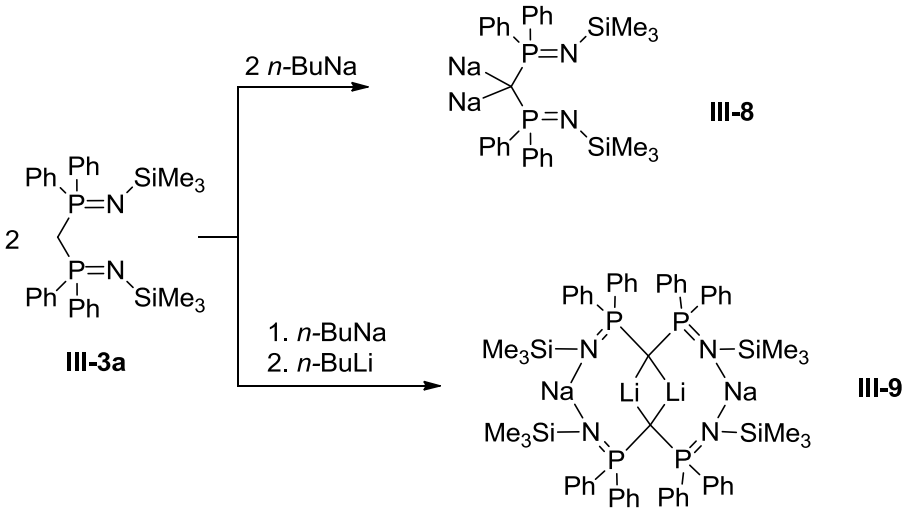


Schéma 69

Complexes de métaux alcalino-terreux

Lorsque le ligand $[CH_2(PPh_2NSiMe_3)_2]$ (**III-3a**) est mis en présence d'iodure ou de chlorure de méthylmagnésium, deux complexes différents sont formés.[237] Dans le premier cas, il se forme un complexe monomérique de Mg(II) avec le ligand coordiné sous sa forme neutre κ^2-(N, N). Dans le second cas, c'est un complexe dimérique de Mg(II) ponté par deux chlorures qui se forme et le ligand est coordiné sous sa forme anionique (**III-14a**, Figure 59). Le même complexe a été synthétisé avec des groupements mésityles à la place des triméthylsilyles (**III-14b**). Ce dernier peut s'ouvrir dans le THF pour former deux complexes monomériques de Mg(II) (**III-11a**).[238]

Le groupe de P. W. Roesky rapporte la réaction de $[K\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}]$ avec différents précurseurs alcalino-terreux MI_2 (M = Ca, Sr, Ba), dans le THF à température ambiante, conduisant à la formation des complexes bis(phosphimino)méthanures correspondants.[239] À l'état solide, le complexe de calcium est un complexe monomérique avec deux molécules de THF venant compléter la sphère de coordination (**III-10**). Les complexes de

[237] P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 601-604.
[238] S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2005**, *25*, 394-402.
[239] T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5078-5089.

strontium (**III-15a**) et baryum (**III-15b**) sont des composés dimériques pontés par deux iodes du fait de leur plus grand rayon ionique. Cette propriété a également été observée pour les complexes monomérique d'ytterbium et dimérique d'europium.[239]

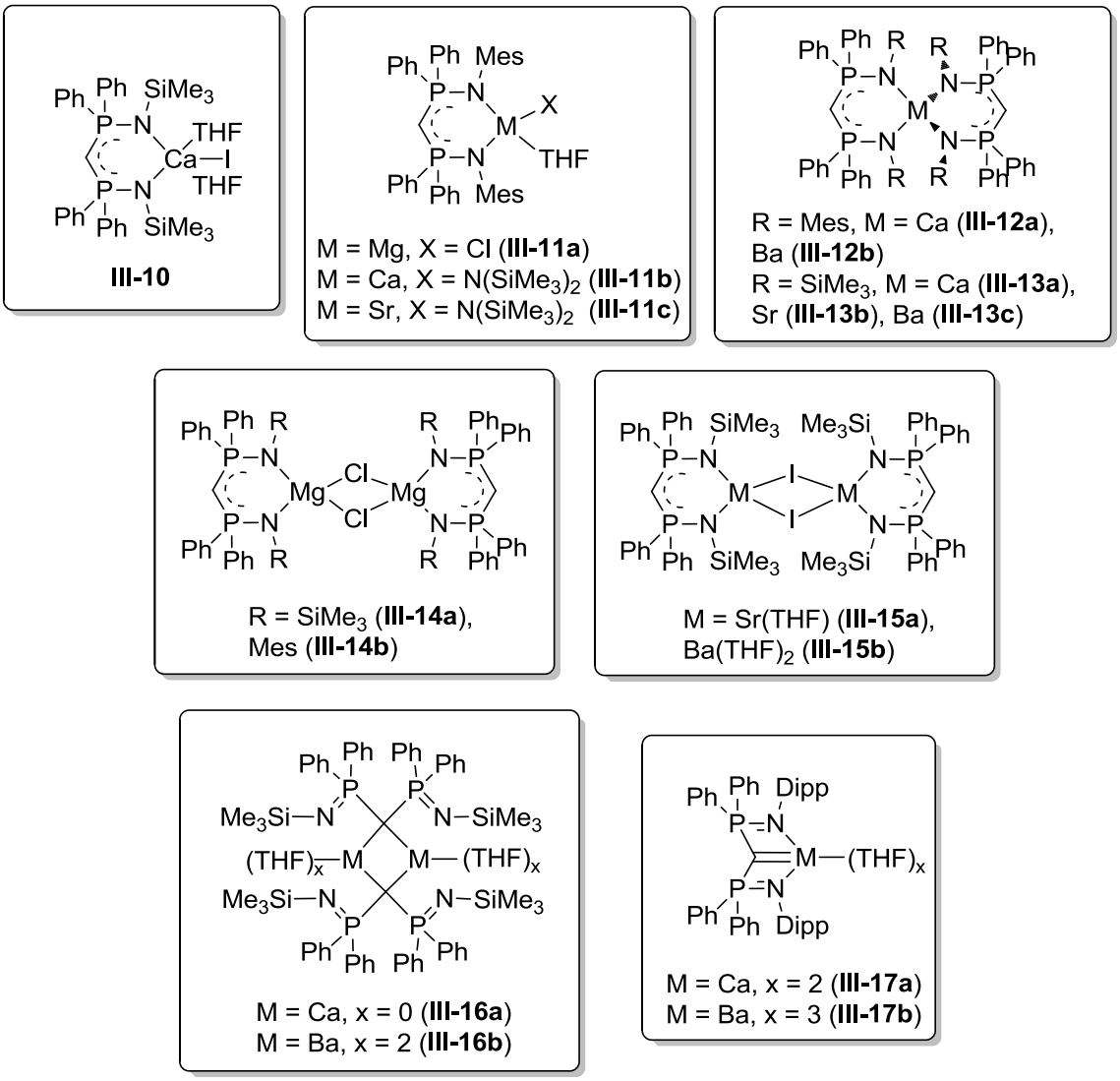


Figure 59 : Exemples de complexes alcalino-terreux

Une classe similaire de complexes hétéroleptiques de calcium (**III-11b**, Figure 59) et strontium (**III-11c**) a également été décrite par le groupe de M. S. Hill.[238,240] Ces complexes ont été obtenus directement en mélangeant le ligand neutre [$CH_2(PPh_2NMes)_2$] (**III-3c**), KHMDS et CaI_2 (ou SrI_2) dans du THF. Lorsqu'un demi équivalent de CaI_2 (ou SrI_2) est utilisé, un complexe

[240] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2003**, 1758-1759.

homoleptique portant deux bis(phosphimino)méthanures est obtenu (**III-12a**, **III-12b**). Parallèlement, le groupe de S. Harder décrit les complexes analogues (**III-13a** et **III-13c**) en partant du ligand neutre [$CH_2(PPh_2NSiMe_3)_2$] (**III-3a**).[241,242] Il faudra attendre 2009 et de nouveaux travaux du groupe de P. W. Roesky pour voir apparaitre la version strontium (**III-13b**).[243]

La réaction entre le ligand neutre [$CH_2(PPh_2NSiMe_3)_2$] (**III-3a**) et le [(*para-t*Bu-benzyl)$_2$Ca(THF)$_4$] conduit, par double déprotonation du ligand, à la formation du premier carbène de calcium (**III-16a**, Figure 59).[241,244] Ce complexe est dimérique de symétrie C_2 et chaque carbone carbénique est coordiné à deux atomes de calcium. Cette voie de synthèse appliquée au précurseur [$(PhCH_2)_2Ba$] conduit à la formation du complexe de baryum équivalent présentant la même structure (**III-16b)**.[242] Lorsque les mêmes réactions sont appliquées au ligand mésityle [$CH_2(PPh_2NMes)_2$] (**III-3c**), deux complexes carbéniques sont obtenus (**III-17a** et **III-17b**). À l'état solide, les deux complexes sont des monomères dans lesquels le bis(phosphimino)méthanediure chélate le métal comme une pince. Le ligand ainsi coordiné adopte une conformation de type « livre ouvert » très particulière, chaque « page du livre » représentant un métallahétérocyclobutane.

Complexes des terres rares et autres actinides

Les terres rares occupent une place de choix en chimie de coordination des bis(phosphimino)méthanures. Par exemple, on dénombre une trentaine de complexes différents avec le ligand triméthylsilyle (**III-3a**). Dans ce domaine, l'apport des travaux du groupe de P. W. Roesky est considérable. En 2001, il décrit la synthèse de complexes dimériques d'yttrium (**III-21a**, Figure 60) et de samarium (**III-21b**) dans lesquels le ligand est coordiné seulement par les fonctions iminophosphorane.[245] L'ouverture de ces complexes par divers nucléophiles

[241] L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676-14684.
[242] L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 5501-5506.
[243] M. Wiecko, S. Marks, T. K. Panda, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 931-935.
[244] L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 2144-2148.
[245] M. T. Gamer, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **2001**, *20*, 4230-4236.

conduit aux complexes monomériques correspondants[246] Par la suite, la synthèse de complexes dimériques a été étendue à d'autres lanthanides comme le dysprosium (**III-21c**), l'erbium (**III-21d**), l'ytterbium (**III-21e**) et le lutécium (**III-21f**).[247] Tous ces complexes s'ouvrent sous l'action de nucléophiles pour devenir des complexes monomériques (**III-19a-e**).[248] De cette manière, il est possible de synthétiser des complexes métallocènes de lanthanides[249] ou encore des complexes arène-lanthanide (**III-18a-e**) actifs en catalyse homogène.[250,251,252]

Très récemment, ce même groupe a également décrit des complexes porteurs d'un ligand bis(phosphimino)méthanure et de deux tétrahydroborates, les borates étant coordinés par trois atomes d'hydrogène. Ainsi, les complexes de scandium (**III-20a**),[253] d'yttrium (**III-20b**),[254] de lanthane (**III-20c**),[254] de néodyme (**III-20d**)[253] et de lutécium (**III-20e**)[254] ont pu être isolés et caractérisés. Ces complexes ont montré de bonnes activités en polymérisation par ouverture de cycle de ε-caprolactone[254] et en polymérisation de méthacrylates.[255]

La réaction entre le dianion du ligand (**III-3a**) et le précurseur $[Sm\{NCy_2\}_3(THF)]$ forme un complexe de samarium dans lequel le ligand est coordiné suivant la conformation « livre ouvert » (**III-23a**, Figure 60).[256] Il s'agit du premier exemple de complexe monomérique de lanthanide comportant un bis(phosphimino)méthandiure. Par la suite, cette réaction a été appliquée aux précurseurs actinides $[UCl_4]$ et $[ThCl_4(DME)_2]$ pour conduire aux complexes monomériques correspondants (**III-23b-f**)[257,258,259]

[246] M. T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3165-3172.
[247] P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1918-1926.
[248] M. Rastatter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874-876.
[249] M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 123-127.
[250] T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2005**, *24*, 2197-2202.
[251] T. K. Panda, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 81-84.
[252] M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3606-3616.
[253] J. Jenter, G. Eickerling, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2756-2760.
[254] J. Jenter, P. W. Roesky, N. Ajellal, S. M. Guillaume, N. Susperregui, L. Maron, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4629-4638.
[255] S. M. Guillaume, P. Brignou, N. Susperregui, L. Maron, M. Kuzdrowska, P. W. Roesky, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1728-1736.
[256] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726-727.
[257] M. J. Sarsfield, H. Steele, M. Helliwell, S. J. Teat, *Dalton Trans.* **2003**, 3443-3449.
[258] G. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6500-6508.
[259] S. T. Liddle, J. McMaster, J. C. Green, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 1747-1749.

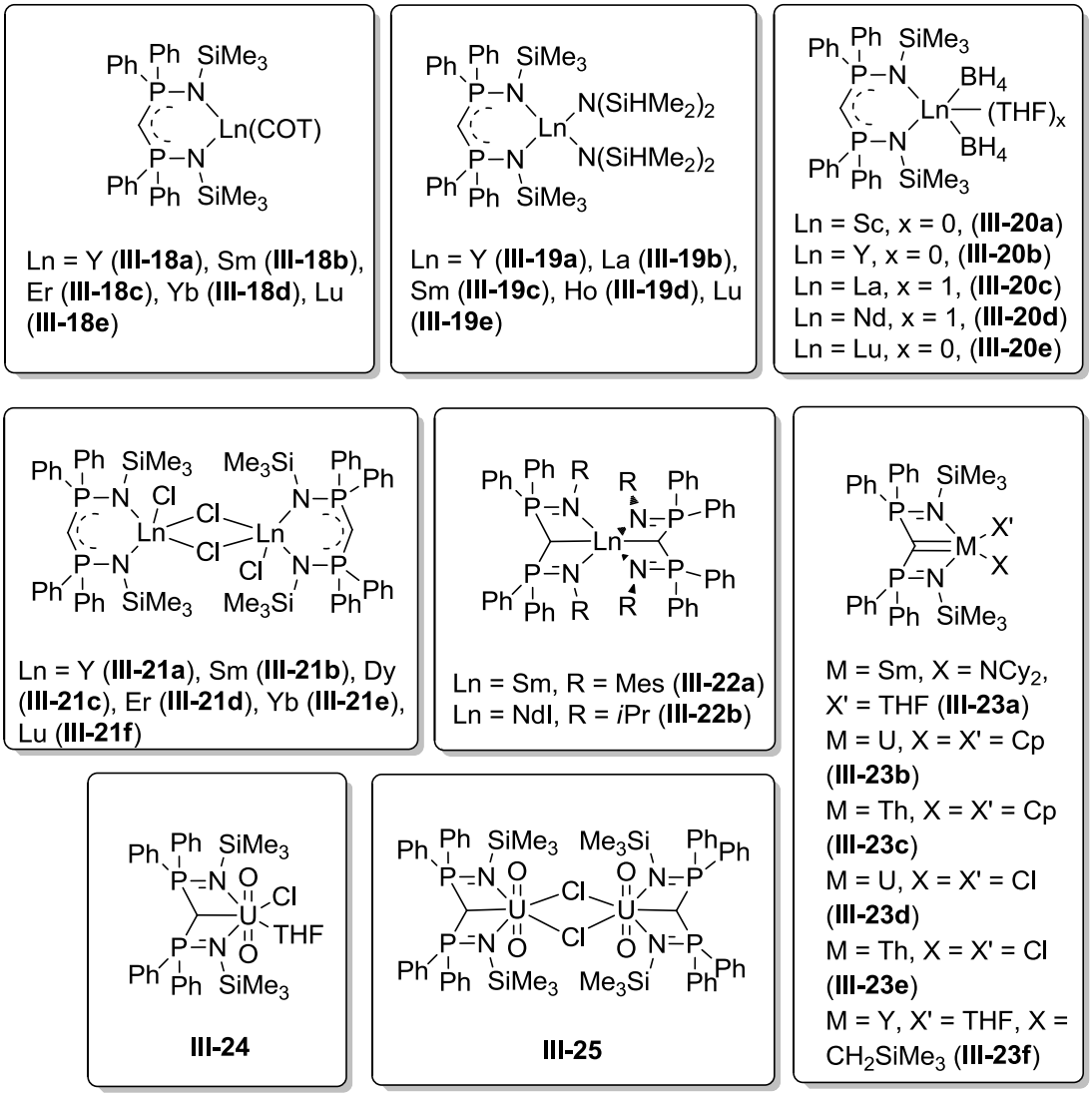
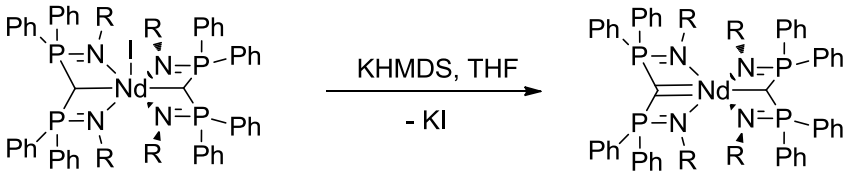


Figure 60 : Divers complexes de terres rares et d'actinides

Des complexes homoleptiques de samarium (**III-22a**, Figure 60) et de néodyme (**III-22b**) ont également été décrits respectivement par les groupes de M. S. Hill[260] et P. Le Floch.[261] Ce second complexe **III-22b** est particulièrement intéressant puisqu'en utilisant un équivalent de KHMDS, il est possible de convertir un des ligands en carbène avec un bon rendement et ainsi d'obtenir un complexe mixte comportant les deux produits de déprotonation du ligand neutre à la fois (**III-26**, Schéma 70).

[260] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2003**, 4570-4571.
[261] A. Buchard, R. H. Platel, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, C. K. Williams, *Organometallics* **2010**, *29*, 2892-2900.



III-22b **III-26**

Schéma 70

Complexes de titane, zirconium et hafnium

Les premiers complexes de métaux du groupe 4 à ligand bis(phosphimino)méthanes sont des composés carbéniques très pauvres à 12 électrons dans lesquels le ligand (**III-3a**, Schéma 71) est coordiné comme une pince chélatante.[262] Les complexes de titane (**III-27a**), dont il s'agit ici de l'un des rares exemples, et de zirconium (**III-27b**) ont été obtenus par la réaction du dianion (**III-7**) avec les tétrachlorures de titanes et zirconium *via* élimination de LiCl, alors que le complexe d'hafnium (R = Ph **III-27c**) a été obtenu directement à partir du ligand neutre.[263] Suivant la nature du métal, la liaison M=C est plus ou moins stable. Des réactions d'akylation nucléophile, d'addition -1,2 et de cycloaddition [2 + 2] sur la liaison M=C ont été décrites.[264,265]

Il est également possible de synthétiser des carbènes de zirconium en partant directement du bisiminophosphorane en utilisant [$ZrBn_4$].[266] En effet, la réaction stœchiométrique des bis(phosphimino)méthanes $CH_2(Ph_2PNR)_2$ (R = Ad, $SiMe_3$) avec [$ZrBn_4$] conduit par élimination de toluène à la formation des complexes correspondants (R = Ad **III-28a**, R = $SiMe_3$ **III-28b**). En utilisant deux équivalents de ligand par rapport aux précurseurs métalliques, un bis(carbène) de zirconium est formé (**III-29**, Schéma 71).[267]

[262] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805-5806.
[263] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Commun.* **2000**, 481-482.
[264] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158-169.
[265] R. G. Cavell, *Curr. Sci.* **2000**, *78*, 440-451.
[266] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4226-4229.
[267] K. Aparna, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4400-4402.

Le groupe de P. W. Roesky rapporte également un résultat étonnant en 2002. La réaction du sel de potassium $K\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}$ avec le zirconocène Cp_2ZrCl_2 conduit à la formation du complexe (**III-30**), le ligand remplaçant à la fois un chlorure et un cyclopentadiényle.[268,269]

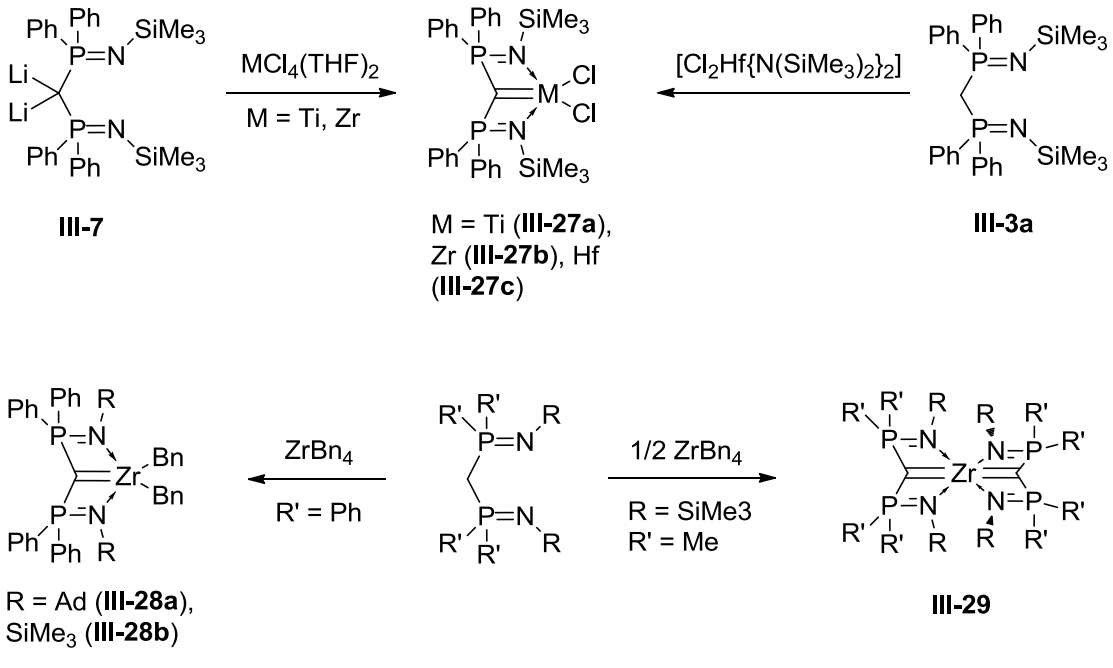


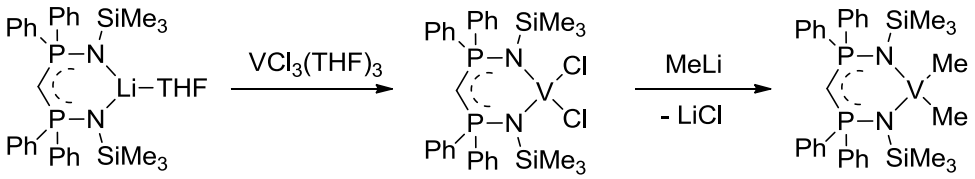
Schéma 71

[268] M. T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2269-2272.
[269] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 3462-3465.

Complexes de vanadium

Il existe assez peu de travaux effectués sur les métaux du groupe 5 avec les bis(phosphimino)méthanes. Néanmoins, quelques exemples de complexes de vanadium ont été décrits.

En 2001, le groupe de S. Gambarotta rapporte la synthèse de complexes trivalents de vanadium comportant le ligand $CH(PPh_2NSiMe_3)_2$.[270] L'anion **III-6a** réagit avec le chlorure de vanadium(III) pour former le complexe $[\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}VCl_2]$ (**III-31**, Schéma 72). Ce dernier réagit avec deux équivalents de MeLi pour former le complexe paramagnétique porteur de deux groupements méthyles à la place des chlorures (**III-32**).



III- 6a **III- 31** **III- 32**

Schéma 72

Sous pression d'hydrogène, le complexe **III-32** est converti en un complexe dinucléaire avec deux hydrures pontants les deux centres métalliques. Ce complexe, très réactif, réagit avec les alcènes et l'eau pour former divers composés dinucléaires avec, dans certains cas, rupture de la liaison $N\text{-}SiMe_3$.[271]

À ce jour, aucun complexe de niobium et de tantale n'a été décrit avec ce type de ligand, il semble que seul le vanadium ait été étudié.

[270] G. Aharonian, K. Feghali, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2001**, *20*, 2616-2622.
[271] G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2001**, *20*, 5008-5010.

Complexes de chrome, molybdène et tungstène

La réaction d'un bis(phosphimino)méthanure avec un précurseur de chrome a été rapportée la première fois par le groupe de D. W. Stephan.[272] Le traitement du monoanion **III-6a** avec $[CrCl_2(THF)_2]$ dans le THF produit le composé vert foncé de structure dimérique $[\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}Cr(\mu\text{-}Cl)]_2$ (**III-33**, Schéma 73). À l'état solide, ce produit existe sous deux formes isomères : chaque centre métallique peut adopter une géométrie quasiment plan-carrée ou pyramidale trigonale. Selon les auteurs, ces deux formes seraient la conséquence de la conformation « bateau » ou « chaise » du métallacycle formé par le ligand et le métal.

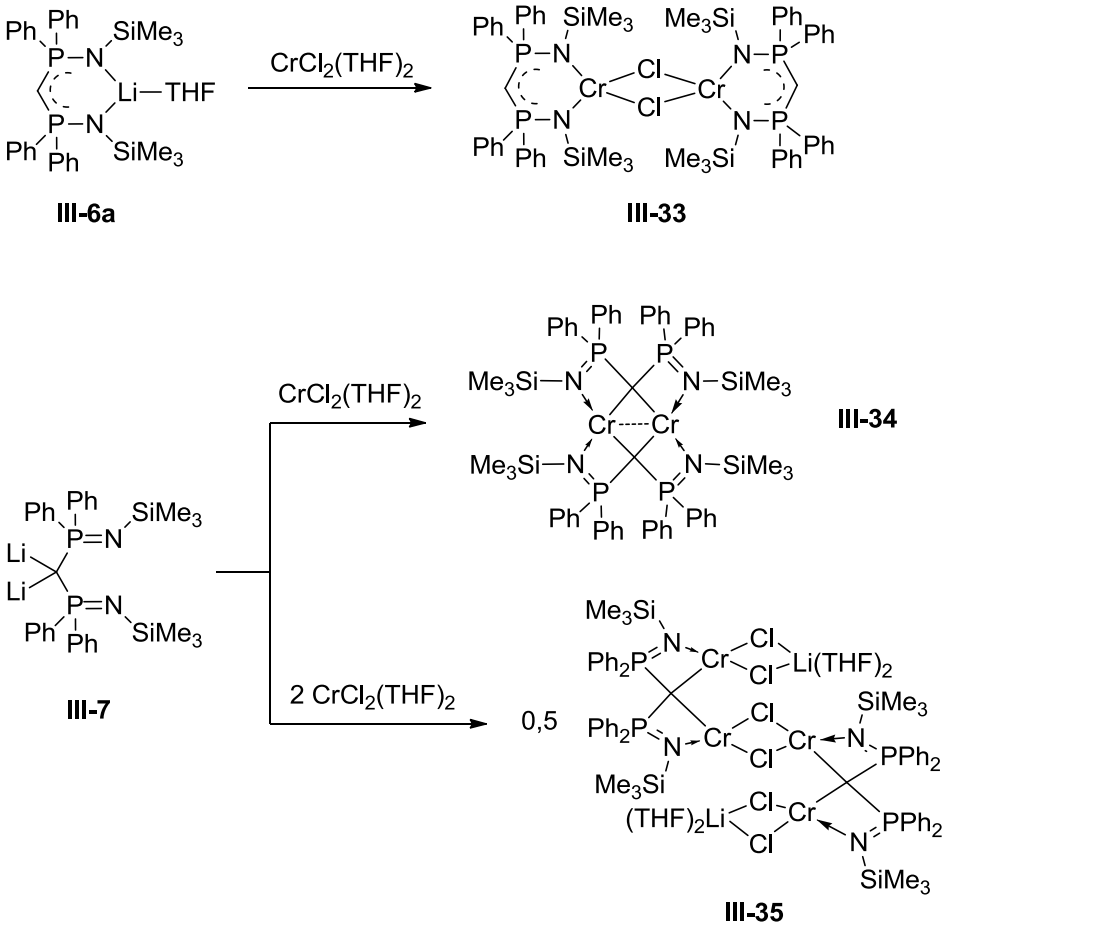
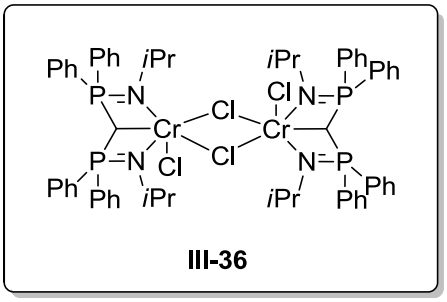


Schéma 73

[272] P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1308-1310.

La chimie de coordination du bis(phosphimino)méthandiure a également été étudiée, par R. G. Cavell, en utilisant le même précurseurs de chrome(II) avec différentes stœchiométries.[273] Lorsque les réactifs sont additionnés dans les mêmes proportions, le complexe dinucléaire **III-34** est obtenu. Avec deux équivalents de précurseurs pour un équivalent de dianion, un cluster composé de quatre atomes de chrome est formé (**III-35**, Schéma 73).



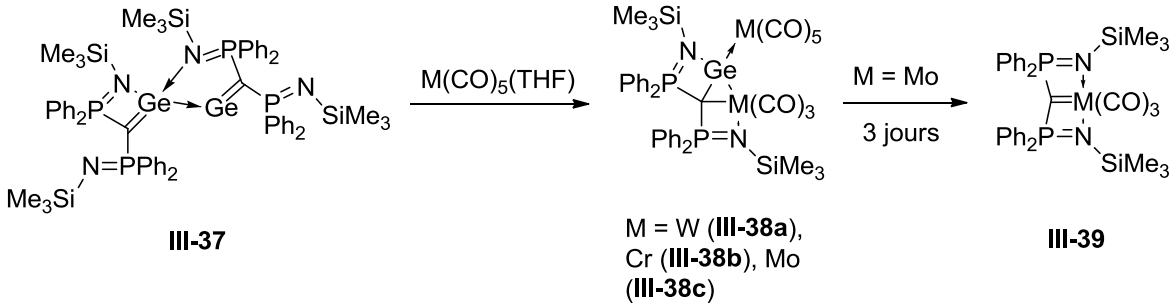
III-36

Figure 61 : Complexe dimérique de chrome à ligands bis(phosphimino)méthanures

En 2009, le groupe de P. Le Floch, rapporte la synthèse d'un complexe dimérique de chrome(III) ponté par deux chlores. Dans ce complexe, les ligands bis(phosphimino)méthanures sont coordinés au chrome de façon tridentate par les deux azotes et le carbone du pont méthano (Figure 61).[274]

Les travaux de W.–P. Leung, portant sur la coordination de bis(phosphimino)méthanes avec les métaux du groupe 14, ont permis d'accéder aux complexes particuliers de tungstène (**III-38a**, Schéma 74), de chrome (**III-38b**), et de molybdène (**III-38c**) à partir de l'adduit de germanium.[275] À noter que le complexe de molybdène évolue lentement vers une espèce monométallique (**III-39**), ce qui n'est pas le cas des deux autres complexes.

[273] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Commun.* **1999**, 1993-1994.
[274] C. Klemps, A. Buchard, R. Houdard, A. Auffrant, N. Mezailles, X. F. Le Goff, L. Ricard, L. Saussine, L. Magna, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1748-1752.
[275] W.-P. Leung, C.-W. So, J.-Z. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2003**, 248-249.



III-37

M = W (**III-38a**), Cr (**III-38b**), Mo (**III-38c**)

III-39

Schéma 74

Complexe de manganèse, fer, ruthénium, cobalt, rhodium et iridium

Le groupe de M. S. Hill rapporte la synthèse et la caractérisation de toute une série de complexes de manganèse, de fer et de cobalt porteurs de bis(phosphimino)méthanures,.[276,277] Ainsi, la réaction entre $FeCl_2$ et le sel de lithium **III-6c** conduit à la formation du complexe dinucléaire Fe-Li (**III-40**, Figure 62). D'autre part, la réaction impliquant le ligand neutre (**III-3c**) et les précurseurs $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ permet de synthétiser les complexes **III-41a-c**. Dans le cas du fer, le complexe **III-41b** réagit avec le triphénylméthanol pour former, *via* élimination de l'amine, le complexe **III-42**. Le groupe de M. S. Hill a également synthétisé des complexes analogues (**III-43a-c**, Figure 62) en partant d'un bis(phosphimino)méthane plus encombré.

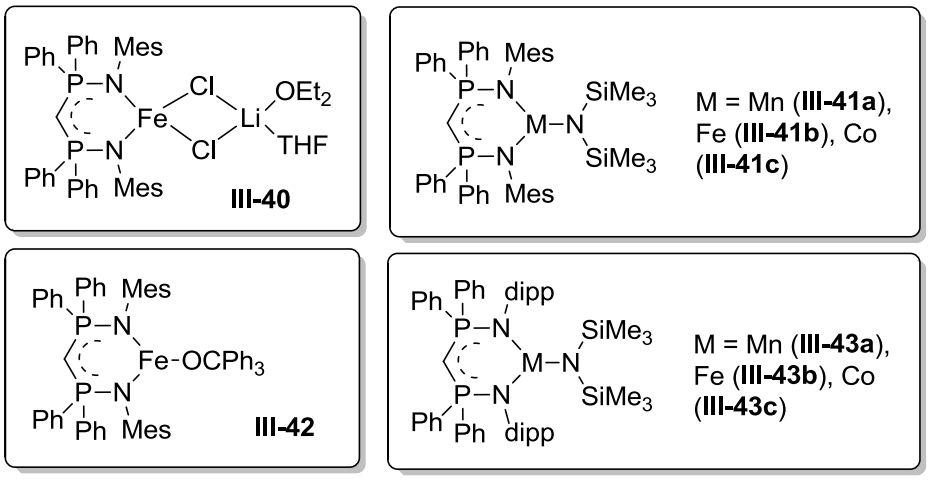


Figure 62 : Exemples de complexes de Mn, Fe et Co

[276] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3163-3167.
[277] D. J. Evans, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2003**, 570-574.

Dans le cas du cobalt, il est possible d'accéder à deux modes de coordination du bis(phosphimino)méthane. En effet, les ligands neutres viennent simplement compléter la sphère de coordination de $CoCl_2$ pour former les adduits [{$CH_2(PPh_2NR)_2$}$CoCl_2$] (**III-44a-c**, Figure 63) alors que les lithiens de ces mêmes ligands conduisent, par substitution nucléophile, à la formation des complexes [{$CH(PPh_2NR)_2$}CoCl] (**III-45a-c**).[215]

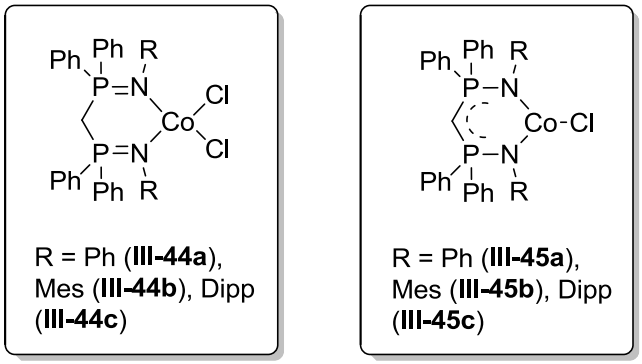


Figure 63 : Complexes de cobalt avec deux modes de coordination des ligands

La synthèse de complexes de ruthénium et leur étude théorique ont été menées par le groupe de K. G. Caulton dans les années 2004-2005.[278,279,280] La réaction du sel de lithium [Li{$CH(PPh_2NPh)_2$}] avec le dimère [(*p*-cymène)$RuCl_2$]$_2$ dans le benzène à température ambiante conduit à la formation d'un complexe cationique mononucléaire par substitution des chlorures et ouverture du dimère (**III-46**, Schéma 75).[278] Ce même complexe peut également être obtenu directement à partir du bisiminophosphorane neutre avec élimination d'un équivalent de chlorure d'hydrogène. La même réaction avec le précurseur [Cp*RuCl]$_4$ permet d'obtenir le complexe « half-sandwich » [$CH(PPh_2NPh)_2$RuCp*] équivalent (**III-47**, Schéma 75).[280] Contrairement à son analogue cationique (**III-46**), le complexe **III-47** réagit quantitativement sous pression de CO, pour former l'adduit monocarbonylé (**III-48**). La structure ce complexe à l'état solide révèle un métallacycle azoté à quatre chaînons portant un azote pendant, le ligand n'étant plus coordiné que par une amine et le carbone méthylénique.

[278] C. Bibal, M. Pink, Y. D. Smurnyy, J. Tomaszewski, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2312-2313.
[279] Y. Smurnyy, C. Bibal, M. Pink, K. G. Caulton, *Organometallics* **2005**, *24*, 3849-3855.
[280] C. Bibal, Y. D. Smurnyy, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8944-8945.

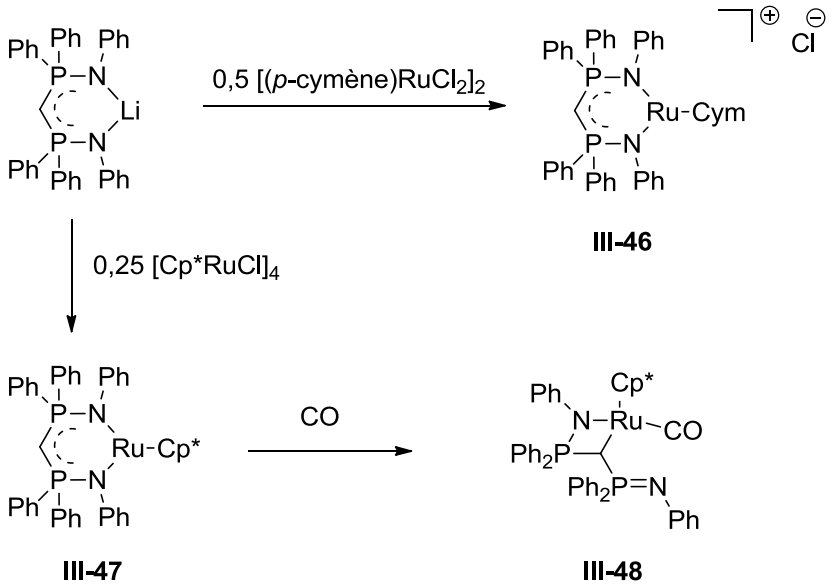


Schéma 75

La réaction entre le dimère $[(p\text{-cymène})RuCl_2]_2$ et les anions de sodium **III-49a-c** dans le toluène à reflux conduit à la formation sélective de complexes de ruthénium neutres. Le ligand est alors coordiné par un iminophosphorane et par le carbone méthylénique, formant dans ce cas également un métallacycle à quatre chaînons (**III-50a-c**, Schéma 76).[219] En utilisant un abstracteur de chlorure, comme $AgSbF_6$, ces complexes neutres sont convertis en complexes cationiques dans lesquels l'oxyde du phosphoranyle pendant vient coordiner le métal, comblant ainsi la lacune électronique laissée par le chlorure manquant (**III-51a-b**, Schéma 76). En revanche, ils réagissent avec l'hydrure de sodium pour former, par déprotonation du carbone méthylénique, des carbènes de ruthénium(II) (**III-52a-c**). Comme pour les complexes carbéniques du groupe 4, ces complexes **III-52a-c** ont montré une prédisposition à la cycloaddition [2 + 2] avec les alcynes terminaux.[281] Enfin, il faut remarquer que des complexes équivalents ont été obtenus en partant des ligands analogues soufrés.[220]

[281] V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, *24*, 2801-2810.

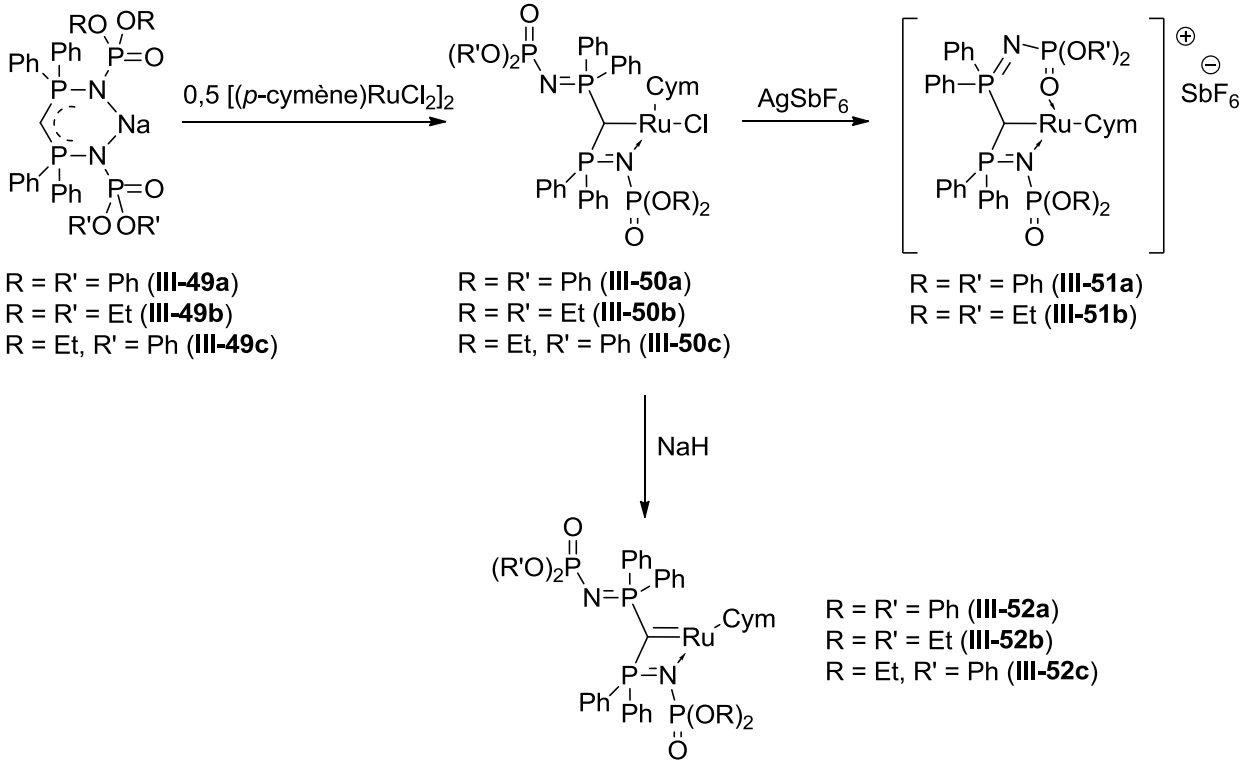


Schéma 76

La réaction du bis(phosphimino)méthane $[CH_2(PPh_2N\text{-}p\text{-tolyl})_2]$ avec $[ML_2Cl]_2$ (M = Rh, Ir ; L = CO ou L_2 = COD, NBD) conduit à deux types de composés (**III-53a,b** et **III-54a,b**, Schéma 77).[209,210] D'autres bis(phosphimino)méthanes $[CH_2(PPh_2N\text{-}CH_6H_4\text{-}R')_2]$ (R' = OMe et NO_2) réagissent également de la même manière. Dans les complexes **III-54a,b** ainsi formés, le ligand neutre est coordiné par les deux azotes alors dans les complexes **III-53a-b**, le ligand est coordiné par un azote et le carbone méthylénique, laissant le deuxième iminophosphorane libre. À l'inverse, lors de l'utilisation des bis(phosphimino)méthanures en présence des mêmes précurseurs de rhodium et d'iridium, la formation sélective de nombreux complexes dans lesquels le ligand forme un métallahétérocycle à quatre chaînons a été observée (**III-55a-c** et **III-56a-c**, Schéma 77). La réactivité de ces derniers par rapport à I_2, MeOTf, CO_2, HCl ou CF_3COOH a été étudiée par le groupe de C. J. Elsevier.[282,283]

[282] P. Imhoff, R. van Asselt, J. M. Ernsting, K. Vrieze, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. P. M. Kentgens, *Organometallics* **1993**, *12*, 1523-1536.
[283] P. Imhoff, J. H. Gülpen, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 77-88.

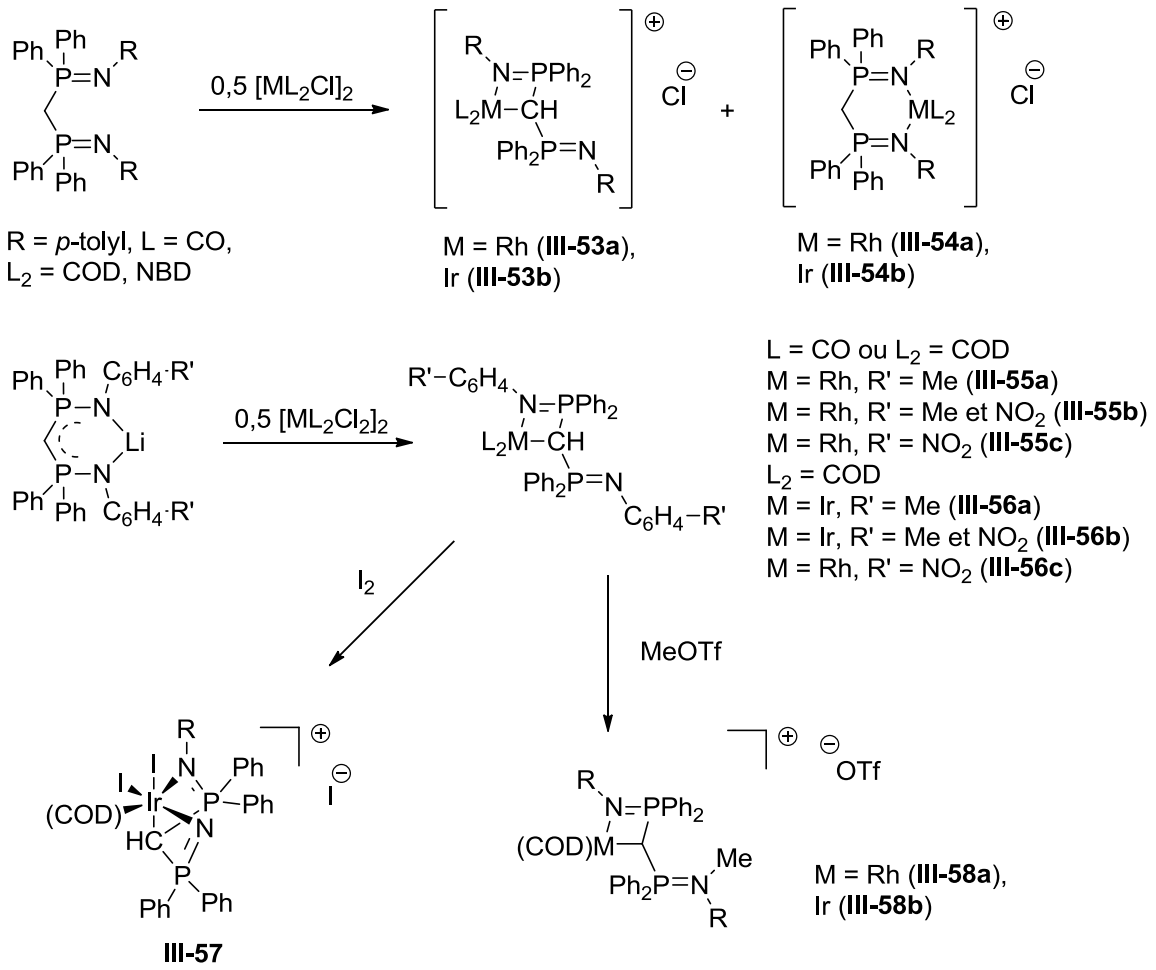


Schéma 77

Plus récemment, il a été montré que lorsque le carbone méthylénique du bis(phosphimino)méthane porte un groupement nitrile, le ligand vient systématiquement chélater le métal *via* les deux azotes pour former un métallacycle à 6 chaînons.[284]

L'addition d'un équivalent de bis(phosphimino)méthanediure $[Li_2\{C(PPh_2NSiMe_3)_2\}]$ (**III-7**) sur le dimère $[Rh(COD)Cl]_2$ conduit à un complexe hétérobimétallique Li-Rh (**III-59**, Schéma 78).[285]

[284] K. Spannhoff, G. Kehr, S. Kehr, R. Frohlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2008**, 3339-3344.
[285] M. Fang, N. D. Jones, R. Lukowski, J. Tjathas, M. J. Ferguson, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3097-3101.

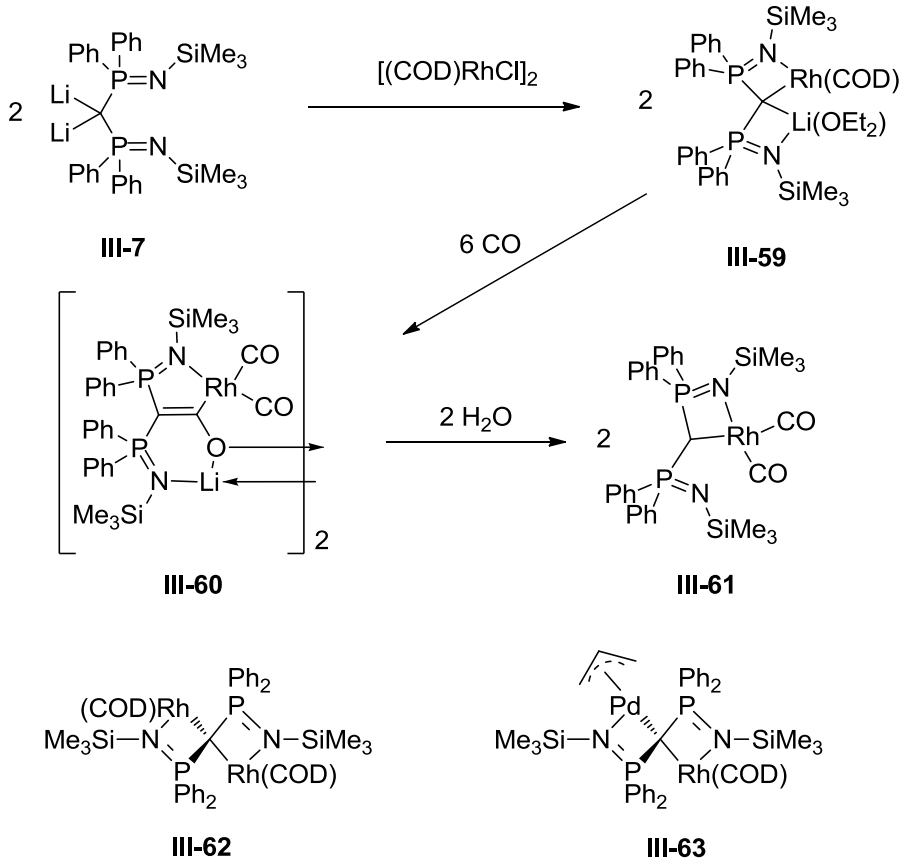


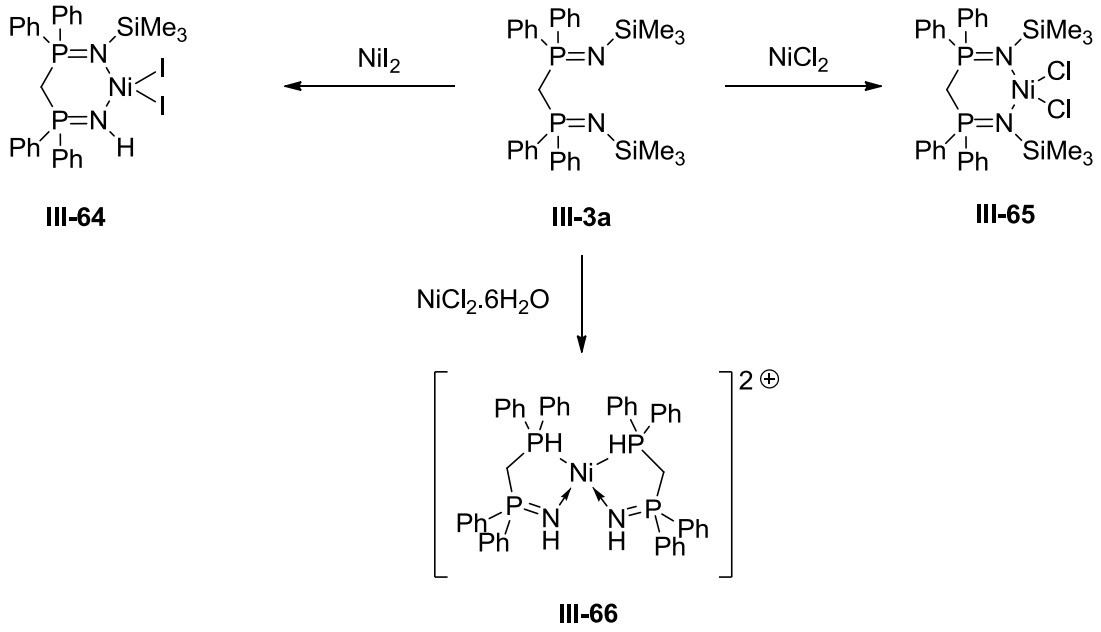
Schéma 78

Ce complexe réagit sous pression de CO pour conduire à la formation d'un cluster composé de deux rhodiums et de deux lithiums : Le cyclooctadiène est alors remplacé par deux CO, alors qu'un troisième CO vient s'insérer dans la liaison C-Rh. L'hydrolyse de ce cluster à température ambiante permet d'obtenir le complexe monométallique plus classique de rhodium(I) (**III-61**, Schéma 78). Le complexe **III-59** réagit également avec un demi équivalent additionnel de $[(COD)RhCl]_2$ ou de $[(allyl)PdCl]_2$ pour former des complexes homo (**III-62**) et hétérobimétallique (**III-63**) de structure spirocyclique.[285,286]

[286] M. Fang, N. D. Jones, K. Friesen, G. Lin, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. Lukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **2009**, *28*, 1652-1665.

Complexes de nickel, palladium et platine

Des réactions entre des bis(phosphimino)méthanes silylés et des halogénures de nickel ont été décrites par l'équipe de R. A. Walton en 2003.[287] Le diiodure de nickel anhydre NiI_2 réagit avec le ligand neutre $[CH_2(PPh_2NSiMe_3)_2]$ (**III-3a**) pour former un complexe pseudo-tétraédrique neutre dans le lequel l'un des groupements triméthylsilyle a été remplacé par un hydrogène (**III-64**, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). La même réaction avec $NiCl_2$ onduit au composé attendu sans perte d'un groupement triméthylsilyle (**III-65**). Dans les deux cas, le ligand forme un métallacycle à six chaînons sans interaction entre le métal et le carbone méthylénique. Lorsque le précurseur n'est pas anhydre, comme $NiCl_2.6H_2O$, un mélange de produits est obtenu. L'un d'entre-eux a pu être caractérisé et montre que le ligand a subit une hydrolyse partielle pour devenir un ligand mixte iminophosphorane-phosphonium dans lequel tout triméthylsilyle a disparu (**III-66**).



III-64 **III-3a** **III-65** **III-66**

Schéma 79

[287] M. Ganesan, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 181-186.

Selon une approche similaire, les bis(phosphimino)méthanes non silylés [$CH_2(PPh_2NR)_2$] (R = aryl) ont été mis en présence de chlorure de nickel(II) pour former les complexes neutres dans lesquels le ligand est coordiné par les deux azotes (**III-67a-c**, **Erreur ! Source du renvoi ntrouvable.**). Les méthanures correspondants se coordinent également, sans surprise, par déplacement d'un chlorure.[215]

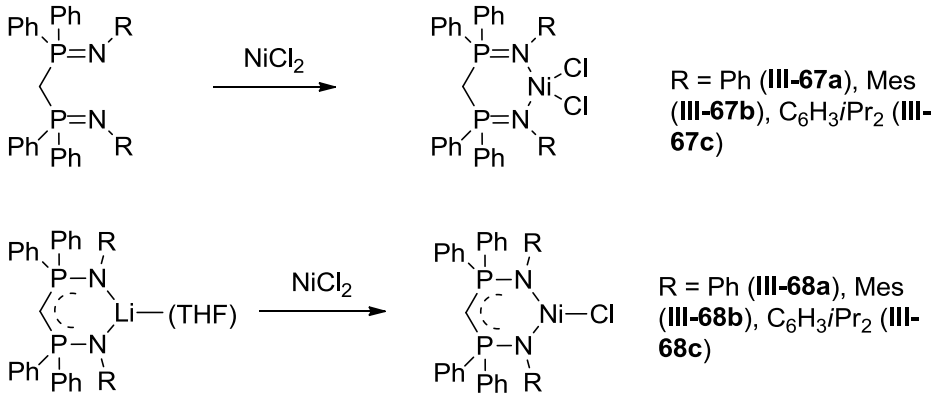


Schéma 80

La réactivité des bis(phosphimino)méthanes avec les sels de platine est différente de celle observée pour le nickel. La réaction de [$CH_2(PPh_2N$-*p*-$C_6H_4R)_2$] (R = Me, OMe) avec [$Pt_2X_4(PR'_3)_2$] conduit à la formation de complexes cationiques dans lesquels le ligand est coordiné par un azote et par le carbone méthylénique, l'un des hydrogènes portés par ce carbone ayant migré sur le second azote pour former un aminophosphonium (**III-69a-d**, Schéma 81).[212]

La réactivité de bis(phosphimino)méthanes substitués par un méthyle sur le pont méthano est également très différente. Les complexes obtenus sont neutres et le ligand n'est plus coordiné que par l'un des iminophosphorane en « trans » de la phosphine restant sur le métal (**III-70a-b**, Schéma 81).[213] Ces derniers sont convertis lentement, en présence de $NaBF_4$ ou d'un équivalent de précurseur de platine, en métallacycles cationiques à six chaînons (**III-71**).

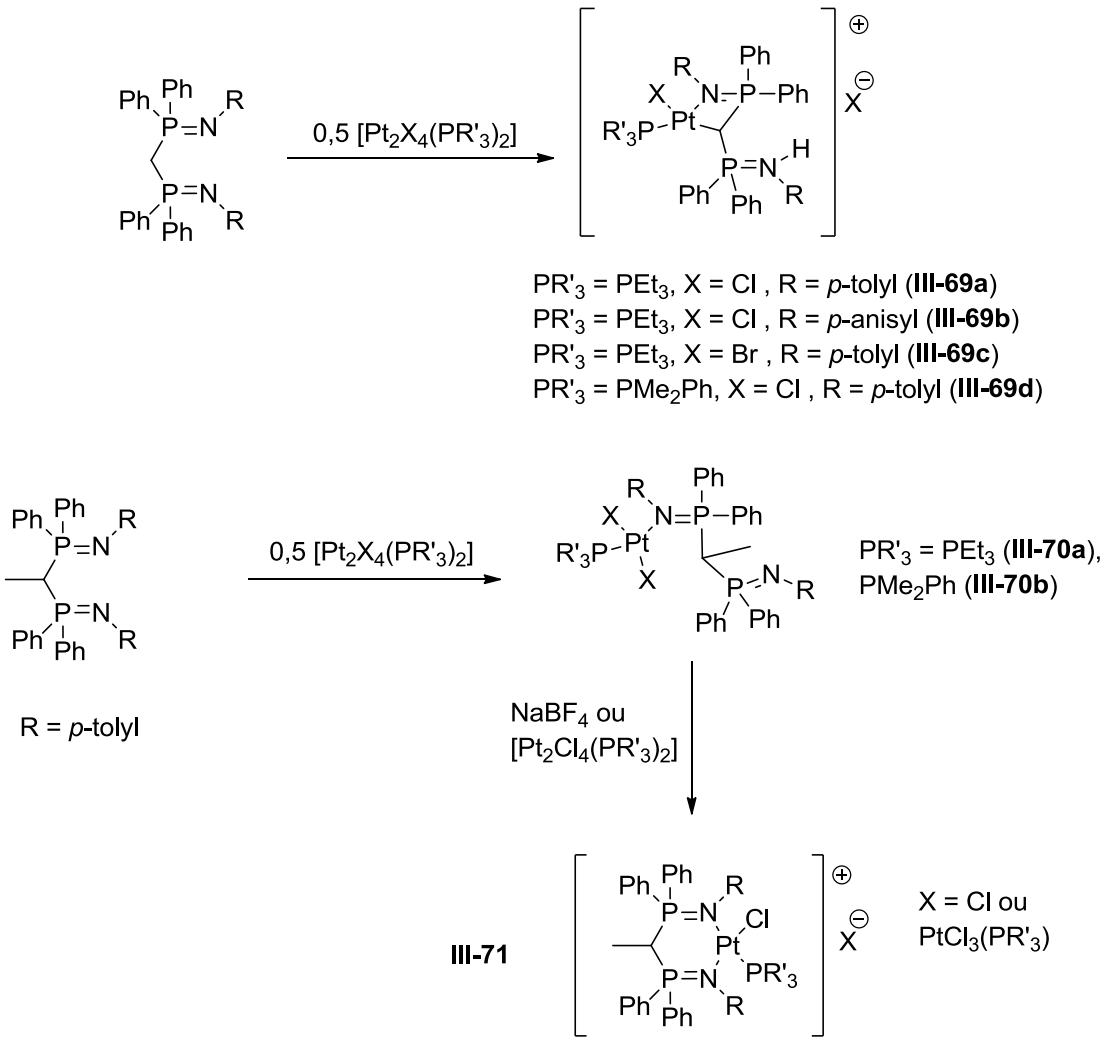


Schéma 81

Des complexes similaires ont été obtenus avec des précurseurs de palladium contenant des ligands labiles de type diènes ou nitriles (**III-72a-c** et **III-73**, Schéma 82). Le complexe **III-72a** se réarrange sous l'influence de la température pour conduire, *via* une orthométallation, à un nouveau complexe dans lequel le ligand forme un palladacycle à cinq chaînons (**III-74**).[214]

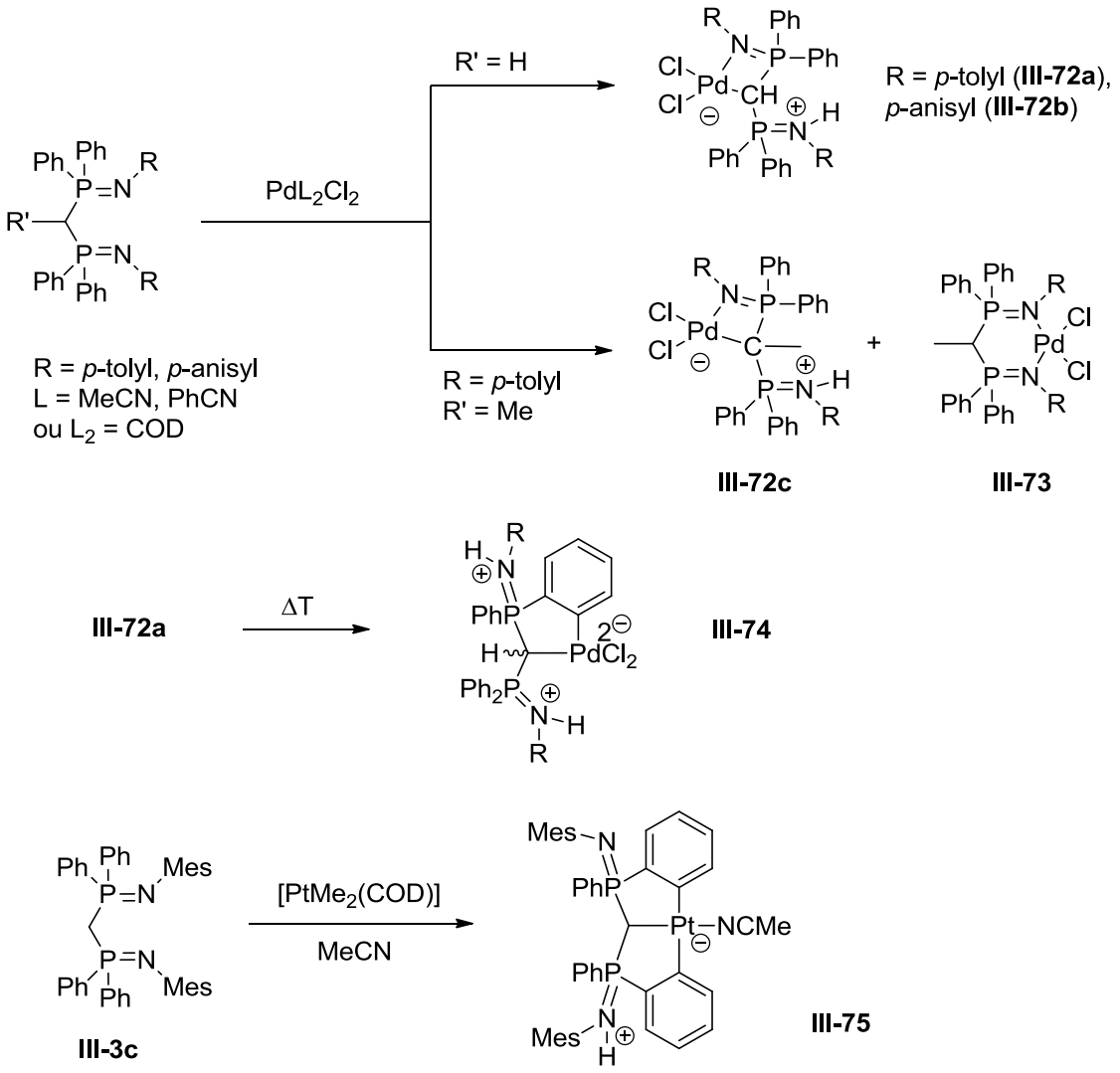


Schéma 82

De façon similaire, le bis(phosphimino)méthane [$CH_2(PPh_2NMes)_2$] réagit avec le [$PtMe_2$(COD)] pour former, *via* une double orthométallation, un nouveau complexe de platine dans lequel le ligand est lié par le pont méthanure et deux cycles aromatiques (**III-75**, Schéma 82).[288] D'autres exemples d'orthométallation ont été observés dans le chimie de coordination des bis(phosphimino)méthanes avec le platine et le palladium.[289]

[288] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1245-1250.
[289] M. W. Avis, K. Vrieze, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, N. Veldman, A. L. Spek, K. V. Katti, C. L. Barnes, *Organometallics* **1996**, *15*, 2376-2392.

Le dianion $[Li_2\{C(PPh_2NSiMe_3)_2\}]_2$ réagit avec deux équivalents du précurseur $[PtCl_2(COD)]$ dans l'éther diéthylique pour former le carbène de platine correspondant $[Pt\{C(PPh_2NSiMe_3)_2\}(COD)]$ (**III-76**, Schéma 83).[290] À l'état solide, le platine est dans un environnement pseudo plan-carré. Le ligand est coordiné par un des deux atomes d'azote et par le carbone carbénique, formant ainsi un métallacycle à quatre chaînons. À noter que la même réaction dans le benzène conduit à la formation d'un composé complètement différent comprenant deux ligands ainsi qu'un atome de lithium.

Le complexe carbénique **III-76** est relativement stable à l'air et reste inerte vis-à-vis des nucléophiles. Le métallacycle ne subit aucune attaque et plusieurs tentatives de déplacement du COD avec des phosphines, diphosphines ou encore de la pyridine sont restées infructueuses. Cependant ce complexe réagit avec des électrophiles forts comme MeOTf pour former un complexe cationique dans lequel l'iminophosphorane pendant a été méthylé (**III-77**, Schéma 83).

Le complexe **III-76** réagit avec le dioxyde de carbone pour former un complexe très similaire issu de l'insertion du CO_2 dans la liaison N-$SiMe_3$ de l'iminophosphorane pendant (**III-78**, Schéma 83).[290] Les auteurs indiquent que l'azote de l'iminophosphorane réalise en fait une attaque nucléophile sur le CO_2 puis le groupement triméthylsilyle migre de l'azote vers l'oxygène.

Lorsque le composé **III-76** est chauffé dans l'eau à reflux, une orthométallation se produit conduisant à un complexe **III-79** analogue à **III-74**. On peut également noter que le COD dans le complexe **III-79** peut être remplacé par une diphosphine, ce qui n'était pas possible avant ce réarrangement.

Le traitement d'une suspension de **III-76** dans le pentane ou l'hexane sous une pression d'une atmosphère de monoxyde de carbone à température ambiante conduit à la formation d'un tris-carbène de platine (**III-80**, Schéma 83). En effet, deux CO viennent s'insérer dans les liaisons N-$SiMe_3$ pour former deux carbènes et un troisième CO venant compléter la sphère de coordination du métal.[291]

[290] N. D. Jones, G. Lin, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2003**, *22*, 2832-2841.
[291] G. Lin, N. D. Jones, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4054-4057.

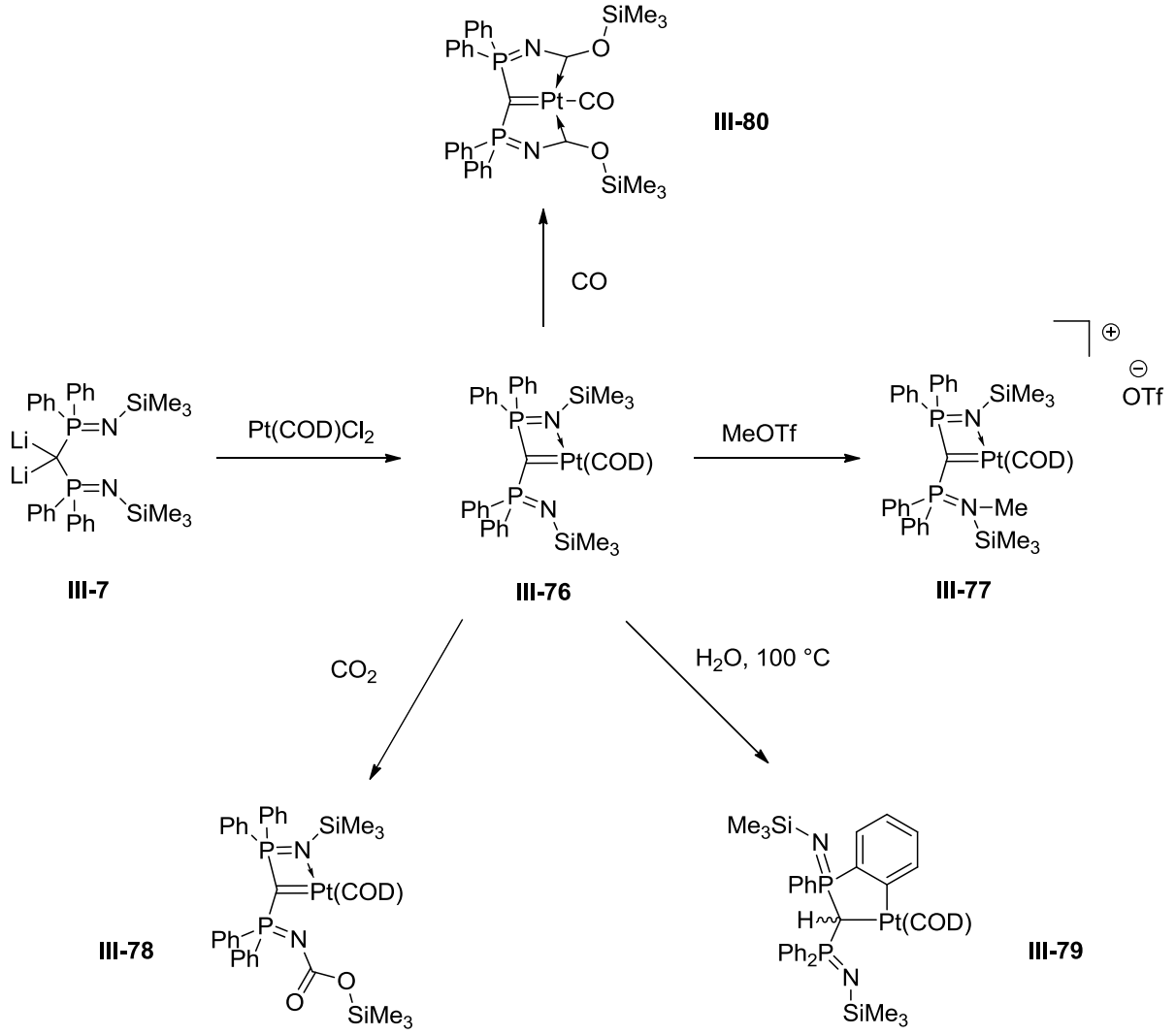


Schéma 83

Très récemment, l'équipe de R. G. Cavell a rapporté la synthèse de complexes homobimétalliques de palladium(II). Comme leurs homologues Rh-Pd (**III-63**) et Rh-Rh (**III-62**) cités ci-avant, ces complexes ont la particularité d'être spyrocycliques.[292]

[292] G. Ma, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2010**, *29*, 52-60.

Complexes de cuivre, argent et or

La chimie de coordination des bis(phosphimino)méthanes avec les métaux du groupe 11 a été explorée par le groupe de P. W. Roesky. La transmétallation du méthanure de potassium [K{CH(PPh_2NSiMe_3)$_2$}] avec le précurseur de cuivre [CuI(PPh_3)$_2$] permet de former le complexe attendu [{CH(PPh_2NSiMe_3)$_2$}CuPPh_3] (**III-81**, Schéma 84). À l'état solide, le ligand forme un métallacycle à six chainons de conformation « bateau », due à la géométrie tétraédrique favorite du cuivre(I). En remplaçant le précurseur de cuivre par un précurseur d'or [Ph_3PAuCl], un complexe dinucléaire d'or (**III-82**) est obtenu au lieu du complexe mononucléaire attendu.[293]

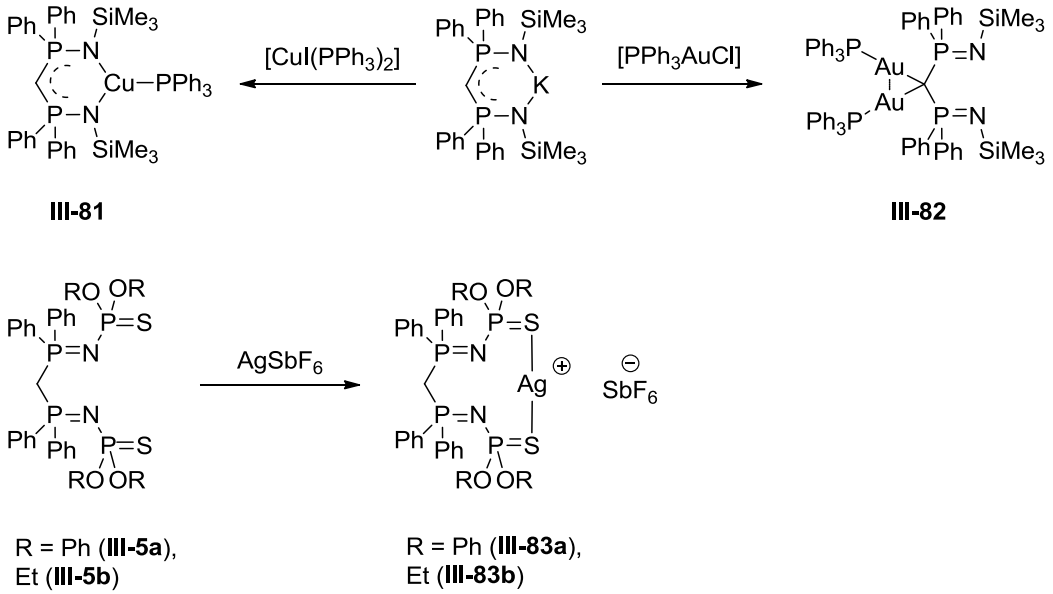


Schéma 84

Le groupe de J. Gimeno a rapporté la synthèse de complexes monomériques et polymériques d'argent comprenant des ligands bisiminophosphoranes.[294] Dans le cas des bis(phosphimino)méthanes, un complexe monomérique est favorisé (**III-83a,b**, Schéma 84). Si le pont méthano est remplacé par une chaîne alkyle plus grande, un polymère organométallique d'argent est obtenu. Enfin, plus récemment, le groupe R. G. Cavell rapporte la synthèse de clusters de cuivre comprenant deux bis(phosphimino)méthanediures et six atomes de cuivre.[295]

[293] T. K. Panda, P. W. Roesky, P. Larsen, S. Zhang, C. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7503-7508.
[294] V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2007**, 2760-2769.
[295] G. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2010**, *29*, 4251-4264.

Résultats et discussion

Le groupe de P. Le Floch a récemment décrit un protocole expérimental, dérivé de la réaction de Kirsanov, qui permet d'accéder à une large gamme de bisaminophosphoniums. Ces derniers peuvent être ensuite facilement convertis en bisiminophosphoranes par double déprotonation.[218] Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Audrey Auffrant du Laboratoire « Hétéroéléments et Coordination » de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau, et au vu de la chimie de coordination très riche de ces ligands bien que relativement peu développée dans le cas du titane, comme nous l'avons indiqué dans la partie bibliographique de ce chapitre, nous avons envisagé d'étudier la coordination de ces bisaminophosphoniums et de leurs dérivés vis-à-vis de ce métal.

I. Synthèse des bisaminophosphoniums

La synthèse des bisaminophosphoniums consiste tout d'abord en la bromation de la DPPM (diphénylphosphinométhane) pour former un bisphosphonium (Schéma 85). Cette réaction peut être suivie par RMN du phosphore avec l'apparition d'un signal à δ = 48 ppm. Ce bisphosphonium réagit avec deux équivalents d'une alkyl- ou arylamine pour former le bisaminophosphonium correspondant. La tributylamine est utilisée ici pour piéger l'acide bromhydrique, sous-produit de la réaction. D'autres amines peuvent être utilisées dans ce but, comme le DABCO ou la triéthylamine. Cependant, contrairement au bisaminophosphonium, le bromure de tributylammonium présente l'avantage d'être soluble dans THF. Le produit pur est donc isolé sous la forme d'une poudre blanche par simple filtration après mise en suspension du résidu dans le THF.

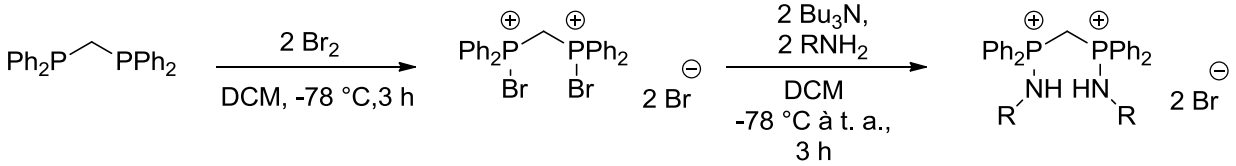


Schéma 85

En utilisant cette méthode, nous avons synthétisé une série de bisaminophosphoniums en faisant varier le groupement R sur l'azote. Ainsi, on retrouve les bromures de bisaminophosphoniums dérivés de l'*iso*-propylamine (**1a**, Figure 64), de la *tert*-butylamine (**2a**) et de l'aniline (**3a**). Ces trois composés ont été synthétisés en deux étapes avec de bons rendements (62 à 69%). Ainsi, avec deux groupements donneurs sur l'azote, dont un encombrant, et un groupement attracteur, nous serons en mesure de voir s'il existe un effet de ces groupements en chimie de coordination du titane.

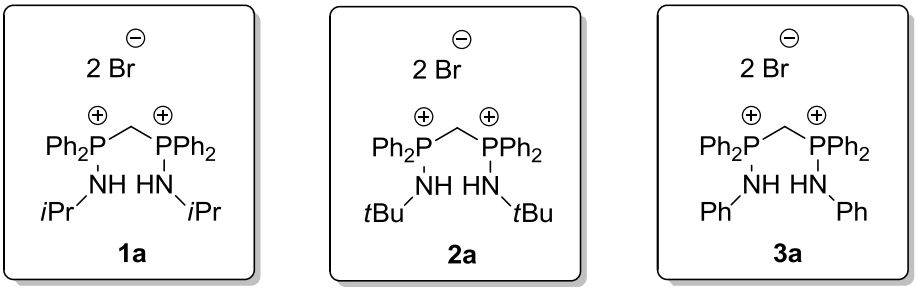


Figure 64 : Bromures de bisaminophosphoniums synthétisés

Il est possible d'échanger le contre-anion du bisaminophosphonium en utilisant $NaBF_4$, $NaBPh_4$, ou KPF_6 dans le dichlorométhane à température ambiante (Schéma 86). Le bromure de sodium, ou de potassium, est alors éliminé par simple filtration sur Celite.

Schéma 86

Par cette métathèse d'anions, trois nouveaux composés ont donc été obtenus avec des rendements de 91 à 100% (**4a**, **5a** et **6a**, Figure 65). Nous avons ainsi pu disposer des bisaminophosphoniums portant des contre-anions non coordinants afin d'éviter d'éventuels échanges d'halogénures sur le titane. D'autres contre-anions, non présentés ici, sont également

envisageables. Par exemple, pour obtenir un sel de chlorure, il suffit de laver une solution du bisaminophosphonium dans du dichlorométhane par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

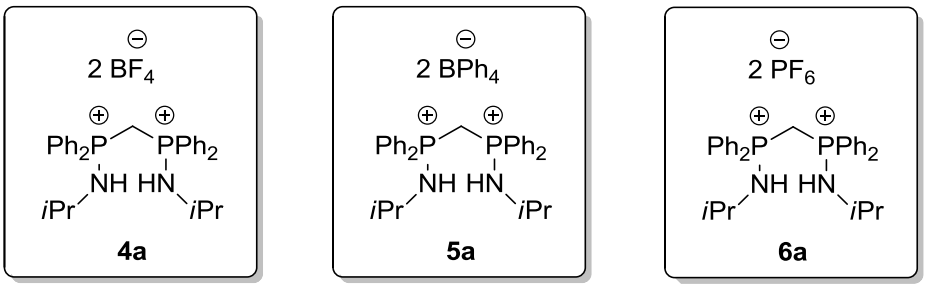


Figure 65 : Bisaminophosphoniums synthétisés avec divers contre-anions

La voie de synthèse a également été appliquée à la DPPE (diphénylphosphinoéthane) pour former un bisaminophosphonium comportant un espaceur plus long entre les phosphines (**7a**, Schéma 87). Dans le but de disposer d'un espaceur rigide, la réaction a été appliquée à la DPPBE (diphénylphosphinobenzène) mais le produit n'a pu être obtenu, probablement du fait de l'encombrement stérique lors de l'étape de bromation. Nous n'avons pas non plus réussi à obtenir de bisaminophosphonium au départ du DPPM diméthylé (DPP*i*P). En effet, dans ce cas, nous avons observé une rupture du pont méthano lors de la bromation de la diphosphine (Schéma 87).

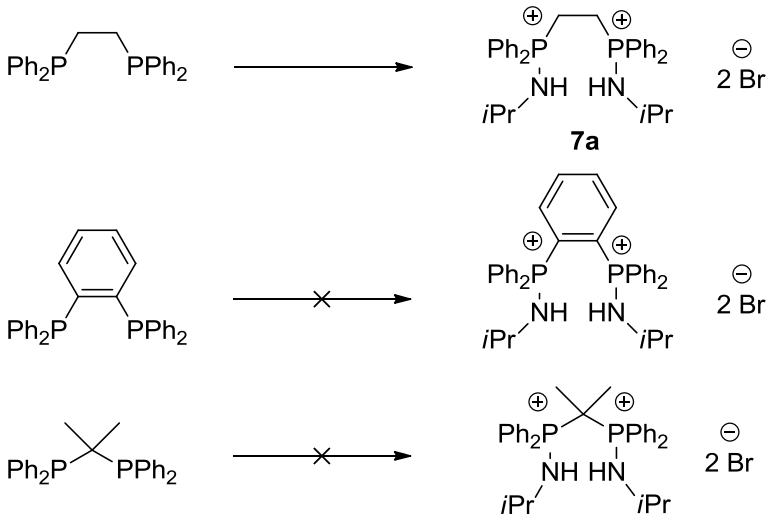


Schéma 87

II. Étapes de déprotonation des bisaminophosphoniums issus de la DPPM

Les bisaminophosphoniums possèdent quatre hydrogènes susceptibles d'être arrachés par une base plus ou moins forte. L'hydrogène le plus acide d'un bisaminophosphonium dérivé de la DPPM est porté par le carbone méthylénique. Son pKa est suffisamment faible pour qu'une amine tertiaire comme la triéthylamine puisse le déprotoner. Pour les autres hydrogènes, il est nécessaire d'utiliser une base plus forte comme MeLi, *n*-BuLi, KH ou encore KHMDS. Dans la suite de la discussion, nous utiliserons les termes dication (**a**, Schéma 88), monocation (**b**), iminophosphorane (**c**), monoanion (**d**) et dianion (**e**) suivant l'état de déprotonation du ligand. La forme dicationique est de loin la forme la plus stable, les bisaminophosphoniums étant stables à l'air et dans l'eau sans décomposition.

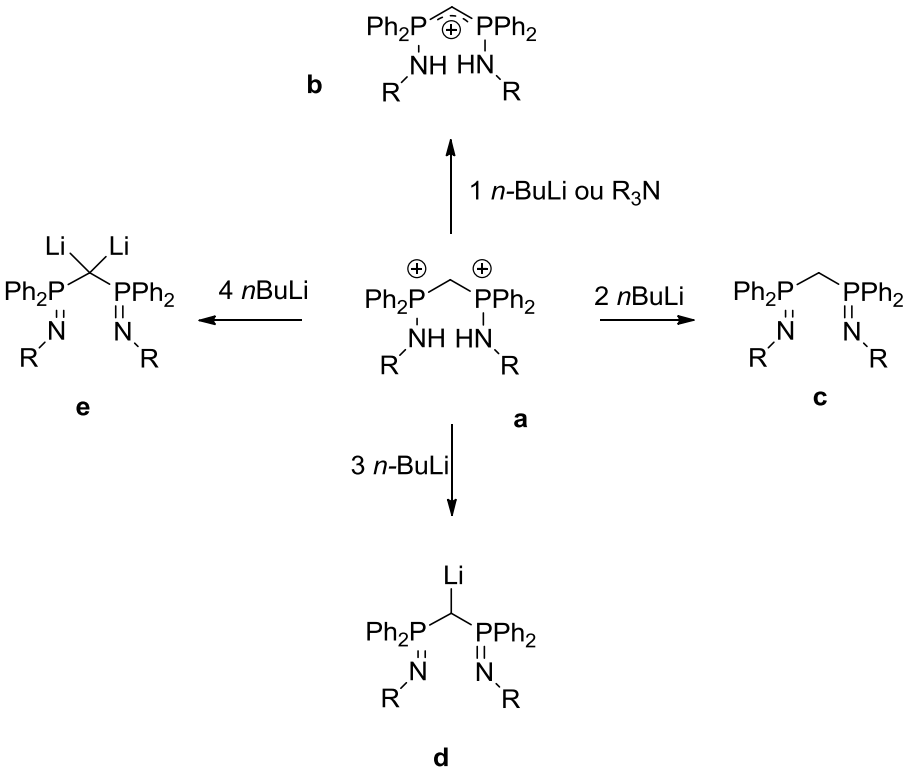
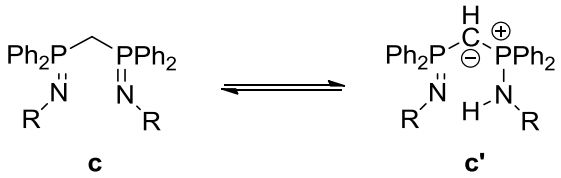


Schéma 88

La forme neutre **c** est particulière dans le sens où il est possible de l'écrire de deux façons différentes traduisant un équilibre tautomérique qui peut être déplacé vers l'une ou l'autre des formes suivant la nature du substituant de l'azote. On parle ici d'échange prototropique-1,3 entre

un proton du pont méthano et le proton de l'un des azotes (Schéma 89). Lorsque l'azote porte un groupement attracteur, comme un substituant aromatique, la forme **c** est favorisée. À l'inverse, on retrouve la forme tautomère **c'** dans le cas de groupements aliphatiques donneurs, comme les chaînes alkyle.



c **c'**

Schéma 89

Le solvant a également une grande importance sur cet équilibre. Le produit **1a** (Schéma 86) a été déprotoné par deux équivalents de *n*-BuLi dans le THF à –78 °C pour former l'iminophosphorane neutre [CH_2(PPh_2N*i*Pr)] (**1c**). Après 3 h de réaction et évaporation du solvant, le produit brut a été analysé par RMN dans le CD_2Cl_2 puis dans le THF-d^8. La RMN ^{31}P de **1c** dans CD_2Cl_2 montre un pic à δ = 17,2 ppm, caractéristique d'un phosphore pentavalent (Figure 66). Dans le THF-d^8, nous avons toutefois observé un pic plus déblindé à δ = 23,9 ppm, dans la zone des phosphoniums, ce qui suggère plutôt la présence de la forme **1c'**. Il faut souligner ici que dans les deux cas, le deuxième pic observé vers δ = 28 ppm correspond à une impureté, laquelle apparaît plus présente dans le THF-d^8 du fait de la faible solubilité du composé **1c'** dans ce solvant.

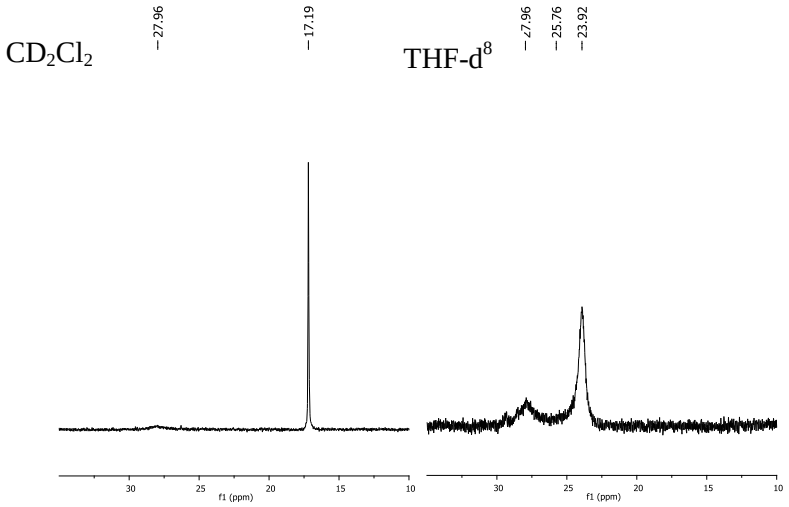


Figure 66 : Spectres RMN $^{31}P\{^1H\}$ de 1c dans le CD_2Cl_2 et dans le THF-d^8

L'existence de l'une ou l'autre de ces espèces en fonction du solvant a également pu être observée en RMN du proton. En effet, nous avons observé dans le dichlorométhane un triplet à δ = 3,43 ppm, intégrant pour deux protons et caractéristique du pont méthylène de la forme **c** (Figure 67). Dans le THF-d^8, ce signal disparaît pour laisser place à un pic large à δ = 6,99 ppm, intégrant pour un proton, et que nous avons attribué au proton NH de la forme **1c'**. Il semble donc bien qu'un solvant polaire comme le THF favoriserait la forme **c'** en stabilisant le phosphonium, même si le signal correspondant au proton restant sur le pont méthano, attendu vers 1 ppm, n'a quant à lui pu été observé.

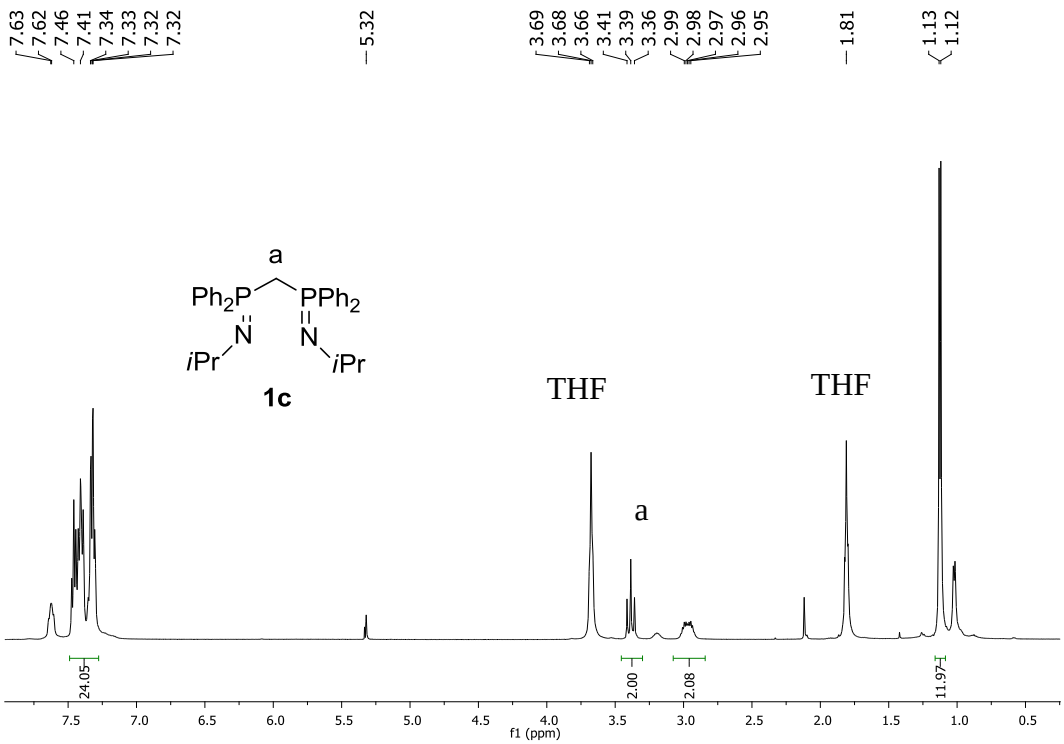


Figure 67 : Spectre RMN ^{1}H de 1c dans CD_2Cl_2

Le monoanion **1d** peut être obtenu rapidement à partir de **1a** en utilisant trois équivalents de *n*-BuLi dans le THF ou l'éther diéthylique en 3 h. À l'inverse, la formation du dianion **1e** nécessite 3 jours de réaction dans l'éther diéthylique et n'est pas totale dans le THF, montrant à nouveau ici l'importance du solvant.

III. Chimie de coordination des bisaminophosphoniums avec le titane

Le fragment P=N des iminophosphoranes peut s'écrire sous la forme zwitterionique P^+-N^- plus proche de la réalité lorsqu'ils sont complexés à un métal. Ce sont donc potentiellement des ligands σ,π donneurs. Par soucis de clarté, dans la suite de ce chapitre les iminophosphoranes seront représentés par la forme P=N.

Ligand sous sa forme neutre

Le groupe de Mountford a montré qu'il était possible de substituer les deux pyridines du complexe $[(Py)_2Cl_2Ti(=N\textit{t}Bu)]$ **8** par des diimines.[296] Compte tenu de ces résultats, nous avons étudié dans un premier temps la réactivité du bisiminophosphorane **1c** vis-à-vis de ce précurseur. Le complexe **8** n'étant pas commercial, nous l'avons tout d'abord synthétisé à partir de $TiCl_4$ selon le protocole décrit par P. Mountford (Schéma 90).

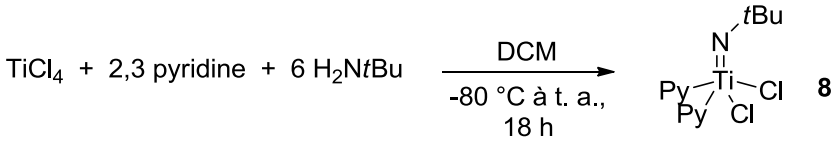


Schéma 90

Le bisiminophosphorane **1c** a été généré par action de deux équivalents de *n*-BuLi sur le bisaminophosphonium **1a** dans le THF. Le ligand **1c** a ensuite été isolé et mis à réagir avec le précurseur **8** dans le dichlorométhane (Schéma 91).

[296] A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W.-S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1549-1558.

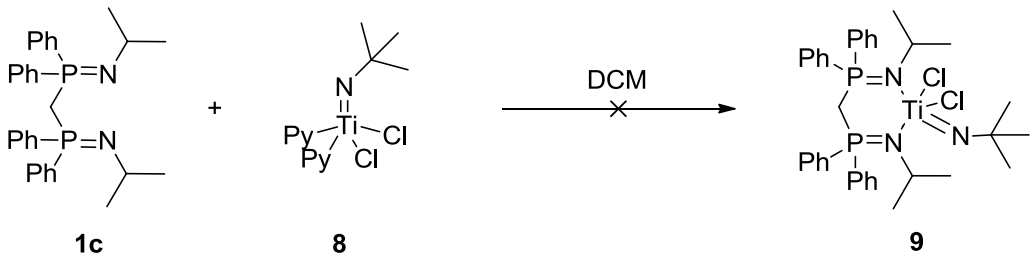


Schéma 91

Les spectres RMN du solide jaune obtenu après évaporation du milieu réactionnel sont assez complexes. En RMN ^{31}P, on observe un pic à δ = 30,4 ppm qui correspond au monocation **1b** du ligand, issu d'une monoprotonation de celui-ci, et un nouveau pic à δ = 26,4 ppm. L'analyse RMN ^{1}H correspond à un mélange de trois produits : le monocation **1b** du ligand, le précurseur de titane **8** qui n'a pas totalement réagit et un nouveau composé. De plus, pour les signaux correspondant à ce nouveau composé, on observe une désymétrisation au niveau des protons aromatiques ainsi qu'au niveau du doublet correspondant aux deux *iso*-propyles. Enfin, nous n'observons pas le signal triplet intégrant pour deux hydrogènes entre 3 et 7 ppm caractéristique du pont méthano, ce qui permet d'exclure la formation du complexe **9**. Compte tenu de ces données, nous pouvons émettre l'hypothèse que le ligand neutre **1c**, en présence du précurseur **8**, se dismute en monocation **1b** et en monoanion **1d**. Le monocation **1b** est relargué alors que le monoanion **1d** se coordine au titane pour former un nouveau complexe dans lequel le ligand est tridentate (**10**, Schéma 92). Cette hypothèse sera vérifiée par la suite en faisant réagir le monoanion **1d** sur le précurseur **8** (*vide infra*).

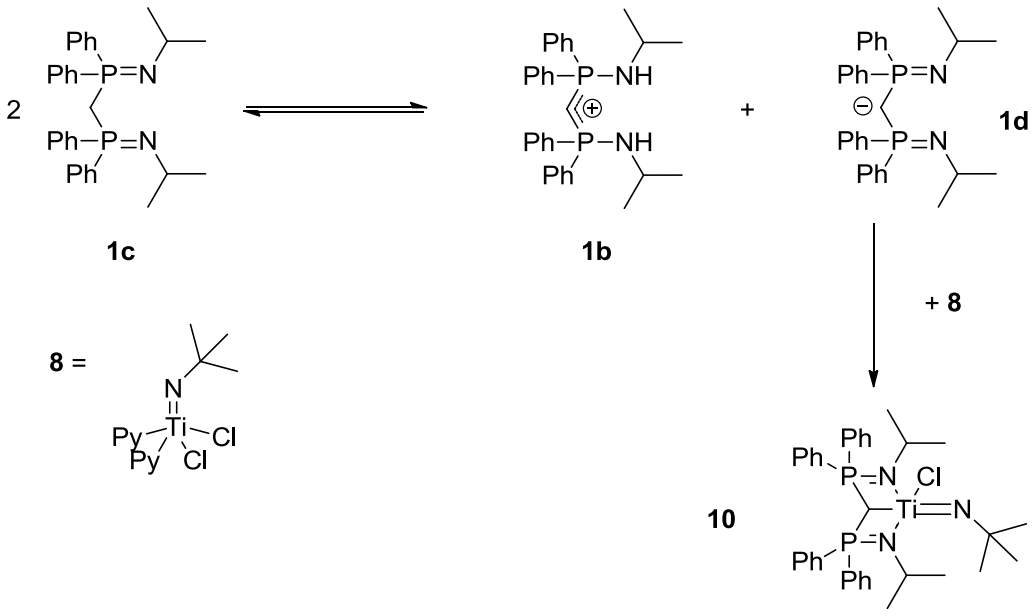


Schéma 92

Le composé **3c**, forme neutre du composé **3a** portant des phényles sur les azotes, a été utilisé dans les mêmes conditions mais seul le monocation a alors été isolé. Aucune trace de complexe de titane portant un groupement imido n'a été observé.

La réaction de complexation du ligand **1c** a également été réalisée avec du $TiCl_4$ dans les mêmes conditions. L'adduit attendu **11** n'a cependant pas été formé et un mélange contenant notamment le ligand sous sa forme dicationique a été obtenu à la place (Schéma 93).

Schéma 93

Ligand sous sa forme dicationique

La démarche consistant à produire le bisiminophosphorane puis à le coordiner au titane s'étant révélée infructueuse, une approche par protonolyse de liaisons Ti-X à partir des aminophosphonium et d'un précurseur de titane approprié a alors été envisagée. Le bisaminophosphonium **4a** (contre-anion BF_4^-) a ainsi été mis en présence de $TiCl_2(NMe_2)_2$ dans le toluène (Schéma 94). Une poudre verte, très sensible à l'air, a pu être isolée. L'analyse de cette poudre par RMN ^{31}P présente un pic à δ = 30,8 ppm situé dans la zone des monocations. Le spectre RMN ^1H montre la présence de plusieurs produits ainsi que l'absence du signal triplet caractéristique du pont méthano.

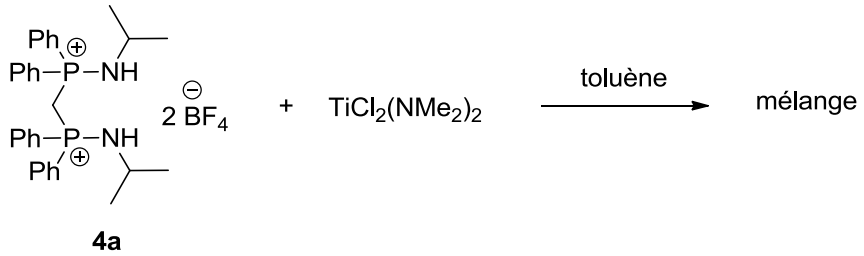
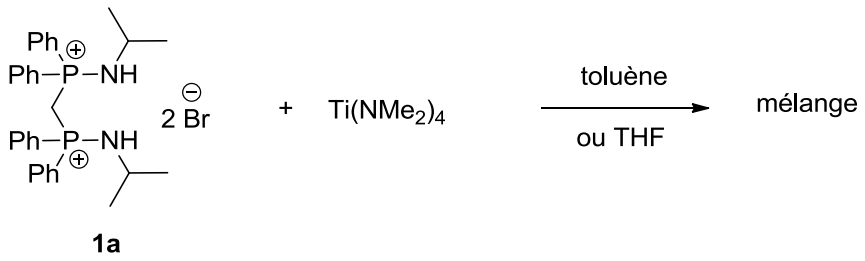


Schéma 94

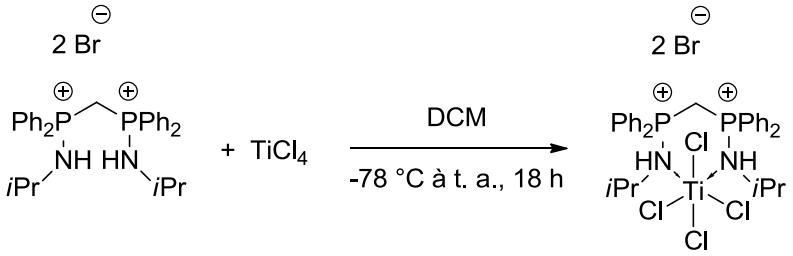
La réaction a été reproduite à partir du composé **1a** (contre-anion Br^-) et de $Ti(NMe_2)_4$. Que ce soit dans le toluène ou dans le THF, la réaction conduit à un mélange de trois produits phosphorés dont le monocation correspondant **1b**. Le spectre RMN ^1H du produit brut montre une dissymétrie des signaux aromatiques ainsi que des groupements *iso*-propyles. Le signal triplet du pont méthano a également disparu. Toutefois, toutes les tentatives de purification ont conduit à une décomposition partielle des adduits organométalliques s'accompagnant de la formation de l'espèce monocationique du ligand.



1a

Schéma 95

Le mélange d'une solution incolore du même ligand dicationique **1a** dans le dichlorométhane et d'une solution de $TiCl_4$ dans le dichlorométhane entraine instantanément l'apparition d'une coloration rouge du milieu réactionnel. Après évaporation du solvant, le résidu est lavé avec du THF pour obtenir une poudre rouge avec un rendement de 65% (**12**, Schéma 96). Ce produit a ensuite été analysé par RMN du phosphore et du proton. En RMN ^{31}P, un seul pic est présent sur le spectre à δ = 33,5 ppm dans le CD_2Cl_2. Le spectre RMN ^{1}H est similaire à celui du ligand libre.



1a **12**, rdt = 65%

Schéma 96

La très grande similitude entre les spectres RMN du bisaminophosphonium libre et du bisaminophosphonium coordiné pouvait amener des doutes quant à la formation d'un adduit avec le titane. Nous avons alors préparé une solution de **1a** dans le dichlorométhane et une solution de $TiCl_4$ dans le toluène. La solution de dichlorométhane a été ensuite additionnée lentement à la solution toluénique. Dès les premières gouttes, une solide rouge flocule dans le toluène et précipite rapidement. L'analyse RMN de ce précipité est identique au composé obtenu précédemment dans le dichlorométhane seul et l'analyse élémentaire confirme la formation de l'adduit **12**. L'analyse en masse haute résolution ne montre toutefois que le fragment

bisaminophosphonium seul et n'apporte pas d'information complémentaire. Malgré tous nos efforts, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des cristaux du composé **12**. Cependant, il semble que nous ayons effectivement formé un complexe bisaminophosphonium dicationique de titane(IV) dont il n'existe pas, à notre connaissance, d'analogue dans la bibliographie. La formation de ce composé **12** est surprenante. On pouvait en effet s'attendre plutôt à une protonolyse de deux liaisons Ti-Cl par les deux amines secondaires pour conduire au complexe chélate bisamidophosphonium de titane avec départ d'halogénure d'acide.

Par la suite, nous avons synthétisé une série de complexes similaires à partir des bisaminophosphoniums **2a**-**6a**. L'encombrement stérique des groupes tertiobutyles portés par les deux azotes n'empêche pas la coordination (complexe **13**, Figure 68). Un complexe *N*,*N*-diaryl(bisaminophosphonium)titane a également pu être obtenu (**14**, Figure 68). Lorsque le contre-anion est remplacé par un tétrafluoroborate, tétraphénylborate ou un hexafluorophosphate, les complexes respectifs sont également formés avec des rendements de 76 à 96% (**15**, **16** et **17**, Figure 68).

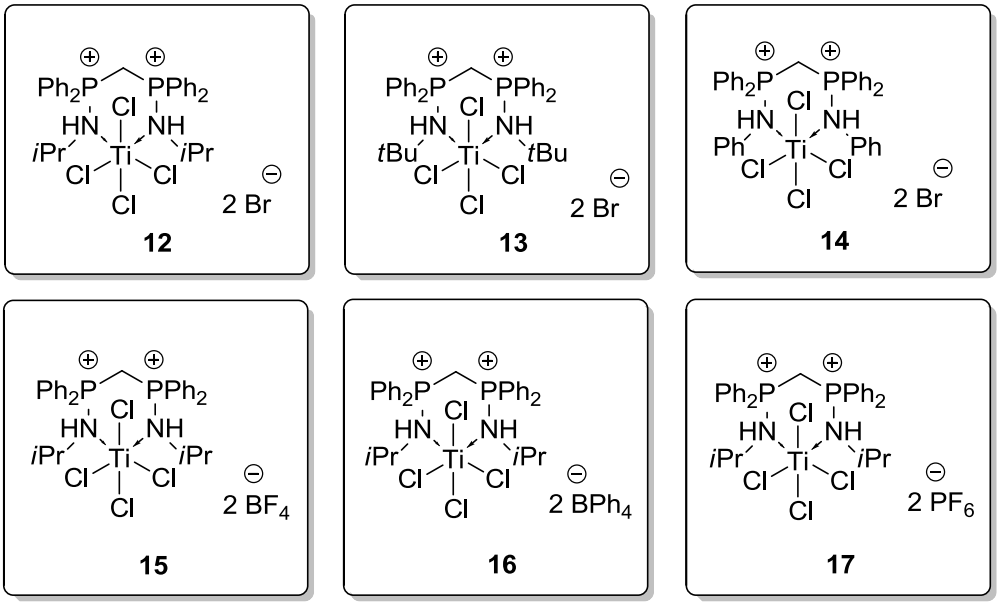


Figure 68 : Complexes dicationiques de titane(IV)

Tous ces complexes ont été caractérisés par RMN ^{1}H et ^{31}P. L'analyse élémentaire du composé **13** correspond aux valeurs calculées. En revanche, les composés **14**-**17** n'ont pas pu être obtenus avec un degré de pureté suffisant. En effet, l'interaction ligand-métal est faible, le complexe se décompose rapidement, en présence des traces d'eau de l'atmosphère, pour relarguer le ligand dicationique et TiO_2.

Nous avons ensuite envisagé de déprotoner le ligand bisaminophosphonium après formation des complexes. Pour cela, le complexe **12** a été mis en présence de bases telles que NEt_3, KHMDS et *n*-BuLi : Dans tous les cas, nous avons observé la décomposition du complexe.

Ligand sous sa forme monoanionique

Les ligands « nacnac » ont été largement utilisés en chimie du titane. Ce sont de très bons ligands de type XL, facilement accessibles à partir des dicétones. Nous pouvons notamment citer les travaux de H. W. Roesky[297] et D. J. Mindiola[298,299.300] qui ont décrit la synthèse de complexes de titane comprenant ce type de ligands (**III-84**, **III-85**, Figure 69).

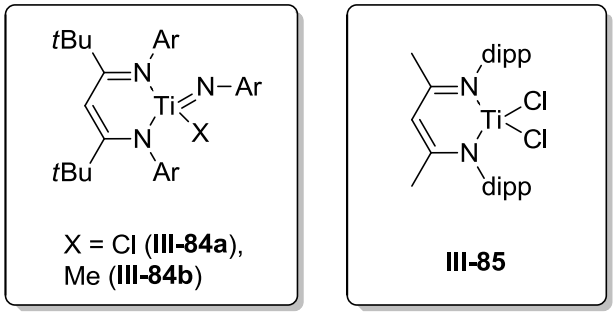


Figure 69 : Complexes « nacnac » de titane

[297] G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, J. Magull, T. Labahn, D. Vidovic, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, N. S. Hosmane, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2669-2681.
[298] F. Basuli, R. L. Clark, B. C. Bailey, D. Brown, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2005**, 2250-2252.
[299] F. Basuli, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 246-254.
[300] D. Adhikari, F. Basuli, J. H. Orlando, X. Gao, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2009**, *28*, 4115-4125.

Les bis(phosphimino)méthanures ont une structure très proches des biskétiminates (« nacnac ») et devraient *a priori* être de bons ligands en chimie du titane (Schéma 97). Pourtant, bien que de nombreux complexes organométalliques à ligand bis(phosphimino)méthanures aient été déjà décrits dans la bibliographie, aucun complexe de titane avec ce type de ligand n'a été rapporté. C'est pourquoi nous avons également étudié la chimie de coordination de nos ligands sous leur forme bis(phosphimino)méthanures vis-à-vis de complexes du titane.

Schéma 97

Dans un premier temps, nous avons étudié la réaction entre l'anion **1d** et $TiCl_4$ dans le THF à -78 °C. Dans le mélange de produits obtenu, une espèce majoritaire se dégage en RMN sans que nous puissions identifier clairement ce composé très sensible.

Nous avons ensuite envisagé de faire réagir le monoanion **1d** avec le précurseur titane-imido **8**. En effet, nous avons vu ci-avant que lors de la synthèse du complexe (bisiminophosphorane)Ti(N*t*Bu)Cl_2 **9** à partir du ligand neutre **1c** et du précurseur **8**, nous avions formé une autre espèce (**10**, Schéma 92) dans laquelle le ligand serait coordiné par les deux azotes et le carbone du pont méthano. Une telle structure devrait donc pouvoir être obtenue par action du ligand déprotonné **1d** et du même précurseur **8**. Afin de valider cette hypothèse, le bis(phosphimino)méthanure **1d**, généré *in situ* à partir du bisaminophosphonium **1a** et de trois équivalents de *n*-BuLi, a été mis en réaction avec le complexe **8** pour former un nouveau complexe de titane (Schéma 98). Ce complexe, très sensible à l'air, se présente sous la forme d'une poudre beige soluble dans le THF, le dichlorométhane et le toluène, et a été identifié comme étant le composé **10**. En effet, ce complexe présente en RMN ^{31}P un singulet à δ = 26,4 ppm, impliquant que les deux phosphores sont magnétiquement équivalents. En RMN ^{1}H, nous observons un dédoublement des signaux du ligand : les groupements isopropyle sont désormais diastéréotopes et résonnent sous la forme de deux doublets à δ = 0,92 et 1,77 ppm. Les groupements phényle sont également anisochrones et donnent un signal qui

s'étend de 7 à 8 ppm. Il faut souligner que les déplacements chimiques en RMN ^{31}P et ^{1}H du composé **10** obtenu par cette méthode coïncident parfaitement avec ceux observés lors la synthèse du complexe **9**, ce qui conforte l'hypothèse émise d'une dismutation du ligand neutre avant ou après coordination au titane lors de la formation de ce dernier. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas obtenu de cristaux de **10** pour confirmer la structure du complexe à l'état solide.

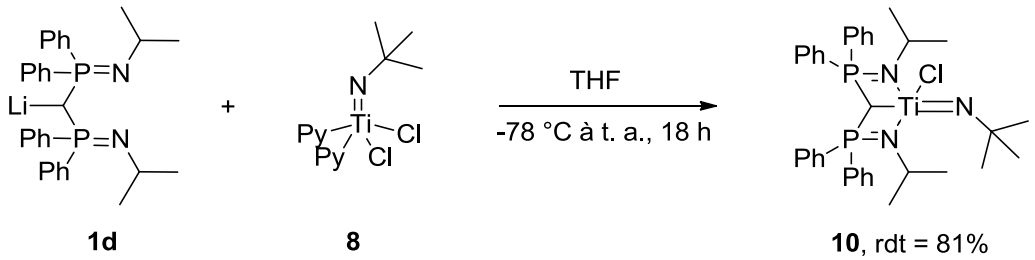


Schéma 98

Par la suite, nous avons étendu cette méthodologie aux bisaminophosphoniums **2a** et **3a**. Dans les deux cas, nous avons obtenu le complexe attendu (Figure 70). Les déplacements chimiques en RMN ^{31}P pour les complexes **18** et **19** sont du même ordre que celui observé pour le complexe **10** (δ = 22,6 et 21,7 ppm, respectivement). Les deux groupements tertiobutyle du complexe **18** correspondent à un seul signal singulet intégrant pour 18 hydrogènes alors que les phényles sont différenciés.

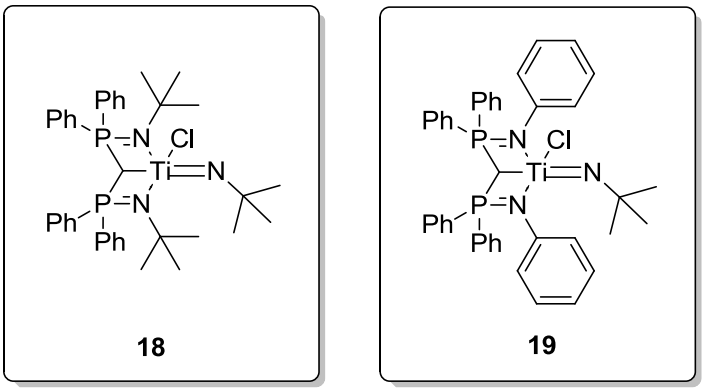


Figure 70 : Complexes bis(phosphimino)méthanure de titane

Une solution saturée du complexe **19** maintenue à -18 °C pendant une semaine a donné lieu à la formation de cristaux. Une analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal a été réalisée. Même si la structure n'est pas complètement résolue en raison de la mauvaise qualité des cristaux, nous avons obtenu une vue ORTEP révélant la géométrie et la nature du composé (Figure 71). Malheureusement, la structure ne correspond pas au composé **19** attendu mais à un produit **20** résultant de la dégradation de ce dernier. Il s'agit en fait d'un composé dimérique de Ti(IV) ponté par deux oxygènes. Chaque atome de titane est complexé au ligand bis(phosphimino)méthanure dans une coordination η^1-κ^2(N,N)- et à un bromure provenant du bisaminophosphonium de départ. En effet, lors de la formation du bis(phosphimino)méthanure de lithium, le bromure de lithium formé n'est pas éliminé du milieu. Il est donc probable qu'il y ait un échange d'halogénures avec les chlorures du titane. La coordination tridentate du ligand conduit à la formation de deux métallacycles à quatre chaînons accolés qui forment un « livre ouvert » déformé. L'angle d'ouverture, formé par les plans moyens N1P1C1Ti et N2P2C1Ti, est de 108,7(2)°. Chaque titane est au degré d'oxydation +4 et adopte une géométrie octaédrique déformée. Il semblerait donc que le complexe **19** soit particulièrement instable et réagisse vis-à-vis de traces d'eau pour conduire à une espèce μ-dioxo. On peut noter que des complexes de nickel du même type résultant de l'activation de l'oxygène ont été récemment décrits par le groupe de M. Driess.[301] Il existe également de récents exemples de complexes de titane μ-dioxo tous synthétisés à partir de Ti(O*i*Pr)$_4$ mais aucun avec ce type de ligands.[302,303,304,305]

[301] S. Yao, M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **2011**, doi: 10.1021/ar200156r.
[302] Z. Zhang, Z. Wang, R. Zhang, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6746-6750.
[303] C. Lv, D. Xu, S. Wang, C.-X. Miao, C. Xia, W. Sun, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1242-1245.
[304] S. Cadra, E. Velasquez, L. Moreau, M. Giorgi, A. Balland-Longeau, J. Thibonnet, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3982-3986.
[305] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 4693-4698.

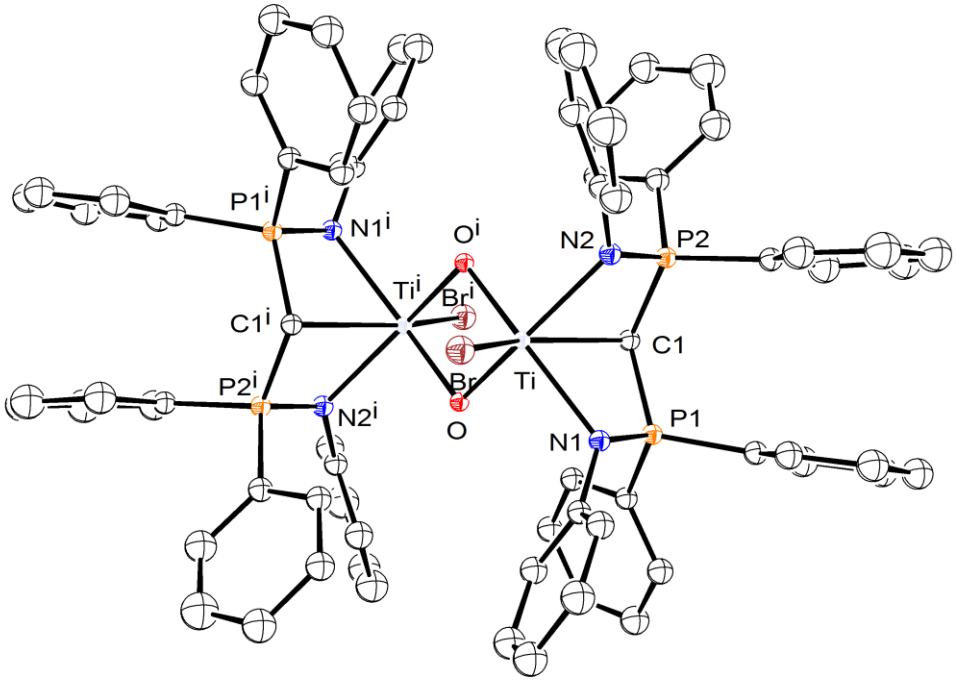


Figure 71 : Vue ORTEP du composé 20. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%

Le mode de coordination rencontré dans le complexe **20**, et donc probablement dans les complexes **10**, **18** et **19**, montre que contrairement aux ligands « nacnac », les bis(phosphimino)méthanures sont des ligands tridentates coordinés par les deux iminophosphoranes et le carbone du pont méthano. Ce sont donc des ligands XL_2 isoélectroniques des ligands cyclopentadiényles.

Ligand à partir de la DPPE

Afin de déterminer si la taille de l'espaceur entre les deux atomes de phosphore au sein des ligands bisaminophosphonium et de leurs dérivés avait une influence sur la réactivité et la stabilité des complexes, nous avons synthétisé le bisaminophosphonium au départ de la DPPE (**7a**). Ce choix n'est pas anodin puisqu'il existe dans la littérature un exemple de

bisiminophosphorane dérivé de la DPPE qui réagit avec $TiCl_4$ à froid pour former un complexe dans lequel le ligand a été déprotoné (**III-86**, Figure 72).[306]

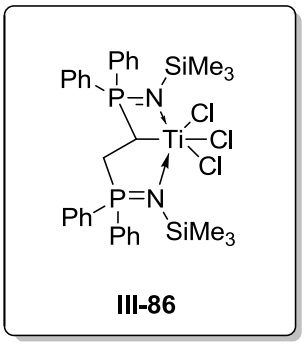
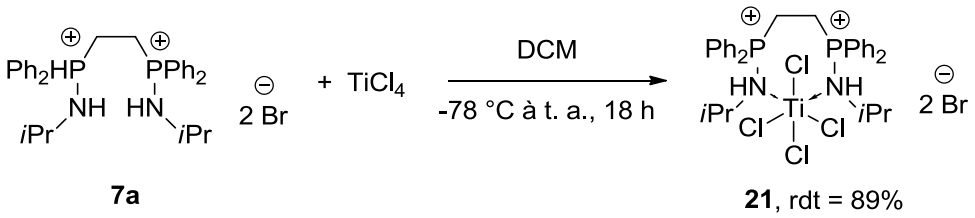


Figure 72 : Complexe de M. Bochmann

Nous avons alors opposé **7a** à un équivalent de $TiCl_4$ dans les mêmes conditions que pour les bisaminophosphoniums dérivés de la DPPM (schéma 44). La solution initialement incolore vire au jaune instantanément après addition des réactifs. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu jaune est repris dans le toluène pour être ensuite filtré sur Celite. Une poudre jaune homogène est obtenue avec un bon rendement (89%).



7a **21**, rdt = 89%

Schéma 99

Dans ce cas, l'interaction qui lie le ligand au métal est très faible puisqu'un simple lavage avec du THF décompose le complexe pour former $TiCl_4(THF)_2$ en relarguant le ligand. Cette labilité du ligand plus marquée que dans le cas des bisaminophosphoniums issus de la DPPM doit être due à la présence du métallacycle à sept chaînons, thermodynamiquement moins favorable qu'un métallacycle à six chaînons, et met en évidence la faiblesse des liaisons Ti-N.

[306] M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3329-3330.

Oxydes et sulfures de diphosphines

Les complexes de titane formés avec les bisaminophosphoniums appartiennent à la famille des adduits acide de Lewis. Avec le titane, il existe de nombreux exemples de complexes de ce type avec des oxydes et thiooxydes de phosphines, ou encore des phosphines, mais aucun avec des aminophosphoniums.[307] P. Le Floch et N. Mézailles ont rapporté la synthèse de complexes de ruthénium,[308] de zirconium,[309] de thulium,[310] d'iridium,[311] de scandium[312] et d'uranium[313] avec le ligand bis(diphénylthiophosphino)méthanediure. On retrouve également des complexes de cobalt comprenant des bis(thiophosphino)méthanediures et des bis(thiophosphino)méthanures.[314]

Comme nous avons montré que les bisaminophosphoniums étaient capables de se coordiner au titane par une interaction faible, il nous a semblé judicieux d'étudier les propriétés coordinantes des bis(thiophosphino)méthanes et de l'oxyde de bis(phosphino)méthane dans les mêmes conditions. Nous avons alors synthétisé les oxydes (**22a**) et sulfures (**22b**) de la DPPM ainsi que l'oxyde et le sulfure de la DPP*i*P ((diphénylphosphino)-isopropane, ou 2,2-diphénylphosphinopropane) (**23a-b**, schéma 45) par des méthodes classiques et rapides. Pour les composés **23a-b**, il nous a fallu synthétiser la diphosphine au préalable par réaction d'un équivalent de 2,2-dibromopropane et de deux équivalents de diphénylphosphure de lithium fraichement préparé.

[307] E. Turin, R. M. Nielson, A. E. Merbach, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 67-78.
[308] T. Cantat, M. Demange, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 4838-4841.
[309] T. Cantat, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, *25*, 6030-6038.
[310] T. Cantat, F. Jaroschik, L. Ricard, P. Le Floch, F. Nief, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, *25*, 1329-1332.
[311] M. Blug, H. Heuclin, T. Cantat, X.-F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2009**, *28*, 1969-1972.
[312] M. Fustier, X. F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13108-13110.
[313] J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2011**, *30*, 2957-2971.
[314] H. Heuclin, T. Cantat, X. F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mezailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2540-2546.

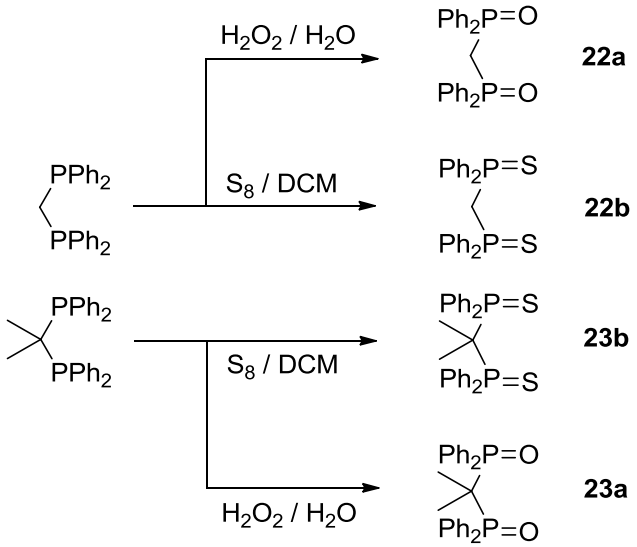
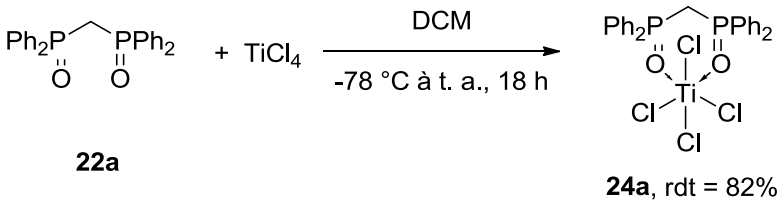


Schéma 100

Le composé **22a** a été mis en présence de $TiCl_4$ en utilisant les conditions expérimentales décrites pour la synthèse des complexes dicationiques de titane(IV) (**12-17**). Comme en série bisaminophosphonium, on observe un changement de couleur dès l'ajout des réactifs et la formation d'un précipité. Après filtration, le solide beige obtenu est analysé par RMN. Le spectre RMN ^{1}H du composé **24a**, insoluble dans les solvants deutériés classiques, est composé de pics larges mal résolus. Le spectre RMN ^{31}P présente un singulet à 33,8 ppm déblindé par rapport au ligand libre **22a** (24,6 ppm). Contrairement aux complexes bisaminophosphoniums de titane, il y a donc une réelle différence de déplacements chimiques entre le complexe et le ligand libre confirmant la formation de l'adduit **24a** (Schéma 101).



22a

24a, rdt = 82%

Schéma 101

Nous avons obtenu des cristaux du complexe **24a** qui ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 73). Là encore, la qualité des cristaux n'a pas permis de résoudre convenablement la structure, cependant nous avons pu obtenir quelques informations. À l'état

solide, le complexe adopte une géométrie de type bipyramide à base carrée avec deux des chlorures en position apicale. On remarque très nettement la conformation « bateau » du métallacycle.

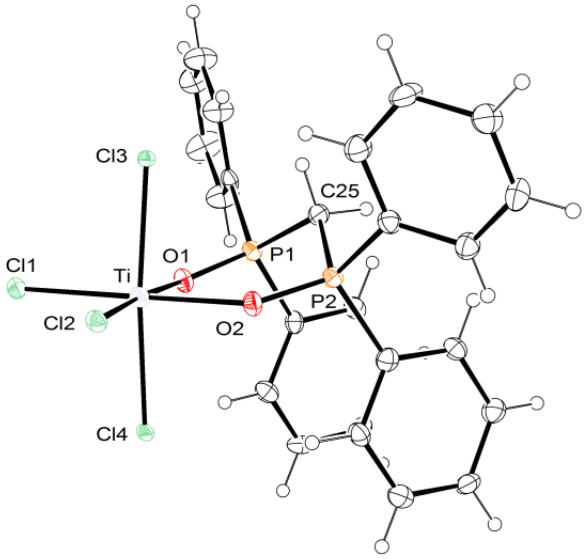


Figure 73 : Vue ORTEP du complexe 24a. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 30%

Par la suite cette synthèse, a été appliquée aux composés **22b** et **23a-b** pour former avec succès trois nouveaux complexes de titane(IV) de structure similaire (**24b**, **25a-b**, Figure 74).

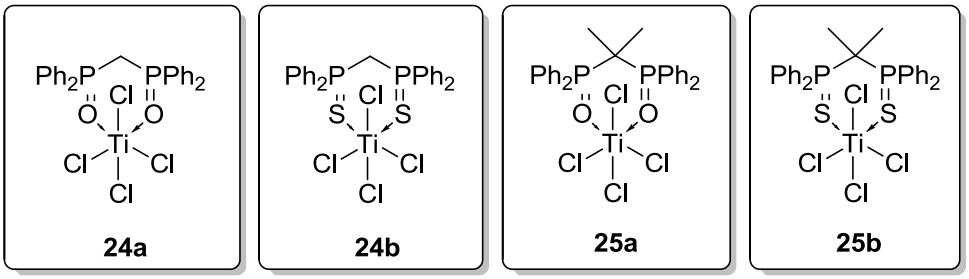


Figure 74 : Complexes de titane porteurs d'oxydes ou de sulfures de diphosphines

À l'image du complexe **24a**, le complexe **25a** est très peu soluble dans les solvants deutériés. Il a donc été caractérisé de manière partielle par les techniques de RMN. À l'inverse, les composés **25a** et **25b**, parfaitement solubles dans CD_2Cl_2, ont pu être complètement caractérisés par RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{31}P.

Le spectre RMN du proton du complexe **25b** est très similaire à celui du ligand libre. Les déplacements chimiques sont sensiblement les mêmes, même si les pics sont moins bien résolus (Figure 75). En RMN du phosphore, on observe une légère différence entre les déplacements chimiques du complexe et du ligand libre, respectivement 55,2 et 57,5 ppm.

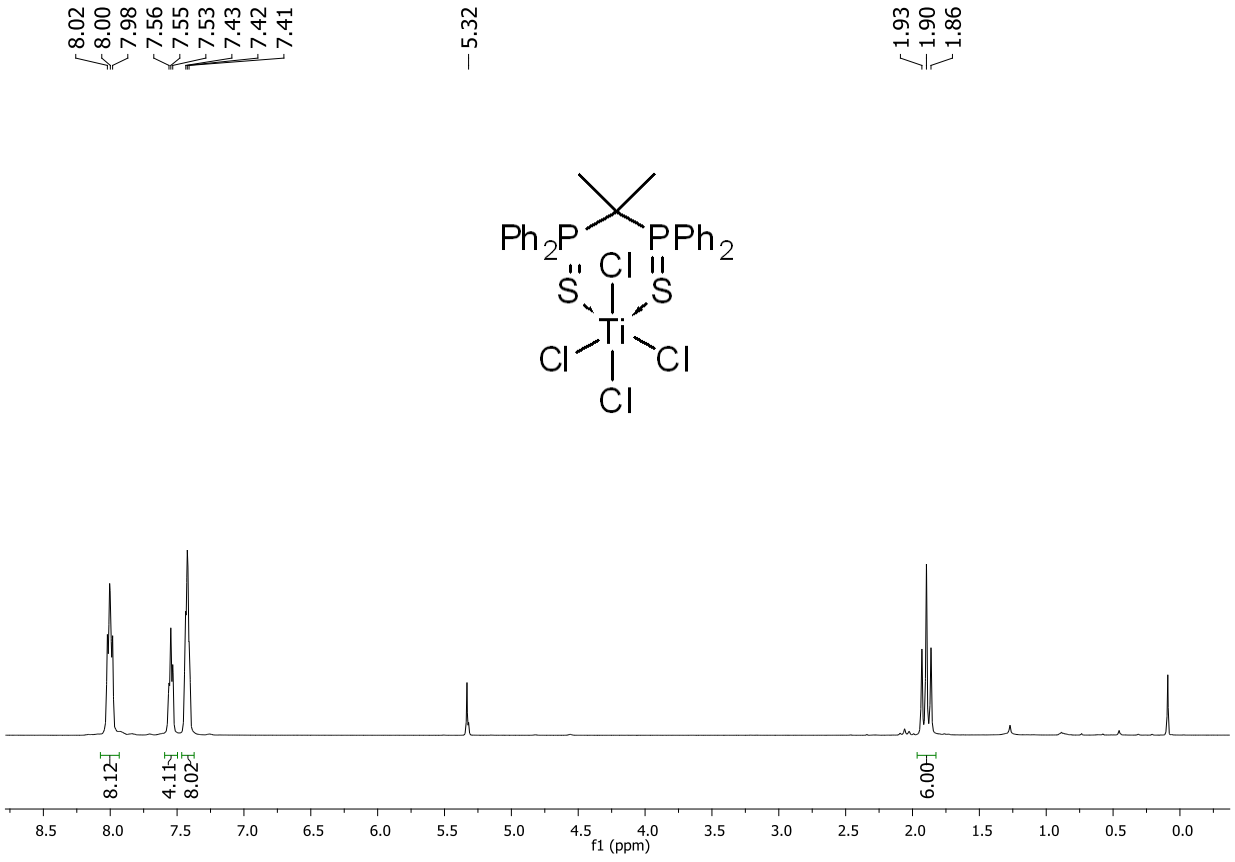


Figure 75 : Spectre RMN ^{1}H du complexe 25b

Comme les bisaminophosphoniums, les oxydes et sulfures de diphosphines à pont méthano forment des complexes stables de type acides de Lewis avec le titane.

IV. Phosphasalen

Les ligands de type « salen » sont des ligands très prisés en chimie organométallique Leurs propriétés de coordination leur permettent en effet de stabiliser un grand nombre de métaux à divers degrés d'oxydation.[315] Facilement modulables, on trouve beaucoup d'exemples de salens chiraux actifs en catalyse asymétrique.[316] En effet, la partie phénol assure l'ancrage du ligand et la partie imine a une influence électronique sur le métal, tandis que l'espaceur entre les deux azotes est le lieu privilégié pour introduire une copule chirale. Il suffit pour cela de condenser une diamine chirale lors de la synthèse du ligand.

En remplaçant les fonctions imines par des fonctions iminophosphoranes, l'apport électronique au centre métallique devrait être sensiblement plus élevé. De plus, les iminophosphoranes apportent un encombrement stérique plus important que les imines (Figure 76). La chimie des phosphasalen titane devrait donc nettement se démarquer des complexes en série salen.

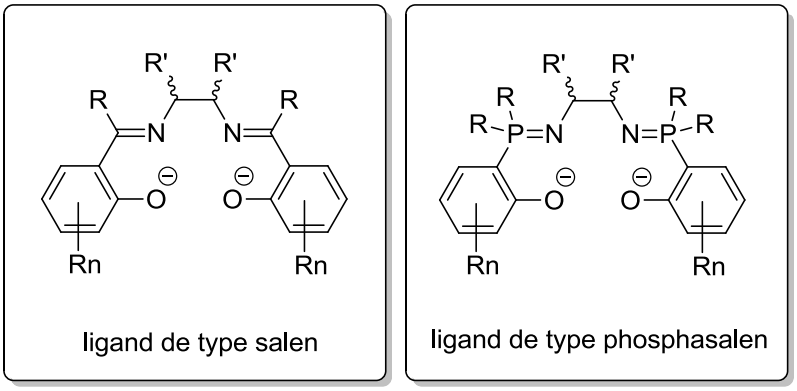
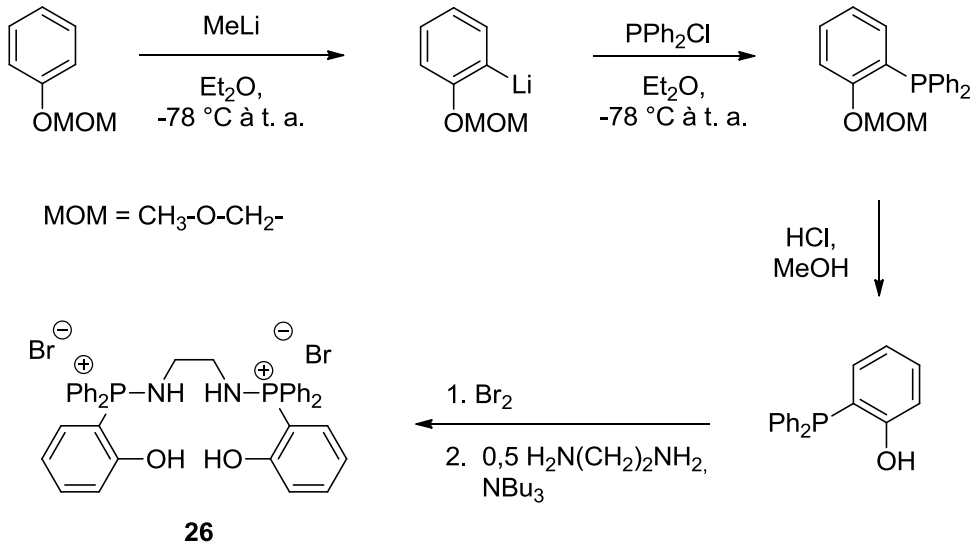


Figure 76 : Analogie Salen/Phosphasalen

[315] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
[316] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 3987-4043.

Synthèse du bisaminophosphonium

Toujours dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Audrey Auffrant, nous avons synthétisé le phosphasalen **26** (Schéma 102) en utilisant le protocole expérimental développé par son groupe.[317] Le phénol est protégé par un groupement MOM (méthoxyméthyle) par déprotonation de l'alcool avec NaH puis attaque nucléophile du phénate sur le MOMCl. Le phénol protégé est alors ortholithié avec du MeLi puis le lithien réagit avec la chlorodiphénylphosphine pour former la phosphine tertiaire correspondante. Après déprotection de l'alcool, le phosphasalen est formé en utilisant un demi-équivalent d'éthylènediamine (1,2-diaminoéthane) à la place des deux équivalents d'amine habituels (Schéma 102). Le bisaminophosphonium est obtenu avec un rendement de 35%, pour la dernière étape, sous la forme d'une poudre blanche.



26

Schéma 102

Malgré la faible solubilité du composé **26** dans le chloroforme deutérié, nous avons tout de même pu obtenir des spectres RMN ^{31}P et ^{1}H concordant avec la littérature.[317]

[317] T.-P.-A. Cao, S. Labouille, A. Auffrant, Y. Jean, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2011**, ASAP.

Chimie de coordination du bisaminophosphonium

Dans un premier temps, le composé **26** a été mis en présence de $TiCl_4$ dans le dichlorométhane à –78 °C (Schéma 103). Comme dans le cas des bisaminophosphoniums issus des diphosphines DPPM et DPPE, le milieu réactionnel devient rouge instantanément et n'est pas homogène. Les spectres RMN ^1H et ^{31}P du brut réactionnel révèlent la présence de plusieurs espèces. La faible solubilité du produit ne nous a pas permis d'approfondir les analyses RMN mais deux espèces ont pu être identifiées (**27** et **28**, Schéma 103).

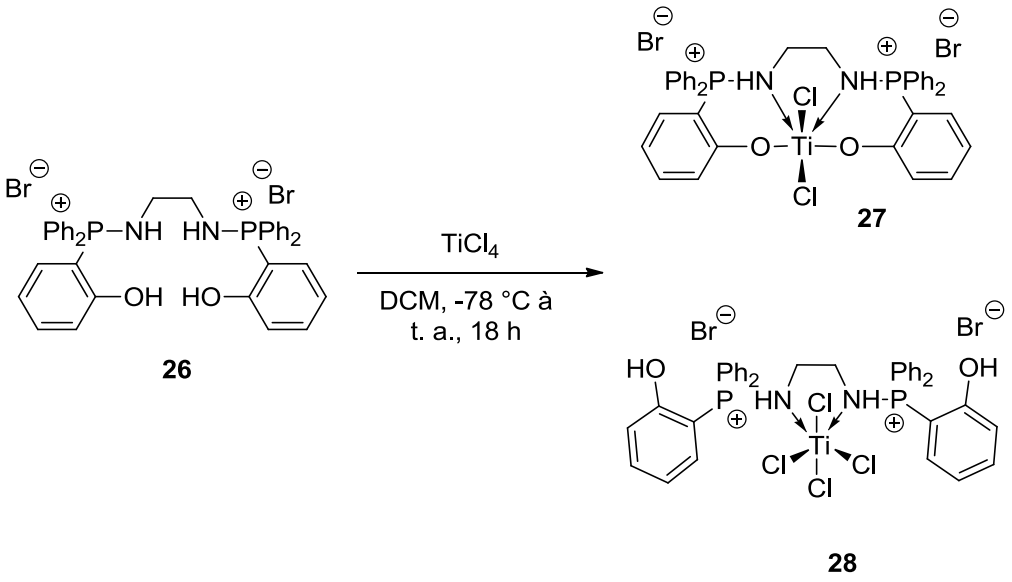
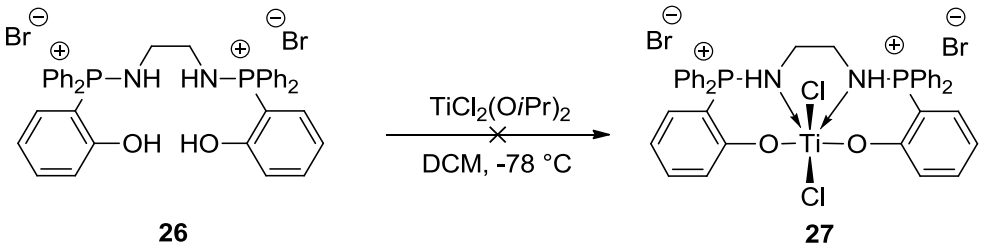


Schéma 103

La même réaction a alors été menée en remplaçant $TiCl_4$ par $TiCl_2(O\textit{i}Pr)_2$ pour orienter la réaction vers la formation du composé **27**. Là encore, l'introduction du précurseur de titane entraine un changement de couleur dans le milieu. La réaction conduit malheureusement également à un mélange de produits.



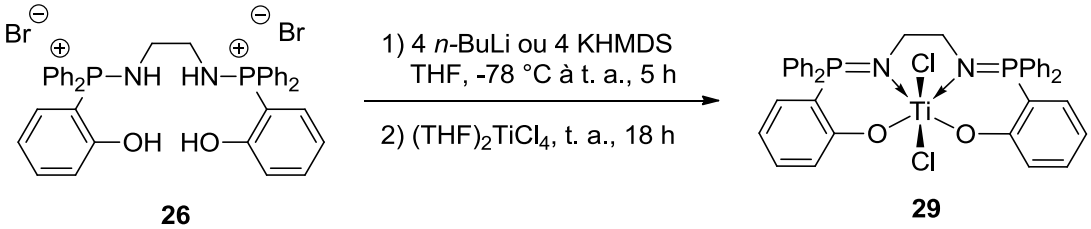
26 **27**

Schéma 104

La réaction du composé **26** sous sa forme dicationique avec $TiCl_4$ et $TiCl_2(OiPr)_2$ ne conduit donc pas à la formation de complexe de titane dicationique correspondant de manière suffisamment propre. Nous avons alors envisagé de former le phosphasalen et d'étudier sa chimie coordination.

Chimie de coordination du phosphasalen

Le composé **26** se déprotone très facilement en présence de KHMDS ou de *n*-BuLi dans le THF pour former en 5 h le complexe alcalin correspondant. Celui-ci, en présence de $(THF)_4TiCl_4$ conduit à la formation d'un nouveau complexe de titane(IV) dans lequel le ligand est coordiné par les deux oxygènes et les deux azotes des iminophosphoranes (**29**, Schéma 105).



26 **29**

Rdt = 45%

Schéma 105

Le spectre RMN ^{31}P du composé **29** dans $CDCl_3$ montre un singulet à δ = 31,1 ppm légèrement blindé par rapport au composé **26** (δ = 39,3 ppm) (Figure 77). En RMN ^{1}H, on observe notamment un blindage de 0,12 ppm du signal correspondant au deux CH_2 du pont éthano.

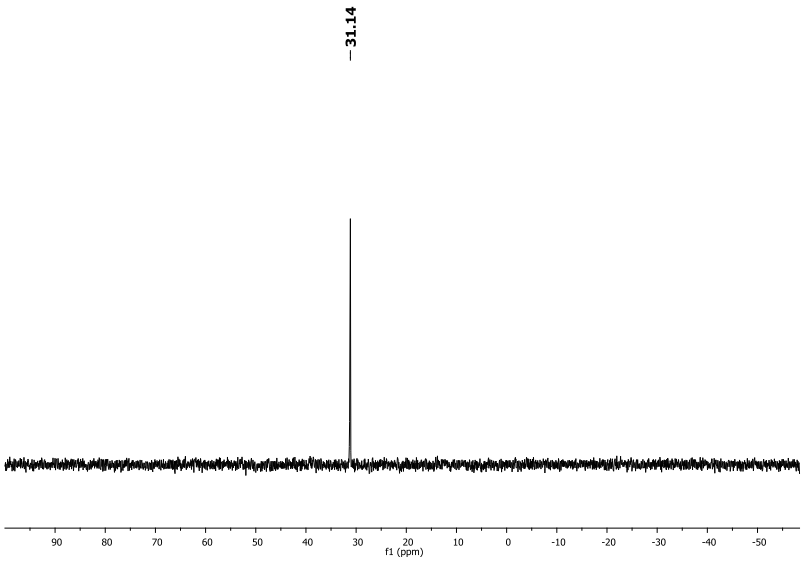


Figure 77 : Spectre ^{31}P RMN du complexe 29

À ce jour, nous n'avons pas obtenu de cristaux du complexe **29** de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X.

Dans le but d'une application en catalyse, en hydrosillylation particulièrement, nous avons décidé de convertire le complexe dichloro **29** en complexe difluoro **30**. Le complexe **29** a donc été mis en présence d'un agent de fluoration pour obtenir le difluorotitane correspondant (**30**, Schéma 106). À température ambiante, aucune réaction ne se produit entre le complexe **29** et Me_3SnF. En portant le mélange à 100 °C dans le toluène, on observe une décoloration du milieu. Le produit attendu est formé avec un rendement de 31% après 18 heures de réaction. Ce faible rendement peut s'expliquer par le manque de réactivité de l'agent de fluoration employé ici (Me_3SnF) ainsi que par les conditions drastiques employées (température élevée) qui peuvent conduire à une dégradation du complexe **30** ou de son précurseur **29**.

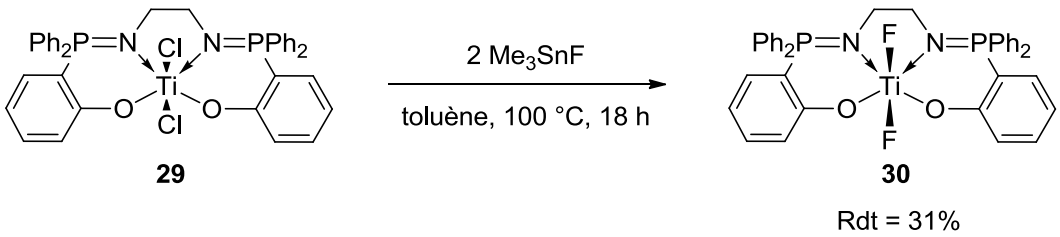


Schéma 106

L'emploi du complexe d'étain **31**, agent de fluoration très puissant développé par le groupe d'A. Růžička,[318] a alors permis de réaliser la réaction dans le DCM à 35 °C et a conduit au produit **30** désiré avec un rendement de 91% (Schéma 107). La réaction est très propre, un simple lavage du produit avec du pentane permet d'éliminer le sous-produit chloré.

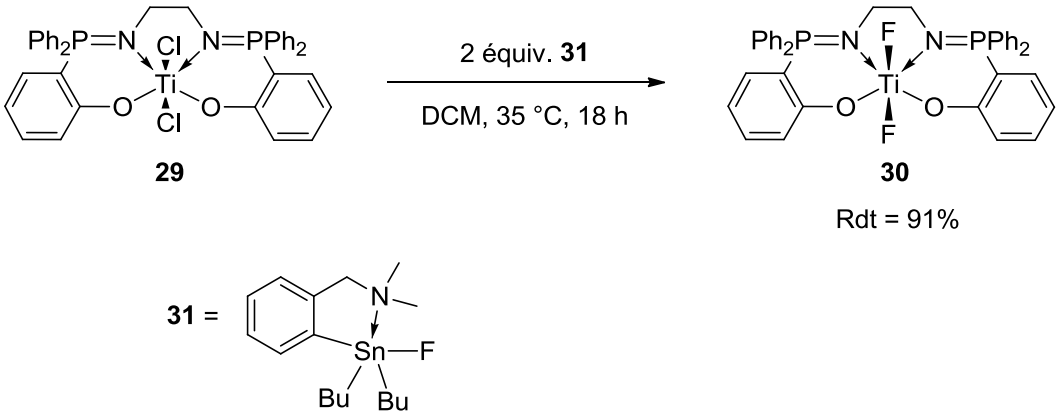


Schéma 107

Le spectre RMN ^{31}P du composé **30** présente un pic à 32,2 ppm dans le $CDCl_3$ légèrement déblindé par rapport au complexe **29** (δ = 31,1 ppm). En RMN ^{1}H, le signal correspondant aux protons du pont éthano est observé à un déplacement chimique de 3,31 ppm. Ce signal est légèrement blindé par rapport au complexe **29**. Le fait que la substitution des chlorures sur le titane influence le déplacement chimique du signal des CH_2 tend à prouver que l'iminophosphorane est coordiné au titane. De plus, une analyse en masse haute résolution du complexe **30** a permis de mettre en évidence la présence de l'ion moléculaire $[M\text{-}F]^+$, confirmant ainsi l'existence de l'adduit phosphasalen-titane.

[318] J. Bareš, P. Novák, M. Nádvorník, R. Jambor, T. Lébl, I. Císařová, A. Růžička, J. Holeček, *Organometallics* **2004**, *23*, 2967-2971.

V. Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé toute une famille de bisaminophosphoniums dérivés du diphénylphosphinométhane en collaboration avec le Dr. Audrey Auffrant. Nous avons ensuite étudié la chimie de coordination de ces composés avec le titane.

Les tentatives pour accéder aux complexes comprenant des bisiminophosphoranes neutres se sont révélées infructueuses, que ce soit avec $TiCl_4$, $Ti(NMe_2)_4$ ou encore $TiCl_2(NMe_2)_2$. En utilisant le complexe $(Py)_2Ti(=N\textit{t}Bu)Cl_2$, nous avons obtenu un résultat surprenant : Le ligand neutre se dismute en monocation et monoanion pour former un nouveau complexe bis(iminophosphorane)méthanure de titane.

En utilisant directement les bisaminophosphoniums dérivés de la DPPM, nous avons synthétisé six nouveaux complexes avec de bons rendements. Ces complexes ont été complètement caractérisés par RMN. Des oxydes et sulfures de diphosphine ont également été synthétisés et coordinés à $TiCl_4$ pour former des complexes neutres analogues à ceux obtenus avec les bisaminophosphoniums. Dans un cas, une structure à l'état solide a permis de visualiser la conformation « bateau » du métallacycle.

Trois des bisaminophosphoniums ont été déprotonés par trois équivalents de base pour former les monoanions correspondants. Par réaction de ceux-ci avec un précurseur imidotitane $(Py)_2Ti(=N\textit{t}Bu)Cl_2$, trois nouveaux complexes de titane(IV) ont été formés. Dans ces complexes, le ligand est coordiné par les deux iminophosphoranes mais également par le carbone du pont méthano, formant deux métallacycles à quatre chainons accolés. À notre connaissance, ces complexes sont les premiers du genre en série titane.

Enfin, un analogue bisiminophosphorane du salen a été synthétisé : le phosphasalen. La chimie de coordination de ce composé a ensuite été étudiée. La forme dicationique n'a pas conduit à la formation sélective du complexe dicationique de titane. Néanmoins, nous pensons que le complexe désiré se forme. Le bisaminophosphonium a été complètement déprotoné pour réagir avec $Ti(THF)_2Cl_4$. Un complexe de titane a été isolé avec un rendement moyen et

caractérisé par RMN. Par action d'un agent de fluoration performant, le complexe dichlorure a été converti en complexe difluorure avec un excellent rendement.

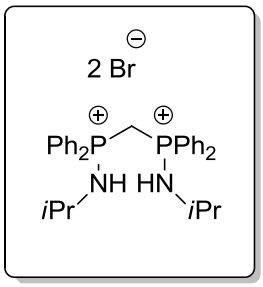
La suite logique de ce travail serait de parfaire la caractérisation des complexes décrits dans ce chapitre en obtenant notamment des structures aux rayons X des complexes dicationiques, des complexes méthanures, ainsi que des complexes avec le phosphasalen. Il serait également très intéressant d'évaluer leurs activités en catalyse, notamment en hydroamination, catalyse classique du titane, et en polymérisation.

Partie expérimentale

Procédure générale pour la synthèse des bisaminophosphoniums

Dans un ballon bicol, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduits la diphosphine (1 équiv.) et du dichlorométhane fraichement distillé (10 mL/1 mmol). Cette solution est ensuite portée à -78 °C et Br_2 (2 équiv.) est introduit *via* une seringue purgée. Le milieu se colore instantanément en jaune puis un sel blanc se forme très vite. La solution est agitée avec le bain froid non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 2 h à cette température. Le mélange est alors porté à -78 °C et sont ajoutés successivement la tributylamine (2 équiv.) et l'amine primaire (2 équiv.). La solution est agitée avec le bain froid non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 2 h supplémentaires. Le mélange devient limpide en remontant en température. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu solide est lavé dans le THF plusieurs fois. Le produit est alors récupéré par filtration et bien séché sous vide de la pompe.

Bisaminophosphonium 1a



Formule brute : $C_{31}H_{38}Br_2N_2P_2$

M = 660,40 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Rendement : 69%

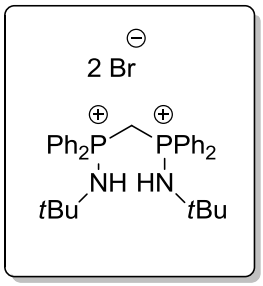
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,95 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,6 Hz, 12H, CH_3) ; 3,08 (m, 2H, *CH*(CH_3)$_2$) ; 6,61 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 15,9 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,96 (m, 2H, NH) ; 7,65 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,76 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,02 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,3 (s)

<u>Bisaminophosphonium 2a</u>



Formule brute : $C_{33}H_{42}Br_2N_2P_2$

M = 688,45 g.mol^{-1}

Solide blanc

Rendement : 62%

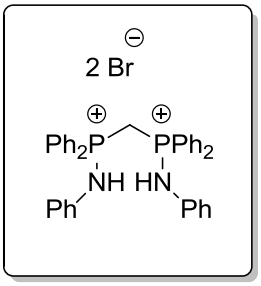
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,00 (s, 18H, CH_3) ; 6,24 (m, 2H, NH) ; 6,78 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 16,2 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 7,64 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,78 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,11 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 30,6 (s)

Bisaminophosphonium 3a



Formule brute : $C_{37}H_{34}Br_2N_2P_2$

M = 728,43 g.mol^{-1}

Solide blanc

Rendement : 65%

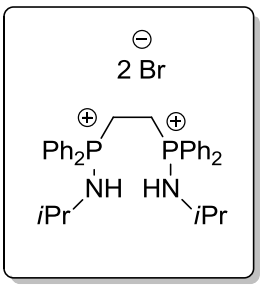
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) =; 6,70 (t, $^{2}J_{H\text{-}P}$ = 15,5 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,86 (m, 4H, NPh_{ortho}) ; 6,92 (m, 2H, NPh_{para}) ; 7,04 (m, 4H, $NPh_{méta}$) ; 7,57 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,70 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,22 (m, 8H, $Ph_{méta}$) ; 10,22 (m, 2H, NH)

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 202,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 28,9 (s)

Bisaminophosphonium 7a



Formule brute : $C_{32}H_{40}Br_2N_2P_2$

M = 674,43 g.mol^{-1}

Solide blanc

Rendement : 87%

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,27 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6,6 Hz, 12H, CH_3) ; 3,03 (m, 2H, *CH*$(CH_3)_2$) ; 3,56 (m, 4H, P-CH_2-CH_2-P) ; 7,29 (m, 2H, NH) ; 7,49 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,74 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,00 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

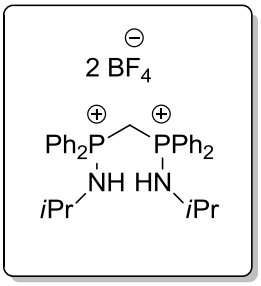
RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 42,6 (s)

Procédure générale pour l'échange de contre-anions

Dans un ballon bicol, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduits le bisaminophosphonium **1a** (1 équiv.) et du dichlorométhane fraichement distillé (10 mL/1 mmol). Le sel de sodium ou de potassium adéquat est alors introduit à température ambiante. Le mélange devient trouble et un sel précipite plus ou moins rapidement. Le mélange est agité la nuit à température ambiante puis filtré sur Celite. Le solvant est évaporé pour obtenir le produit désiré.

Bisaminophosphonium 4a



Formule brute : $C_{31}H_{38}B_2F_8N_2P_2$

M = 674,21 g.mol^{-1}

Solide blanc

Rendement : 100%

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,03 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,5 Hz, 12H, CH_3) ; 3,07 (m, 2H, *CH*(CH_3)$_2$) ; 5,07 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 15,0 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,16 (m, 2H, NH) ; 7,61 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,75 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,85 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

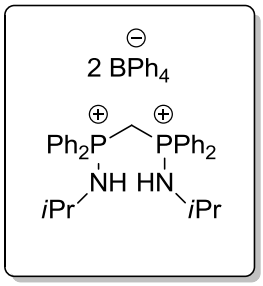
RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 202,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 34,4 (s)

RMN ^{19}F{^{1}H} ($CDCl_3$, 282,40 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = -148,4 (s)

<u>Bisaminophosphonium 5a</u>



Formule brute : $C_{79}H_{78}B_2N_2P_2$

M = 1139,05 g.mol^{-1}

Solide blanc

Rendement : 92%

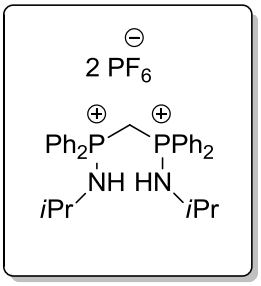
RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,96 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,6 Hz, 12H, CH_3) ; 2,24 (m, 2H, P-CH_2-P) ; 3,32 (m, 2H, *CH*(CH_3)$_2$) ; 6,89-7,84 (m, 60H, aromatiques) ; 7,92 (m, 2H, NH)

RMN ^{31}P{^{1}H} (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 31,1 (s)

Bisaminophosphonium 6a



Formule brute : $C_{31}H_{38}F_{12}N_2P_4$

M = 790,53 g.mol^{-1}

Solide blanc

Rendement : 91%

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,10 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6,6 Hz, 12H, CH_3) ; 3,14 (m, 2H, *CH*$(CH_3)_2$) ; 5,31 (t, $^{2}J_{H\text{-}P}$ = 15,9 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,69 (m, 2H, NH) ; 7,59 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,73 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,85 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

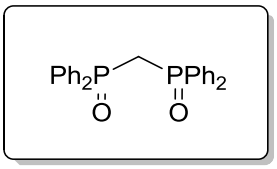
RMN ^{31}P{^{1}H} (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 34,1 (s) ; -144,4 (hept, $^{1}J_{P\text{-}F}$ = 711 Hz)

RMN ^{19}F{^{1}H} (CD_2Cl_2, 282,40 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 71,4 (d, $^{1}J_{F\text{-}P}$ = 711 Hz)

Oxyde du diphénylphosphinométhane 22a



Formule brute : $C_{25}H_{22}O_2P_2$

M = 416,39 g.mol^{-1}

Solide blanc

Dans une ampoule de séparation est introduit une solution de DPPM (1 g, 2,9 mmol) dans le dichlorométhane (100 mL) puis 10 mL (excès) d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 30% sont ajoutés. L'ampoule est alors agitée pendant 10 minutes en faisant attention à la pression. L'avancement de l'oxydation est suivi par CCM dans le dichlorométhane (Rf = 0). Une fois la réaction terminée, les phases sont séparées et la phase organique est lavée par 3 x 100 mL d'eau distillée avant d'être séchée sur $MgSO_4$. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (900 mg, 83%).

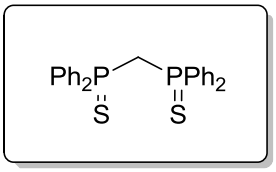
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 3,55 (t, $^2J_{H\text{-}P}$ = 15,0 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 7,36 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,45 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,76 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 24,6 (s)

<u>Sulfure du diphénylphosphinométhane 22b</u>



Formule brute : $C_{25}H_{22}P_2S_2$

M = 448,52 g.mol^{-1}

Solide blanc

Dans un tube de Schlenk, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduit 388 mg de DPPM (1,01 mmol) puis 4 mL de dichlorométhane. 65 mg de fleur de soufre S_8 (2,02 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est agité à température ambiante pour la nuit. Le mélange est ensuite filtré et le solvant est évaporé pour conduire à une poudre blanche (450 mg, 99%).

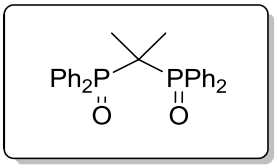
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 4,00 (t, $^{2}J_{H\text{-}P}$ = 13,5 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 7,35 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,44 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,83 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 35,3 (s)

<u>Oxyde du 2,2-diphénylphosphinopropane 23a</u>



Formule brute : $C_{27}H_{26}O_2P_2$

M = 444,44 g.mol^{-1}

Solide blanc

Dans une ampoule de séparation est introduit une solution de DPPM (540 mg, 1,3 mmol) dans le dichlorométhane (50 mL) puis 10 mL (excès) d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 30% sont ajoutés. L'ampoule est alors agitée pendant 10 minutes en faisant attention à la pression. L'avancement de l'oxydation est suivi par CCM dans le dichlorométhane (Rf = 0). Une fois la réaction terminée, les phases sont séparées et la phase organique est lavée par 3 x 50 mL d'eau distillée avant d'être séchée sur $MgSO_4$. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (510 mg, 86%).

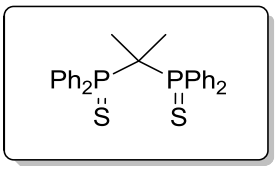
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,58 (t, $^{3}J_{H\text{-}P}$ = 15,0 Hz, 2H, CH_3) ; 7,36 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,41 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,97 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 34,7 (s)

Sulfure du 2,2-diphénylphosphinopropane 23b



Formule brute : $C_{27}H_{26}P_2S_2$

M = 476,57 g.mol^{-1}

Solide blanc

Dans un tube de Schlenk, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduit 200 mg de DPP*i*P (0,49 mmol) puis 3 mL de dichlorométhane. 32 mg de fleur de soufre S_8 (1,00 mmol) sont alors ajoutés et le mélange est agité à température ambiante pour la nuit. Le mélange est ensuite filtré et le solvant est évaporé pour conduire à une poudre blanche (190 mg, 82%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,80 (t, $^3J_{H\text{-}P}$ = 16,5 Hz, 2H, CH_3) ; 7,34 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,41 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,09 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

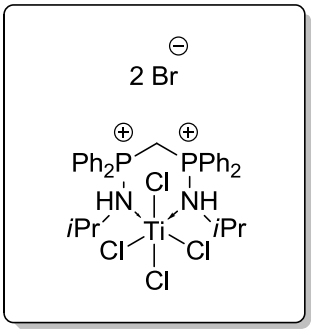
δ (ppm) = 57,4 (s)

Procédure générale pour la synthèse des complexes dicationiques de titane(IV) et des complexes neutre avec les oxydes et sulfures de diphosphines

Dans un tube de Schlenk, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduits le bisaminophosphonium (1 équiv.) et le dichlorométhane fraichement distillé (2 mL/0,1 mmol). Cette solution est ensuite refroidie à -78 °C et une solution de $TiCl_4$ (1 équiv.) dans le dichlorométhane est introduite *via* une canule. Le milieu se colore instantanément en rouge (orange ou jaune suivant le bisaminophosphonium utilisé). La solution est agitée avec le bain froid non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis une nuit à cette température. La plupart du temps, un précipité se forme et tombe au fond du tube de Schlenk. Le solvant est

ensuite évaporé et le résidu solide est lavé plusieurs fois avec du pentane fraichement distillé. Le produit est alors récupéré par filtration et bien séché sous vide de la pompe.

Complexe 12



Formule brute : $C_{31}H_{38}Br_2Cl_4N_2P_2Ti$

M = 850,08 $g.mol^{-1}$

Solide rouge

Rendement : 65%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,11 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,6 Hz, 12H, CH_3) ; 3,19 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$) ; 5,51 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 15,6 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,52 (m, 2H, NH) ; 7,66 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,79 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,90 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 22,5 (m, P-CH_2-P) ; 24,1 (s, CH_3) ; 47,4 (s, $CH(CH_3)_2$) ; 119,8 (d, $^{1}J_{C-P}$= 104 Hz, Ph_{ipso}) ; 129,9 (m, Ph_{ortho}) ; 133,6 (m, $Ph_{méta}$) ; 135,4 (m, Ph_{para})

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

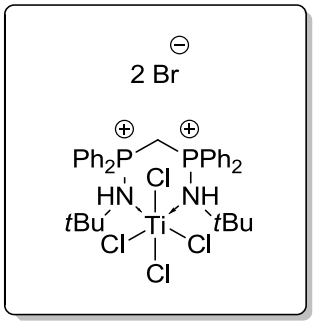
δ (ppm) = 33,9 (s)

Analyse élémentaire :

Calculée : C : 43,80 ; H : 4,51 ; N : 3,30

Trouvée : C : 43,25 ; H : 4,69 ; N : 3,20

Complexe 13



Formule brute : $C_{33}H_{42}Br_2Cl_4N_2P_2Ti$

M = 878,13 $g.mol^{-1}$

Solide orange

Rendement : 76%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,10 (s, 18H, CH_3) ; 6,01 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 15,9 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,03 (m, 2H, NH) ; 7,63 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,80 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,97 (m, 8H, $Ph_{méta}$).

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 75,47 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 25,0 (t, $^{1}J_{C-P}$= 65 Hz, P-CH_2-P) ; 31,1 (s, CH_3) ; 57,1 (m, $C(CH_3)_3$) ; 120,2 (d, $^{1}J_{C-P}$= 100 Hz, Ph_{ipso}) ; 129,8 (m, Ph_{ortho}) ; 134,0 (m, $Ph_{méta}$) ; 135,4 (m, Ph_{para}).

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

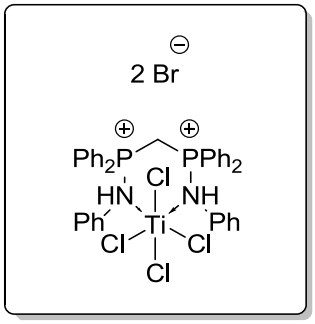
δ (ppm) = 30,1 (s).

Analyse élémentaire :

Calculée : C : 45,14 ; H : 4,82 ; N : 3,19

Trouvée : C : 44,75 ; H : 5,30 ; N : 3,11

Complexe 14



Formule brute : $C_{37}H_{34}Br_2Cl_4N_2P_2Ti$

M = 918,11 $g.mol^{-1}$

Solide orange

Rendement : 94%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 6,75 (t, $^{2}J_{H\text{-}P}$ = 15,0 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,89 (m, 4H, NPh_{ortho}) ; 6,97 (m, 2H, NPh_{para}) ; 7,10 (m, 4H, $NPh_{méta}$) ; 7,62 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,77 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,17 (m, 8H, $Ph_{méta}$) ; 10,38 (m, 2H, NH)

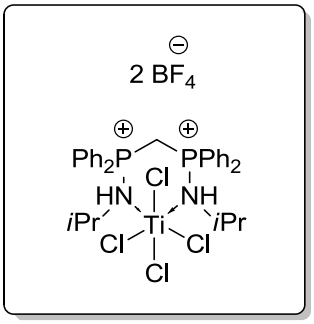
RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 22,2 (m, P-CH_2-P) ; 119,7 (m, NPh_{ortho}) ; 129,2 (m, $NPh_{méta}$) ; 129,9 (m, Ph_{ortho}) ; 133,9 (m, $Ph_{méta}$) ; 135,4 (m, Ph_{para}) ; 138,0 (s, NPh_{ipso}). Ph_{ipso} non-observé

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 29,0 (s)

Complexe 15



Formule brute : $C_{31}H_{38}B_2Cl_4F_8N_2P_2Ti$

M = 863,89 $g.mol^{-1}$

Solide rouge-orange

Rendement : 96%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,09 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,0 Hz, 12H, CH_3) ; 3,19 (m, 2H, *CH*$(CH_3)_2$) ; 5,49 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 15,0 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 6,24 (m, 2H, NH) ; 7,65 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,78 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,89 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 23,4 (t, $^{1}J_{C-P}$= 63 Hz, P-CH_2-P) ; 25,2 (s, CH_3) ; 47,6 (s, *CH*$(CH_3)_2$) ; 119,0 (d, $^{1}J_{C-P}$= 103 Hz, Ph_{ipso}) ; 130,3 (m, Ph_{ortho}) ; 133,5 (m, $Ph_{méta}$) ; 135,7 (m, Ph_{para})

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 202,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 34,0 (s)

RMN $^{19}F\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 282,40 MHz, 298 K) :

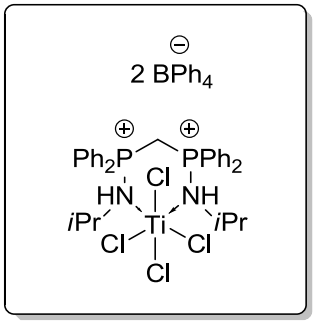
δ (ppm) = -131,9 (s)

Analyse élémentaire :

Calculée : C : 43,10 ; H : 4,43 ; N : 3,24

Trouvée : C : 44,18 ; H : 4,98 ; N : 3,40

Complexe 16



Formule brute : $C_{79}H_{78}B_2Cl_4N_2P_2Ti$

M = 1328,73 $g.mol^{-1}$

Solide marron

Rendement : 85%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,10 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,5 Hz, 12H, CH_3) ; 3,10 (m, 2H, *CH*$(CH_3)_2$) ; 5,31 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 15,0 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 7,23 (m, 2H, NH) ; 7,51-7,89 (m, 60H, Ph)

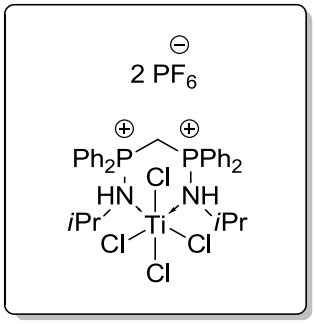
RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 24,4 (s, CH_3) ; 29,5 (m, P-CH_2-P) ; 47,4 (s, *CH*$(CH_3)_2$) ; 119,7 (d, $^{1}J_{C-P}$= 103 Hz, Ph_{ipso}) ; 127,3 (s, BPh_{ortho}) ; 130,3 (m, Ph_{ortho}) ; 131,1 (s, BPh_{para}) ; 133,8 (m, $Ph_{méta}$) ; 135,4 (s, Ph_{para}) ; 138,4 (s, $BPh_{méta}$) ; 141,1 (s, BPh_{ipso})

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 202,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,9 (s)

Complexe 17



Formule brute : $C_{31}H_{38}Cl_4F_{12}N_2P_4Ti$

M = 980,20 $g.mol^{-1}$

Solide rouge

Rendement : 92%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,08 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,6 Hz, 12H, CH_3) ; 3,21 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$) ; 4,70 (t, $^{3}J_{H-H}$ = 9,0 Hz, 2H, NH) ; 5,08 (t, $^{2}J_{H-P}$ = 15,6 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 7,69 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,82 (m, 12H, Ph_{para} + $Ph_{méta}$)

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 75,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 23,5 (t, $^{1}J_{C-P}$= 63 Hz, P-CH_2-P) ; 24,2 (s, CH_3) ; 47,6 (s, $CH(CH_3)_2$) ; 118,2 (d, $^{1}J_{C-P}$= 103 Hz, Ph_{ipso}) ; 130,5 (t, $^{2}J_{C-P}$= 7 Hz, Ph_{ortho}) ; 133,3 (t, $^{3}J_{C-P}$= 6 Hz, $Ph_{méta}$) ; 136,1 (s, Ph_{para})

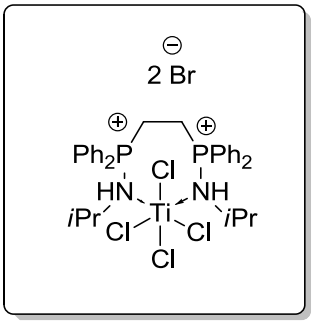
RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 34,2 (s) ; -144,2 (hept, $^{1}J_{P-F}$ = 711 Hz)

RMN $^{19}F\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 282,40 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 70,8 (d, $^{1}J_{F-P}$ = 711 Hz)

Complexe 21



Formule brute : $C_{32}H_{40}Br_2Cl_4N_2P_2Ti$

M = 864,11 $g.mol^{-1}$

Solide jaune

Rendement : 89%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,30 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6,0 Hz, 12H, CH_3) ; 3,12 (m, 2H, *CH*$(CH_3)_2$) ; 3,51 (s, 2H, P-CH_2-CH_2-P) ; 7,41 (m, 2H, NH) ; 7,71 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,82 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,00 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

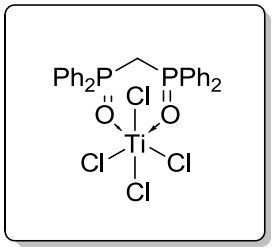
RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 20,8 (s, P-CH_2-CH_2-P) ; 24,8 (s, CH_3) ; 47,0 (s, *CH*$(CH_3)_2$) ; 130,2 (m, Ph_{ortho}) ; 133,0 (m, $Ph_{méta}$) ; 135,2 (s, Ph_{para}). Ph_{ipso} non-observé.

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 42,3 (s)

Complexe 24a



Formule brute : $C_{25}H_{22}Cl_4O_2P_2Ti$

M = 606,07 $g.mol^{-1}$

Solide beige

Rendement : 82%

Le complexe n'est soluble dans aucun solvant RMN, néanmoins nous avons obtenu son déplacement chimique en ^{31}P RMN. Des cristaux ont été obtenus en laissant le complexe en suspension dans le dichlorométhane.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 33,8 (s)

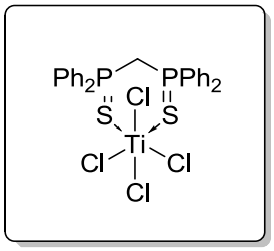
Crystal data and structure refinement.

Compound	Alex15
Formula	$C_{25}H_{22}Cl_4O_2P_2Ti{\cdot}CH_2Cl_2$
M	690.99
T; K	115(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a; Å	16.736(2)
b; Å	8.3826(10)
c; Å	22.176(2)
β;°	106.654(4)
V; $Å^3$	2980.6(6)
Z	4
F(000)	1400
D_{calc}; g/cm^3	1.540
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm^{-1}	0.956
Crystal size; mm^3	0.2 x 0.2 x 0.2
sin(θ)/λ max; $Å^{-1}$	0.65
Index ranges	h: -21; 20 k: -10; 10 l: -28; 28
RC = Refl. Collected	9243
IRC = independent RC	5761 [R(int) = 0.0354]

IRCGT = RC and [I>2σ(I)]	5126
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5761 / 0 / 334
R for IRCGT	R1[a] = 0.1032 , wR2[b] = 0.2053
R for IRC	R1[a] = 0.1171 , wR2[b] = 0.2120
Goodness-of-fit[c]	1.281
Largest diff. peak and hole; e.Å^{-3}	1.063 and -0.947

[a] $R1=\Sigma(||F_o|-|F_c||)/\Sigma|F_o|$.
[b] $wR2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma\ [w(F_o^2)^2]^{1/2}$ where $w=1/[\Sigma^2(Fo^2)+37.52P+(0.0252P)^2]$ where $P=(Max(Fo^2,0)+2*Fc^2)/3$
[c] Goodness of fit $=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/(N_o-N_v)]^{1/2}$.

Complexe 24b



Formule brute : $C_{25}H_{22}Cl_4P_2S_2Ti$

M = 638,20 g.mol^{-1}

Solide orange

Rendement : 92%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 4,08 (t, $^2J_{H\text{-}P}$ = 13,5 Hz, 2H, P-CH_2-P) ; 7,42 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,50 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,83 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

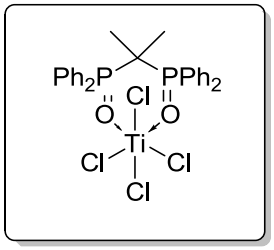
RMN ^{13}C{^{1}H} (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 36,1 (m, P-CH_2-P) ; 128,4 (m, Ph_{ortho}) ; 131,5 (m, $Ph_{méta}$) ; 137,8 (m, Ph_{para}) ; 132,0 (d, $^1J_{C\text{-}P}$= 86 Hz, Ph_{ipso})

RMN ^{31}P{^{1}H} (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 35,0 (s)

Complexe 25a



Formule brute : $C_{27}H_{26}Cl_4O_2P_2Ti$

M = 634,12 g.mol^{-1}

Solide beige

Rendement : 85%

Le produit étant très peu soluble, nous n'avons pu obtenir de spectre RMN ^{13}C.

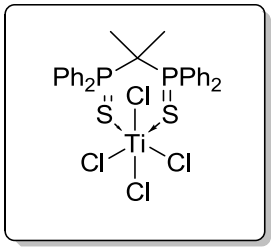
RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 300,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,85 (t, $^{3}J_{H-P}$ = 16,5 Hz, 6H, CH_3) ; 7,54 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,66 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,02 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 52,1 (s)

Complexe 25b



Formule brute : $C_{27}H_{26}Cl_4P_2S_2Ti$

M = 666,25 g.mol^{-1}

Solide orange

Rendement : 95%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,94 (t, $^{3}J_{H-P}$ = 17,0 Hz, 6H, CH_3) ; 7,46 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,59 (m, 4H, Ph_{para}) ; 8,04 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN ^{13}C{^{1}H} (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 23,9 (s, CH_3) ; 43,6 (t, $^{2}J_{C-P}$ = 39 Hz, P-*C*Me_2-P) ; 126,4 (d, $^{1}J_{C-P}$= 80 Hz, Ph_{ipso}) ; 128,7 (m, Ph_{ortho}) ; 132,9 (s, Ph_{para},) ; 133,8 (m, $Ph_{méta}$)

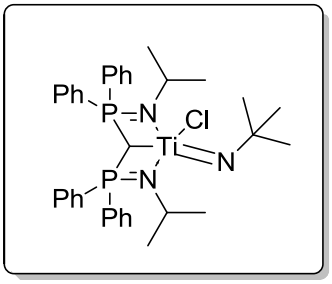
RMN ^{31}P{^{1}H} (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 55,2 (s)

Procédure générale pour la synthèse de complexes méthanures de titane(IV)

Dans un tube de Schlenk, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduits le bisaminophosphonium (1 équiv.) et du THF fraichement distillé (10 mL/1 mmol). Cette suspension est ensuite portée à -78 °C et le *n*-BuLi est ajouté (3 équiv.). La solution est agitée avec le bain froid non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 3 h à cette température. Le mélange devient petit à petit homogène et légèrement jaune. La formation du lithien est suivie par RMN ^{31}P. Le mélange est ensuite refroidi à -78 °C et une solution de $(Py)_3Ti(N=tBu)Cl_2$ (1 équiv.) dans le THF (10 mL/1 mmol) est additionnée *via* une canule purgée. La solution est agitée avec le bain froid non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 18 h à cette température. Le milieu se décolore peu à peu en passant de l'orange au jaune. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu solide est solubilisé dans du dichlorométhane avant d'être filtré sur Celite. Après évaporation de la moitié du solvant, du pentane fraichement distillé et ajouté jusqu'à précipitation du produit. Le produit est alors récupéré par filtration et bien séché sous vide de la pompe.

Complexe 10



Formule brute : $C_{35}H_{44}ClN_3P_2Ti$

M = 652,01 $g.mol^{-1}$

Solide beige

Rendement : 81%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,96 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,6 Hz, 6H, CH(CH_3)$_2$) ; 1,51 (bs, 1H, P-CH-P) ; 1,29 (s, 9H, Ti=N*t*Bu) ; 1,82 (d, $^{3}J_{H-H}$ = 6,6 Hz, 6H, CH(CH_3)$_2$) ; 3,38 (m, 2H, *CH*(CH_3)$_2$) ; 7,06 (m, 4H, Ph_{ortho}) ; 7,18 (m, 4H, $Ph_{méta}$) ; 7,25 (m, 2H, Ph_{para}) ; 7,48 (m, 4H, Ph_{ortho}) ; 7,56 (m, 2H, Ph_{para}) ; 7,91 (m, 4H, $Ph_{méta}$)

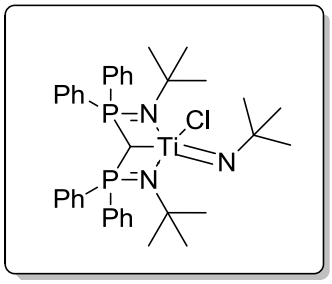
RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 75,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 5,0 (t, $^{1}J_{C-P}$ = 120 Hz, P-CH-P) ; 27,2 (m, CH(CH_3)$_2$) ; 27,5 (s, CH(CH_3)$_2$) ; 32,9 (s, Ti=NC(CH_3)$_3$) ; 48,7 (s, *CH*(CH_3)$_2$) ; 68,7 (s, Ti=N*C*(CH_3)$_3$) ; 128,4 (t, $^{2}J_{C-P}$ = 6 Hz, Ph_{ortho}) ; 128,7 (t, $^{2}J_{C-P}$ = 6 Hz, Ph_{ortho}) ; 131,1 (m, 2 Ph_{para}) ; 132,0 (t, $^{3}J_{C-P}$ = 5 Hz, $Ph_{méta}$) ; 132,2 (t, $^{3}J_{C-P}$ = 5 Hz, $Ph_{méta}$). Ph_{ipso} non-observés.

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 26,4 (s)

Complexe 18



Formule brute : $C_{37}H_{48}ClN_3P_2Ti$

M = 680,06 $g.mol^{-1}$

Solide beige

Rendement : 90%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 1,15 (bs, 1H, P-CH-P) ; 1,38 (s, 9H, Ti=N*t*Bu) ; 1,50 (s, 18H, *t*Bu) ; 7,05 (m, 4H, Ph_{ortho}) ; 7,24 (m, 2H, Ph_{para}) ; 7,27 (m, 4H, $Ph_{méta}$) ; 7,44 (m, 4H, Ph_{ortho}) ; 7,91 (m, 2H, Ph_{para}) ; 8,20 (m, 4H, $Ph_{méta}$)

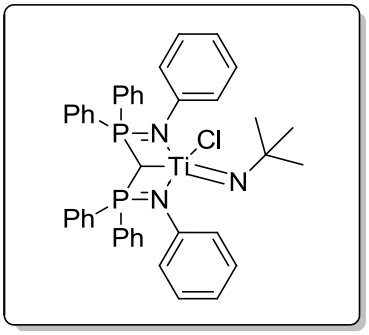
RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 75,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 8,0 (t, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 119 Hz, P-CH-P) ; 32,2 (s, Ti=NC(CH_3)$_3$) ; 34,3 (s, C(CH_3)$_3$) ; 55,6 (s, *C*(CH_3)$_3$) ; 69,1 (s, Ti=N*C*(CH_3)$_3$) ; 127,7 (t, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 6 Hz, Ph_{ortho}) ; 128,0 (t, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 6 Hz, Ph_{ortho}) ; 128,6 (t, $^{4}J_{C\text{-}P}$ = 6 Hz, Ph_{para}) ; 129,0 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 95 Hz, Ph_{ipso}) ; 132,2 (t, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 5 Hz, $Ph_{méta}$) ; 132,5 (t, $^{4}J_{C\text{-}P}$ = 6 Hz, Ph_{para}) ; 132,7 (t, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 5 Hz, $Ph_{méta}$) ; 134,0 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 96 Hz, Ph_{ipso})

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 22,6 (s)

Complexe 19



Formule brute : $C_{41}H_{40}ClN_3P_2Ti$

M = 720,04 $g.mol^{-1}$

Solide beige

Rendement : 94%

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 0,86 (s, 9H, Ti=N*t*Bu) ; 1,41 (bs, 1H, P-CH-P) ; 7,00-8,78 (m, 30H, aromatiques)

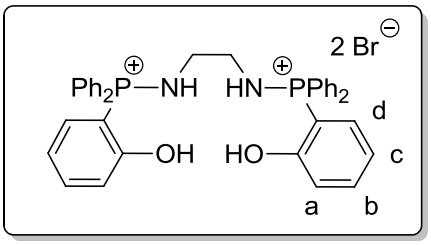
RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 125,76 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 6,0 (t, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 118 Hz, P-CH-P) ; 30,7 (s, Ti=NC(CH_3)$_3$) ; 69,7 (s, Ti=N*C*(CH_3)$_3$) ; 122,3 (s, Ph) ; 123,8 (s, Ph) ; 124,8 (s, Ph) ; 128,1 (m, Ph) ; 128,6 (m, Ph) ; 132,2 (m, Ph) ; 136,5 (s, Ph) ; 150,1 (s, Ph) ; 150,6 (s, Ph)

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ (CD_2Cl_2, 242,94 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 21,7 (s)

Biaminophosphonium du phosphasalen 26



Formule brute : $C_{38}H_{36}Br_2N_2O_2P_2$

M = 774,46 $g.mol^{-1}$

Solide blanc

Dans un ballon bicol de 250 mL, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduits la (2-hydroxyphényl)diphénylphosphine[319] (2,524 g, 9,07 mmol) et 100 mL de dichlorométhane fraichement distillé. La solution homogène est alors refroidie à -78 °C et Br_2 (0,47 mL, 9,07 mmol) est introduit *via* une seringue purgée. Le milieu se colore instantanément en jaune. La solution est agitée avec le bain froid non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 2 h à cette température. Le mélange est alors refroidi à -78 °C et sont ajoutés successivement la tributylamine (2,2 mL, 9,07 mmol) et l'éthylène diamine (0,31 mL, 9,07 mmol). La solution est agitée avec le bain froid non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 18 h supplémentaires. Le mélange devient limpide en remontant en température. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu solide est lavé dans le THF plusieurs fois (100 mL + 4 x 40 mL). Le produit est alors récupéré par filtration et bien séché sous vide de la pompe, 2,5 g de poudre blanche sont ainsi obtenus (35%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300,13 MHz, 298 K) :

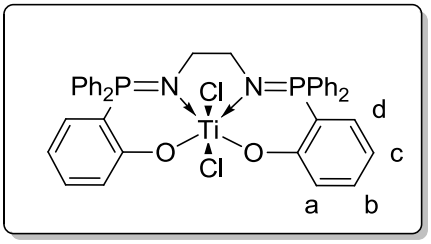
δ (ppm) = 3,48 (m, 4H, CH_2-CH_2) ; 6,64 (dd, $^{3}J_{H\text{-}P}$ = 14,9 Hz, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7,6 Hz, 2H, **d**) ; 6,87 (m, 2H, **c**) ; 7,55 (m, 12H, $Ph_{méta}$ + **a** + **b**) ; 7,68 (m, 12H, Ph_{ortho} + Ph_{para})

RMN ^{31}P{^{1}H} ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 39,3 (s)

[319] A. Bianchi, A. Bernardi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4565-4577.

Complexe 29



Formule brute : $C_{38}H_{32}Cl_2N_2O_2P_2Ti$

M = 729,39 g.mol^{-1}

Solide jaune

Dans un tube de Schlenk, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduits le bisaminophosphonium du phosphasalen (938 mg, 1,21 mmol) et 50 mL de THF fraichement distillé. La suspension est alors portée -78 °C et le *n*-BuLi (4,9 mmol) est introduit. Le mélange est agité avec le bain non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 3 h supplémentaires à cette température. La solution devient homogène et se colore en jaune (voir ocre). La formation du lithien est suivie par RMN ^{31}P. Le mélange est alors porté à -78 °C puis le $(THF)_2TiCl_4$ (404 mg, 1,21 mmol) est ajouté. Le mélange est agité avec le bain non-entretenu jusqu'à retour à température ambiante puis 18 h supplémentaires à cette température. Petit à petit un sel jaune se forme et précipite au fond du tube de Schlenk. Après filtration et évaporation du solvant, une poudre jaune est obtenue. Du dichlorométhane est alors ajouté et la solution est filtrée sur fritté. La poudre jaune est séchée sous vide de la pompe pour devenir le produit pur. La partie solubilisée dans le dichlorométhane est moins pur mais suffisamment propre pour être fluorée. Le rendement global de la réaction est de 45% (397 mg).

Le produit sort très mal en RMN (en partie à cause de sa faible solubilité dans les solvants chlorés), cependant nous avons pu obtenir les spectres ^{31}P et ^{1}H avec une résolution moyenne.

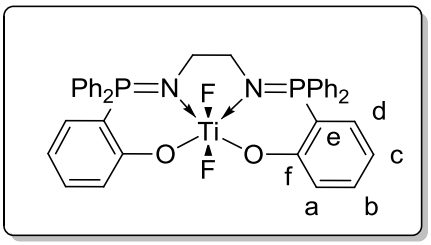
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 500,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 3,38 (m, 4H, CH_2-CH_2) ; 6,80 (m, 2H, **c**) ; 6,94-7,03 (m, 4H, **a** + **d**) ; 7,43 (m, 2H, **b**) ; 7,50 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,60 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,84 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 202,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 31,1 (s)

Complexe 30



Formule brute : $C_{38}H_{32}F_2N_2O_2P_2Ti$

M = 696,48 g.mol^{-1}

Solide beige

Dans un tube de Schlenk, séché à la flamme et mis sous argon, sont introduits le complexe **30** (386 mg, 0,53 mmol) et 4 mL de dichlorométhane fraichement distillé. Une solution du complexe d'étain **32** (425 mg, 1,1 mmol) dans le dichlorométhane (4 mL) est alors ajoutée *via* une canule. Le mélange est alors porté à 35 °C et agité une nuit à cette température. Le mélange est ensuite filtré sur Celite et la solution jaune est concentrée pour obtenir un solide jaune pâle. Ce solide est ensuite lavé plusieurs fois avec du pentane fraichement distillé jusqu'à élimination complète du chlorure d'étain, sous-produit de la réaction. Après une dernière filtration, le produit se présente sous la forme d'une poudre jaune pâle (336 mg, 91%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 600,13 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 3,31 (m, 4H, CH_2-CH_2) ; 6,80 (vtdd, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7,8 Hz, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7,7 Hz, $^{4}J_{H\text{-}P}$ = 3,6 Hz, $^{4}J_{H\text{-}H}$ = 0,6 Hz, 2H, **c**) ; 6,80 (ddd, $^{3}J_{H\text{-}P}$ = 13,3 Hz, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7,7 Hz, $^{4}J_{H\text{-}H}$ = 1,6 Hz, 2H, **d**) ; 6,97 (ddd, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8,4 Hz, $^{4}J_{H\text{-}P}$ = 5,4 Hz, $^{4}J_{H\text{-}H}$ = 0,6 Hz, 2H, **a**) ; 7,40 (vtdd, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8,4 Hz, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7,8 Hz, $^{4}J_{H\text{-}H}$ = 1,6 Hz, $^{5}J_{H\text{-}P}$ = 0,6 Hz, 2H, **c**) ; 7,45 (m, 8H, Ph_{ortho}) ; 7,56 (m, 4H, Ph_{para}) ; 7,72 (m, 8H, $Ph_{méta}$)

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 75,46 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 53,5 (dd, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 17 Hz, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 2,4 Hz, P-CH_2-CH_2-P) ; 115,5 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 121 Hz, **e**) ; 118,2 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 14 Hz, **a**) ; 119,1 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 6 Hz, **c**) ; 126,8 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 94 Hz, Ph_{ipso}) ; 129,0 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 12 Hz, Ph_{ortho}) ; 131,2 (d, $^{4}J_{C\text{-}P}$ = 12 Hz, **b**) ; 132,7 (d, $^{4}J_{C\text{-}P}$ = 3 Hz, Ph_{para}) ; 133,6 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 10 Hz, $Ph_{méta}$) ; 134,8 (bs, **d**) ; 168,9 (s, **f**)

RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121,49 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = 32,2 (s)

RMN $^{19}F\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 282,40 MHz, 298 K) :

δ (ppm) = -126,7 (s)

HR-MS (ESI_{pos}, méthanol/dcm, m/z) : $C_{38}H_{32}FN_2O_2P_2Ti^+$ $[M\text{-}F]^+$

Calculée : 677,14009

Trouvée : 677,14125

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail nous avons synthétisé des ligands hybrides de différentes natures que nous avons étudiés en chimie de coordination.

Dans la première partie nous avons étudié différentes voies de synthèse de ligands cyclopentadiényl-imidazole au départ de la chloroacétone. La première idée était de substituer le chlore par un imidazole puis de former un fulvène via le groupement carbonyle. Dans un second temps nous avons formé le fulvène directement à partir de la chloroacétone. Le chlorofulvène obtenu réagit avec différents nucléophiles pour former des espèces spirocycliques. Nous avons appliqué cette synthèse à l'imidazolate de lithium pour former un nouveau spirane substitué par un imidazole. Celui-ci a ensuite été converti en iodure de méthylimidazolium puis en carbène d'argent. Cette voie de synthèse a également été appliquée au diphénylphosphure de lithium pour former un nouveau phosphinospirane. L'ouverture de ces spiranes fonctionnalisés devrait permettre d'accéder à de nouveaux ligands hybrides en peu d'étapes. Les premières tentatives d'ouverture ont échoué mais plusieurs voies restent à explorer telles que l'action d'hydrure alcalin ou encore l'ouverture par formation d'un complexe organométallique.

Un ligand Cp-$(CH_2)_2$-imidazole a été synthétisé suivant un protocole décrit dans la bibliographie. Nous avons également utilisé cette méthode pour former un ligand équivalent avec un espaceur butyle entre le Cp et l'imidazole. Ces deux ligands ont ensuite été coordinés à du titane pour former deux nouveaux complexes titanocènes dont les structures n'ont pu être clairement établies.

Dans le cadre d'une étude menée en collaboration avec le groupe du Pr P. Dyson sur le potentiel anticancéreux de complexes hétérobimétalliques, nous avons décrit la synthèse d'un nouveau complexe bimétallique Ti-Ru. Un ligand pontant Cp-(CMe_2)-PPhH a été utilisé. L'activité cytotoxique du complexe bimétallique a été évaluée sur des cellules cancéreuses (lignée A2780 et A2780cisR) ainsi que sa capacité d'inhibition de la Cathepsine B. L'activité

cytotoxique est élevée et du même ordre que celles observées pour d'autres complexes Ti-Ru analogues ($IC_{50} \approx 30$ μM). En ce qui concerne sa capacité d'inhibition, il s'avère moins actif que le RAPTA-C. Par la suite, la présence d'une phosphine secondaire au niveau du ligand pontant devrait permettre d'introduire facilement d'autre substituants sur le phosphore et ainsi d'étendre cette étude à une large gamme de complexes hétérobimétalliques.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la chimie de coordination du ligand cycloheptadiényldiphénylphosphine. Ce dernier est obtenu en une étape par hydrophosphination du cycloheptatriène assistée par le *n*BuLi. La présence de deux doubles liaisons en position homoallylique par rapport à l'atome de phosphore lui confère des propriétés particulièrement intéressantes en chimie de coordination. Une série de complexes dans lesquels le ligand est coordiné par la phosphine seule a été synthétisée. En jouant sur les conditions de réaction et notamment sur la stœchiométrie, nous avons obtenu des complexes chélates du platine et du palladium κ^1-(P)-η^2- coordinés. Pour cela, la position du phosphore sur le cycle change par rapport à la phosphine libre pour passer de la position « exo » à la position « endo ». Dans le cas du palladium nous avons montré qu'en solution et à température ambiante il y avait un échange dynamique entre les deux doubles liaisons. Un tel échange n'a pas été observé dans le cas du complexe de Pt. Par des calculs DFT, nous avons montré que cet échange dynamique opère via un mécanisme associatif et que la barrière d'énergie est plus faible dans le cas du Pd que du Pt. L'addition de la cycloheptadiényldiphénylphosphine sur le complexe $[(COD)_2Rh]OTf$ a permis d'accéder à un complexe tridentate de rhodium. Le cycloheptadiène adopte dans ce cas une nouvelle conformation de type « chaise ». Un complexe cationique de rhodium(I) possédant deux ligands hybrides coordinés de façon bi- et tridentate a également été décrit. Là encore, un échange dynamique entre les quatre oléfines des deux ligands a été mis en évidence par RMN.

Les complexes de palladium se sont révélés actifs pour la réaction catalytique de couplage C-C. Même si leur activité reste inférieure aux systèmes de référence, nous avons montré qu'il était possible de diminuer la charge en catalyseur tout en conservant une activité convenable. Les complexes de cuivre ont été testés pour la réaction catalytique d'Ullmann avec une activité supérieure aux systèmes de référence. Ce travail fait actuellement l'objet d'une thèse dans le laboratoire du Pr. J.-C. Hierso. Les premiers tests catalytiques avec les complexes de

rhodium sont également encourageants et méritent d'être approfondis, spécialement pour l'hydrosilylation de cétone.

Un ligand phosphine-oléfine chiral a également été synthétisé au départ du (1R)-Nopol et coordiné à différents métaux de transitions. Certains des complexes formés ont été testés en catalyse asymétrique. Cependant, aucune induction n'a été observée. Il semble que la copule chirale soit trop éloignée du centre métallique, siège de la réaction. Dans le cas du rhodium, nous avons observé un réarrangement du ligand dans la sphère de coordination du métal conduisant à l'ouverture de la partie nopyl pour former un nouveau complexe tridentate ((triméthylcyclohexadiényl)ethyl)phosphine rhodium. Ce complexe à chiralité planaire est obtenu sous la forme d'un mélange racémique. Les conditions réactionnelles devront être optimisées pour pouvoir réaliser ce réarrangement de manière énantiosélective.

La troisième partie de ce manuscrit porte sur une étude réalisée en collaboration avec le Dr. Audrey Auffrant sur des ligands de type bisiminophosphorane. Nous avons réalisé la synthèse de ces ligands et étudié leur chimie de coordination à la fois sous leur forme dicationique, neutre et monoanionique. En version dicationique, ils réagissent instantanément avec $TiCl_4$ pour conduire à des complexes acides de Lewis. Ainsi, six nouveaux complexes de titane(IV) ont été synthétisés et isolés. Des analogues neutres de ces complexes ont été formés avec des oxydes et sulfures de la DPPM et DPP*i*P. La déprotonation des biaminophosphoniums par trois équivalents de base lithiée conduit à la formation des bisiminophosphoraneméthanures correspondants. Ces derniers ont été additionnés au complexe $[(Py)_2Cl_2Ti(=N\textit{t}Bu)]$ pour conduire à de nouveaux complexes η^1,κ^2-(N,N)-bis(phosphimino)méthanures de titane(IV). La coordination tridentade du ligand bisiminophosphoraneméthanures a pu être confirmée par diffraction des rayons X. Un bisaminophosphonium inspiré du Salen a également été synthétisé. Celui-ci peut être déprotoné par quatre équivalents de base lithiée pour réagir avec $(THF)_2TiCl_4$ et former un complexe $[(phosphasalen)TiCl_2]$. Ce dernier a ensuite été converti avec succès en $[(phosphasalen)TiF_2]$. La suite logique de ce travail sera tout d'abord de parfaire la caractérisation des complexes décrits dans ce chapitre puis d'étudier leur potentiel en catalyse notamment en hydrosilylation, hydrophosphination et hydroamination.

Résumé :

Ce manuscrit traite de la synthèse de ligands hybrides et de leur chimie de coordination. La première partie est consacrée aux ligands Cp-imidazole, Cp-imidazolium et Cp-phosphine. Plusieurs voies de synthèse ont été développées pour accéder à ces ligands mixtes. Leur chimie de coordination est également étudiée avec le titane. Dans la seconde, une technique développée au laboratoire pour synthétiser des phosphine-oléfines a été appliquée pour obtenir un ligand phosphine-diène, possédant trois sites de coordination potentiels. Avec différents métaux de transitions, nous avons étudié les modes de coordination de ce ligand hybride. Certains complexes formés ont également été testés en catalyse. Dans la troisième partie a été étudiée la chimie de coordination de bisaminophosphoniums vis-à-vis du titane. Ces ligands ont pu être coordinés à différents états de déprotonation, conduisant à des complexes cationiques ou neutres.

Mots clés : Ligand hybride, chimie de coordination, spirane, imidazole, titane, phosphine-oléfine, couplage d'Ullmann, bisaminophosphonium, bisiminophosphorane, phosphasalen.

Abstract:

This manuscript deals with the synthesis of hybrids ligands and their coordination ability. The first part is dedicated to Cp-imidazole, Cp-imidazolium and Cp-phosphine ligands. Several synthetic routes have been developed to reach these mixed ligands and their coordination chemistry has been studied with titanium. In a second part, a method developed in our laboratory to synthesize phosphine-olefines was applied to obtain a phosphino-diene bearing three potential coordination sites. We have studied the coordination modes of this hybrid ligand using various transition metals and some of the formed complexes were tested in catalysis. In the third part is described the coordination chemistry of bisaminophosphoniums towards titanium. These ligands were coordinated in various deprotonation states, leading to cationics and neutrals complexes.

Keywords : Hybrid ligand, coordination chemistry, spirane, imidazole, titanium, carbene, phosphino-alkene, catalysis, bisaminophosphonium, bisiminophosphorane, phosphasalen.