



Carbènes N-Hétérocycliques : Des catalyseurs en chimie des silicones. Carbodiphosphanes cycliques : Synthèse, coordination et réactivité

Sébastien Marrot

► To cite this version:

Sébastien Marrot. Carbènes N-Hétérocycliques : Des catalyseurs en chimie des silicones. Carbodiphosphanes cycliques : Synthèse, coordination et réactivité. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT : . tel-00195591

HAL Id: tel-00195591

<https://theses.hal.science/tel-00195591>

Submitted on 11 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : chimie moléculaire

par

Sébastien MARROT

***Carbènes N-Hétérocycliques :
Des catalyseurs en chimie des silicones***

***Carbodiphosporanes cycliques :
Synthèse, coordination et réactivité***

Soutenue le 9 Mars 2007 devant la Commission d'Examen :

M. Laurent Saint-Jalmes	Responsable du service chimie à Bluestar Silicones (St Fons)	Rapporteur
M. Marc Taillefer	Directeur de Recherche CNRS (Montpellier)	Rapporteur
M. Michel Etienne	Professeur à l'Université Paul Sabatier (Toulouse)	Président
M. Etienne Fleury	Professeur à L'INSA (Lyon)	Examineur
M. Antoine Baceiredo	Directeur de Recherche CNRS (Toulouse)	Examineur
M. Tsuyoshi Kato	Chargé de Recherche CNRS (Toulouse)	Examineur

Université Paul Sabatier, U.F.R Physique Chimie Automatique
Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée UMR CNRS 5069
118, route de Narbonne – 31062 TOULOUSE Cedex (France)

A ma grand-mère,

Tout ce qui existe dans l'univers est le fruit du hasard et de la nécessité.

Démocrite

Qu'il vive !

Ce pays n'est qu'un vœu de l'esprit, un contre-sépulcre

Dans mon pays, les tendres preuves du printemps et les oiseaux mal habillés
sont préférés aux buts lointains.

La vérité attend l'aurore à côté d'une bougie. Le verre de fenêtre est négligé.
Qu'importe à l'attentif.

Dans mon pays, on ne questionne pas un homme ému.

Il n'y a pas d'ombre maligne sur la barque chavirée.

Bonjour à peine, est inconnu dans mon pays.

On n'emprunte que ce qui peut se rendre augmenté.

Il y a des feuilles, beaucoup de feuilles sur les arbres de mon pays. Les
branches sont libres de ne pas avoir de fruits.

On ne croit pas à la bonne foi des vainqueurs.

Dans mon pays, on remercie.

René Char – Les Matinaux

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Laurent Saint-Jalmes et Marc Taillefer pour avoir bien voulu juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également les professeurs Michel Etienne et Etienne Fleury pour avoir accepté de participer à mon jury. Merci tout particulièrement pour l'échange scientifique qui a suivi la soutenance.

Les différents travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) à l'université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction d'Antoine Baceiredo et Tsuyoshi Kato entre Février 2004 et Janvier 2007. Je tiens à remercier très chaleureusement Antoine pour m'avoir permis de travailler pendant ces trois années au laboratoire, pour m'avoir initié à la chimie du phosphore et pour m'avoir donné la chance de développer en parallèle un sujet sur la polymérisation des silicones. J'ai particulièrement apprécié tes nombreuses connaissances dans ces domaines, ton optimisme au quotidien, ton encadrement et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir et qui ont toujours permis d'avancer dans les sujets. Un immense Merci aussi à Tsuyoshi, qui est pour beaucoup dans l'ensemble des résultats obtenus. Au cours de ces trois ans, j'ai été très sensible à ta rigueur scientifique, à ta créativité débordante, à tes connaissances profondes de la chimie et à ta disponibilité. Je suis très fier d'avoir pu travailler avec toi !

Ces trois années resteront pour moi une expérience très positive et ceci en grande partie grâce à vous deux !

Je remercie également tous les permanents des différentes équipes du laboratoire pour les différents moments partagés au détour de pauses café, réunions, repas, sorties... Je voudrais plus particulièrement remercier Maryse pour son professionnalisme et sa gentillesse au quotidien. Il y a des personnes qui ont comptées pendant ces trois ans et tu en fais partie ! Un « Salut ! » à Heinz et un grand merci pour les différentes structures RX, les conseils sur l'Art de la cristallisation, le cours de cristallographie pratique... Merci de la part du mannequin au coach, Olivier, pour tous les services rendus et les discussions interminables sur la beauté des femmes ! Merci aussi à Pierre pour les commandes de produits... et bonne chimie si tu continues les manips ! Je voudrais aussi dire merci à Sylvette pour être restée stoïque plus d'une fois face au capharnaüm des labos, mais aussi et surtout pour sa gentillesse.

Ces remerciements seraient bien incomplets sans citer mes collègues de bureau, de labo et ami(e)s :

- Oï ! et toute mon amitié à Mathieu, compagnon de pogos des concerts keupons. Je n'oublie pas tes dons de cuisinier, nos échanges de cd's... Rendez-vous très bientôt sur Lyon avec Céline pour arpenter les pentes de la Croix-Rousse !
- De gros bisous à Magalie, mitoyenne de bureau et tellement plus ! Merci pour les matchs de rugby, les soirées, la SFC...
- Des poutous occitanisants bienfaisants et avec l'accent à Isabelle, Delphine, Aimée et Jérôme. Je n'oublie pas les soirées tant attendues du jeudi soir, celles tant appréciées du mercredi soir, celles tant adorées des lundi et mardi soir, le week-end en Aveyron et les fous-rire du bureau.
- Salam Alikoum à Omar... Rendez vous un jour au Liban, à la terrasse d'un café, narguillé et jeu de cartes... le bonheur en somme !
- Et aussi : Fabien (jongleur de balles et de carbènes), Colin (content d'avoir fait ta connaissance ! Quand tu veux pour des randonnées en montagne... En Ariège ou ailleurs), Gad (l'homme aux voyages bien sympathiques... C'est bon de voir des gens écouter Asian Dub Foundation et Django Reinhardt...), Magnus (ok, l'Angleterre a battu la France pour le tournoi des Six Nations... mais on verra pour la coupe du monde), Pascal (merci pour les cd's des VRP), Seb B (...et la cristallisation devient un jeu d'enfant !), Joan (l'avant et l'après Riverside), Stéphane (Silicon Man is here !), Olivier, Sylvie et Stéphanie (la Polymer Team), Sonia et Caro (les piliers de la SFC), Eric (merci pour avoir fait la route en allant à Murcia !) et les nouveaux arrivants : Marie, Aurélie et Matt (bon courage à vous trois !)
- Les Espagnols : Oscar le bienheureux (ses soirées sur la Daurade, ses week-end tranquilles), Rosa (dommage que tu ne sois pas restée plus longtemps !), Ona, Marta et Sergio (merci pour le week-end inoubliable à Hondaribia !)
- Les anciens : Ingrid, Emma, David P, Xavier et David M (quel bonheur cette ascension du Mont Valier fin juin 2004 !), Céline et Christelle (j'ai bien apprécié d'avoir pu partager le bureau avec vous !)
- Bisous à Florence et Virginie et merci pour les discussions du repas de midi...
- Et tous ceux que j'aurais pu oublier : (Mettez votre nom ici).

* * *

Je tiens aussi à remercier affectueusement mes parents, Chris et Mo, pour leur soutien permanent et le puzzle grandeur nature qu'ils m'ont offert voilà bientôt trente ans... Ca avance plutôt bien ! Merci pour tout !

Des pensées fraternelles et bouleégantes pour ma sœur Stéphanie ! Plein de bonnes choses pour votre expérience québécoise avec Seb ! Il me tarde bien de venir vous saluer tabernac' !

Des pensées chaleureuses à toute ma famille !

Je voudrais enfin terminer par la rencontre qui aura été la plus importante de ces trois ans... Merci Mélanie pour être devenue « ma coloc' de coeur » ! you are the one baby !

* * *

Lha Gyalo ! Dé tamtché pam !...^(*)

(*) « Les dieux triomphent ! les démons sont vaincus ! » : Une exclamation de triomphe et un vœu pour la victoire du bien et des déités, que les tibétains crient bruyamment au passage des cols et sur les sommets des montagnes.

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au « Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction de Tsuyoshi Kato et d'Antoine Baceiredo. Les études théoriques ont été réalisées par Fernando Cossio à l'Université de San Sebastian-Donostia.

Conditions générales de manipulation

Sauf mention particulière, toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon sec en utilisant les techniques classiques de Schlenk. Les solvants utilisés ont été fraîchement distillés sous argon sec et séchés selon les méthodes appropriées : le dichlorométhane sur pentoxyde de phosphore ; le pentane, l'acétonitrile et le chloroforme sur hydrure de calcium ; le tétrahydrofurane, l'éther éthylique et le toluène sur sodium.

Pour la partie silicones, D₄ a été séché par distillation azéotropique avec du toluène et a été conservé sur tamis moléculaire 4 Å. t-BuOH, MeOH et BnOH ont été séchés sur CaH₂ puis distillés à Patm sous Ar ou sous pression réduite (BnOH) et conservés sur tamis moléculaire 4 Å. D₄, M₂ et l'ensemble des huiles silicones ont été fournis par Rhodia Silicones. Les Carbènes N-Hétérocycliques (NHCs) ont été préparés selon les méthodes préalablement décrites dans la littérature.

Appareillage

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN ³¹P, ¹H, ¹³C, ¹⁹F et ²⁹Si ont été effectués sur des appareillages Bruker AC200, WM250 ou Avances 300.

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en ppm. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. La référence est Me₄Si pour le ¹H, ¹³C et ²⁹Si, l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ³¹P et l'acide trifluoroacétique pour le ¹⁹F. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), aro (aromatique).

Chromatographie par perméation de gel (GPC) :

Pour la partie silicones, le degré de conversion et la distribution des masses moléculaires ont été obtenus par chromatographie par perméation de gel (GPC) avec un appareillage de type HP 1050 Series. Celui-ci a été équipé avec deux colonnes GPC Waters styragel (7.8×300 mm, HR4 et HR4E) chauffées à 35°C. L'éluant utilisé est le toluène. La détection de l'échantillon a été faite à 35°C par un réfractomètre Waters 410. Une calibration a été faite en utilisant des échantillons de polystyrènes de Polymer Laboratories.

Infra-rouge (IR) :

Appareil Perkin-Elmer 1600

Rayons X (RX) :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Heinz Gornitzka sur un diffractomètre Bruker-AXS CCD-1000. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97¹ et SHELXL-97².

Point de fusion :

Appareil digital Electrothermal.

Etudes théoriques :

Les études théoriques ont été effectuées avec le logiciel de calcul Gaussian³. Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP^{4,5} et la base de Pople 6-31+G(d,f).

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

chaque état de transition nous avons cherché systématiquement quels minima lui étaient connectés. Nous avons fait pour cela un calcul de type Intrinsic Reaction Coordinates (IRC).

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

Des calculs de type NBO⁶ (Natural Bonding Orbital) ont été effectués. Il s'agit d'un traitement mathématique des fonctions propres, obtenu après un calcul itératif, permettant de localiser les doublets électroniques soit sur deux centres (liaison), soit sur un centre (paire libre). Un tel calcul permet de représenter les fonctions propres initiales sous une forme localisée correspondant au modèle de Lewis. Une paire libre, localisée sur un seul centre, est développée sur les orbitales atomiques de l'élément concerné. Une orbitale σ ou π est développée sur les orbitales s, p, d des deux centres impliqués dans la liaison.

Références :

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [2] G. M. Sheldrick, *Göttingen* **1997**.
- [3] Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman J. C. Burant S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. K. Rabuck, Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.11.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.
- [4] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098-3100
- [5] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785-789.
- [6] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926. b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211-7218.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I	
Carbènes N-Hétérocycliques : des catalyseurs en chimie des silicones	5
A- Introduction bibliographique	7
B- Polymérisation de D4	11
I- Polymérisation de D4 : Approche qualitative	11
I-1- Rôle de catalyseur du carbène	11
I-2- Rôle d'amorceur de l'alcool	12
I-3- Critères de polymérisation	13
I-3-1- Nucléophilie et encombrement stérique des carbènes	13
I-3-2- Choix de la base pour la déprotonation de l'imidazolium	14
I-3-3- pKa de l'alcool	15
II- Cinétique de polymérisation	17
III- Polymérisation de D4 : Approche quantitative	19
III-1- Contrôle des longueurs de chaînes : effet de l'alcool	19
III-2- Contrôle des longueurs de chaînes : différents amorceurs ROH	20
III-2-1- Influence de l'encombrement stérique de l'alcool	20
III-2-2- Cas particulier de la N-diéthylhydroxylamine	21
IV- Réactivité des carbènes vis-à-vis des silanols	22
V- Mécanisme en présence de carbène et d'alcool	23
VI- Vers un meilleur contrôle des longueurs de chaînes	24
VI-1- Influence d'un agent de terminaison	24
VI-2- Influence d'un amorceur sans proton	25
VII- Copolymérisation	26
VII-1- Vérification de l'activité du catalyseur	26
VII-2- Copolymérisation par ajout de monomère D ^{vinyl}	27
VIII- Désactivation du catalyseur	28
VIII-1- Désactivation du catalyseur par neutralisation par H ₃ PO ₄	28
VIII-2- Désactivation par chauffage	29
VIII-2-1- Tests préliminaires	29
VIII-2-2- Optimisation des conditions	30

IX- Amélioration du procédé : polymérisation de D₄ à l'air	31
X- Conclusion et perspectives	32
C- Polycondensation	33
I- Activité des carbènes N-Hétérocycliques pour la polycondensation	33
I-1- Choix des carbènes	33
I-2- Cinétique de la polycondensation	34
I-3- Influence de la quantité de carbène sur les longueurs des chaînes	35
II- Copolymérisation	36
II-1- Activité du carbène après polycondensation	36
II-2- Polycondensation couplée à la ROP	37
II-3- Réaction de redistribution	38
III- Conclusion et perspectives	39
D- Partie expérimentale	40
E- Références bibliographiques	42
Chapitre II	
Carbodiphosphoranes : Introduction bibliographique	45
I- Les carbodiphosphoranes : composés dérivés des ylures	47
I-1- Les ylures de phosphonium	47
I-2- Quelle structure pour les carbodiphosphoranes ?	48
II- Etude structurale des carbodiphosphoranes :	49
II-1- Géométrie des CDPs et longueurs des liaisons P=C	49
II-2- Structure électronique des CDPs	51
II-3- Conclusion	52
III- Synthèse des carbodiphosphoranes	52
III-1- Approches synthétiques de CDPs acycliques	52
III-1-1- Déprotonation, déshydrogénation et déchlorination	52
III-1-2- Oxydation des bisphosphinométhanes	55
III-1-3- Réarrangement prototropique	56
III-1-4- Synthèse à partir de phosphino(phosphonio)carbènes	57
II-2- Approche synthétiques de CDPs cycliques	58

III-2-1- Cyclisation des bisphosphinométhanes	58
III-2-2- Réarrangement	59
III-2-3- Cyclisation d'un phosphino(phosphonio)carbène	60
IV- Réactivité des carbodiphosphoranes en synthèse organique	61
IV-1- Réactivité des CDPs comme bases	61
IV-2- Formation d'adduits	62
IV-2-1- Réactions avec des cumulènes	62
IV-2-2- Réaction d'oxydation avec S, Se et Te	63
IV-3- Réactions de Wittig	64
IV-3-1- Synthèse d'aryléthynylphosphonium	64
IV-3-2- Réaction avec un composé dicarboxylé	65
IV-3-3- Synthèse de phosphallènes et d'allènes tétra-substitués	66
V- Chimie de coordination des carbodiphosphoranes	67
V-1- Mode de coordination simple	67
V-2- Cas particulier des complexes à groupements carbonyles	69
V-3- Modes de coordination double et triple	70
V-4- Phénomène de prototropie et ligands bidentates	72
V-5- Stabilisation des espèces cationiques	74
V-6- Les CDPs : des ligands à 4 électrons	74
V-6-1- Complexe dinucléaire d'Au	75
V-6-2- Complexes dinucléaires de Cd et de Zn	75
VI- Perspectives	76
VII- Références bibliographiques	78

Chapitre III

Carbodiphosphoranes cycliques : des ligands σ-donneurs	83
---	-----------

I- Encombrement stérique et cyclisation	86
I-1- Cyclisation à partir de $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$: voie A	86
I-2- Cyclisation à partir de $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2$: voie B	88
I-3- Variation des conditions opératoires	90
I-4- Conclusion	90

II- Les cations α,α'-diphosphorés : des précurseurs de CDPs cycliques	91
III- Synthèse de CDPs cycliques encombrés à 5 chaînons	94
III-1- Choix du cation α,α' -diphosphorés	94
III-2- Choix de la base : réactivité particulière des lithiens	94
III-3- Déprotonation des cations α,α' -diphosphorés	95
III-4- Validation chimique par réaction avec l'iodure de méthyle	97
III-5- Stabilité thermique des composés synthétisés	98
IV- Etude structurale des CDPs cycliques synthétisés	99
IV-1- Etude expérimentale par diffraction des rayons X	99
IV-2- Etude théorique par DFT	99
V- Coordination des CDPs cycliques synthétisés	101
V-1- Réaction avec $[\text{Rh}(\text{norbor})\text{Cl}]_2$ et $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$	101
V-2- Réaction avec $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	103
V-3- Réaction avec CuCl	104
VI- Conclusion et perspectives	106
VII- Partie expérimentale	107
VIII- Références bibliographiques	123
Chapitre IV	
Carbodiphosphoranes cyliques : un nouveau type de carbénoïdes	125
I- Interconversion carbodiphosphorane – diphosphinocarbène	129
I-1- Réaction de thermolyse	129
I-2- Mise en évidence de l'interconversion	132
I-3- Piégeage par le ter-butylisonitrile	133
II- Etude théorique de l'interconversion	133

III- Réactivité des carbodiphosphoranes en présence de nitriles	136
III-1- Compétition des réactions de réarrangements	136
III-2- Thermolyse en présence de diméthylcyanamide	139
IV- Réactivité des carbodiphosphoranes en présence de benzaldéhyde	141
V- Conclusion et perspectives	145
VI- Partie expérimentale	146
VII- Références bibliographiques	156
Conclusion générale	157
Annexes : Données Cristallographiques	161

Introduction générale

Ces dernières années, l'utilisation des carbènes N-Hétérocycliques (NHCs) comme ligands pour la préparation de catalyseurs organométalliques mais aussi comme catalyseurs organiques a fortement augmentée. Ce succès provient d'une part de l'influence qu'exerce ces ligands riches en électrons et stériquement encombrés sur l'activité des complexes métalliques dans lesquels ils sont incorporés. D'autre part, la transformation des composés organiques catalysée par des molécules organiques neutres comme les NHCs est devenue une thématique de recherche importante grâce à la diversité structurale significative de ces catalyseurs, leur faible coût de revient, les conditions douces de réaction, et l'absence de contamination métallique. Au laboratoire, nous souhaitons développer de nouveaux ligands et réactifs présentant des caractéristiques similaires aux NHCs et nous avons pensé que les carbodiphosphoranes pouvaient être de bons candidats.

Le travail exposé dans ce mémoire abordera deux problématiques complémentaires :

Dans la première partie, nous montrerons que les NHCs peuvent être utilisés comme catalyseurs organiques nucléophiles en chimie des silicones.

Dans la seconde partie, nous présenterons une étude bibliographique sur les carbodiphosphoranes (CDPs), composés diphosphorés riches en électrons et présentant une réactivité particulière et des modes de coordination originaux.

Dans la troisième partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à des CDPs cycliques encombrés et nous montrerons que ces espèces sont comme les NHCs de très bons ligands σ -donneurs en chimie organométallique avec des applications envisageables en catalyse homogène

Enfin, **dans une quatrième partie**, nous nous pencherons sur la réactivité de ces CDPs cycliques encombrés. Une réaction de thermolyse mettra en évidence un réarrangement d'un CDP en 1,2 λ^5 -azaphosphète. Nous montrerons aussi que ces composés peuvent être considérées comme des équivalents synthétiques de diphosphinocarbènes, analogues phosphorés des NHCs.

Chapitre I :

Carbènes N-Hétérocycliques :

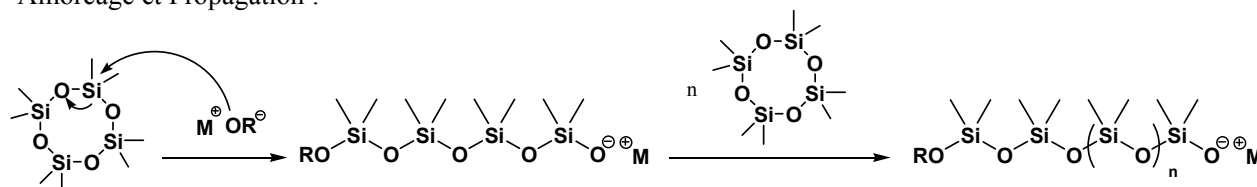
Des catalyseurs en chimie des silicones

A- Introduction bibliographique :

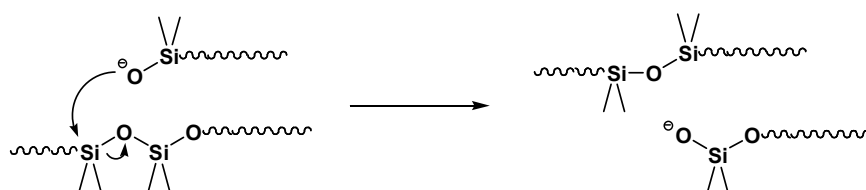
Les polysiloxanes ou polymères silicones appartiennent à une classe de polymères qui possèdent des propriétés uniques¹ : stabilité thermique, température de transition vitreuse basse, résistance aux ultraviolets et à l'oxydation, résistance électrique, tension de surface très faible... Ces polymères sont ainsi utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie (électronique, textile, plastique, peinture, automobile, matériaux de construction, agro-alimentaire et médicale).

D'un point de vue synthétique, les polysiloxanes peuvent être obtenus par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des cyclosiloxanes. Le monomère le plus accessible, l'octaméthylcyclasiloxane (D₄), possède une tension de cycle faible et nécessite généralement l'emploi de nucléophiles forts pour amorcer la polymérisation. Dans ce cas, des transferts de chaînes sont inévitables (réactions de redistributions). Finalement, la polymérisation aboutit à la formation de chaînes polymères de haut poids moléculaires, de polymolécularités élevées, et contaminées par la présence d'espèces cycliques (réactions de dépolymérisation ou « back-biting ») (Figure 1).

Amorçage et Propagation :



Redistribution:



Dépropagation ou "back-biting" :



Figure 1 : Polymérisation par ouverture de cycle de D₄

Le seul moyen de minimiser ces réactions secondaires et d'obtenir des distributions de masses molaires plus étroites est de polymériser par voie anionique l'hexaméthylcyclsiloxane D₃, un monomère dont la tension de cycle est plus forte que D₄. D₃ peut ainsi facilement réagir avec des nucléophiles faibles comme les silanolates de lithium (RSiO⁻Li⁺). Dans ce cas, des polymères linéaires avec un très bon indice de polymolécularité peuvent être synthétisés. Cependant, le coût et la toxicité de ce monomère limitent son utilisation dans l'industrie.

Une seconde méthode efficace pour la synthèse de polysiloxanes est la condensation des oligosiloxanes par l'intermédiaire de leurs fonctions silanols terminales (Figure 2). Cette réaction a lieu en présence de catalyseurs de type acide ou base (faible) mais les réactions de redistribution sont, une fois de plus, difficiles à éviter.



Figure 2 : Polycondensation des oligodiméthylsiloxane α,ω -silanols

Industriellement, la polycondensation des huiles linéaires oligodiméthylsiloxane α,ω -silanols et la ROP par voie anionique de D₄ sont couramment utilisées. Ces procédés nécessitent alors une étape de dévolatilisation pour éliminer l'ensemble des espèces de bas poids moléculaires (essentiellement des espèces cycliques).

Il est dans tous les cas difficile d'obtenir 100 % de conversion de monomère. En chimie des silicones, l'équilibre chaîne-cycle est un des problèmes majeurs et à ce jour aucune solution n'a été trouvée pour y remédier.

Ces dernières années, des avancées spectaculaires ont vu le jour dans le domaine des carbènes N-Hétérocycliques (NHCs)², autant en catalyse organométallique⁴ qu'en synthèse et en catalyse organique⁴. En effet, les diaminocarbènes sont à la fois des bases fortes, mais aussi de très bons nucléophiles. Ils se sont révélés être de bons catalyseurs pour des réactions habituellement catalysées par les nucléophiles : transestérification⁵, condensation benzoïne⁶, réaction de Stetter⁷, trifluoro et cyanomethylsilylation⁸.

En chimie des polymères, les NHCs ont été utilisés par Hedrick pour catalyser la polymérisation des esters cycliques⁹ (Figure 3). Il a notamment montré que les NHCs permettaient d'avoir un caractère vivant pour la polymérisation. Des copolymères à blocs originaux ont même pu être synthétisés par cette approche.

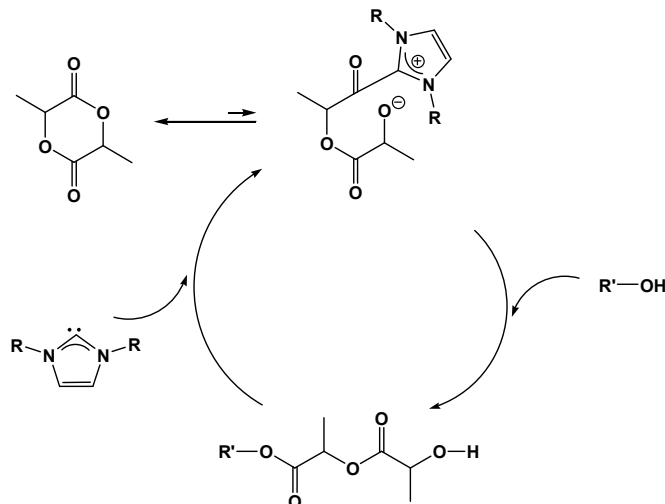
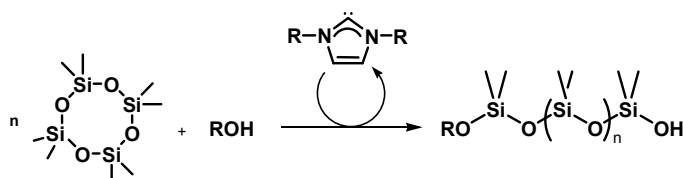


Figure 3 : ROP des esters cycliques catalysée par les NHCs

Récemment, au laboratoire, nous avons découvert que la réaction de polymérisation de D_4 et la polycondensation des oligodiméthylsiloxane α,ω -silanols pouvaient avoir lieu en présence de carbènes N-Hétérocycliques¹⁰ (Figure 4). Dans un contexte industriel, où le remplacement des espèces métalliques par des catalyseurs non polluants est devenu une priorité, ces résultats nous ont incités à approfondir notre étude sur l'utilisation des carbènes comme catalyseurs nucléophiles organiques en chimie des silicones.

Polymérisation par ouverture de cycle :



Polycondensation :

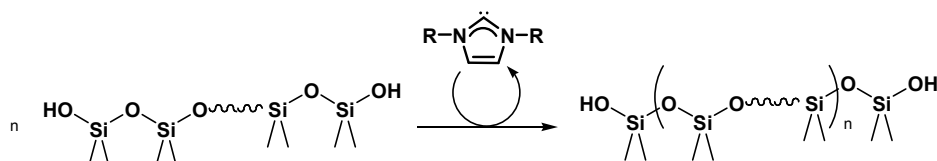


Figure 4 : ROP de D_4 et polycondensation catalysées par les NHCs

L'objectif général de ce travail est : (a) de mettre au point un système catalytique organique efficace en chimie des silicones, (b) d'approfondir la compréhension et la maîtrise des NHCs en polymérisation, (c) de développer une nouvelle approche pour l'obtention de copolymères à blocs. Pour cela, nous nous intéresserons aux deux thématiques suivantes : Polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des polysiloxanes cycliques et polycondensation d'oligopolydiméthylsiloxanes α,ω -disilanol.

B- Polymérisation de D₄ :

I- Polymérisation de D₄ : Approche qualitative

Au sein de notre groupe, des essais préliminaires ont démontré qu'un système « Carbène/tBuOH » était actif pour la polymérisation de D₄ (Figure 5).

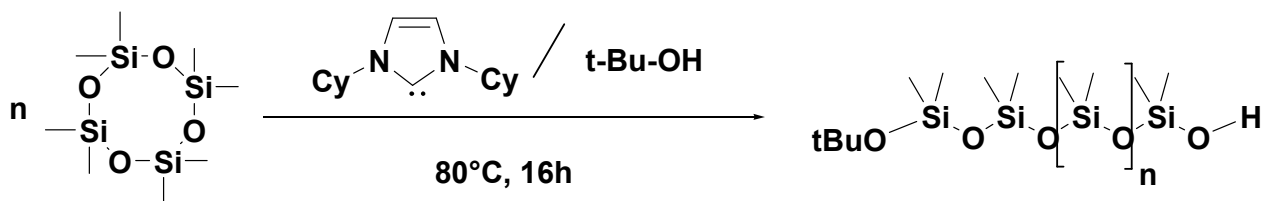


Figure 5 : Polymérisation de D₄ par un système « carbène/tBuOH »

Nous nous sommes donc tout d'abord intéressé à l'attribution des rôles de catalyseur et d'amorceur pour les espèces potentiellement actives du système « carbène/tBuOH » : carbène, alcool et sels minéraux.

I-1- Rôle de catalyseur du carbène :

Dans un premier temps, un essai de polymérisation de D₄ a été effectué en présence de *t*BuOH seul. Au bout de 16 h de réaction à 80°C, aucune augmentation de la viscosité n'a été observée et une analyse RMN a confirmé la seule présence du monomère D₄.

Puis, des essais de polymérisation de D₄ ont été effectués en présence des NHCs **1** et **2** à 80°C (Figure 6). Ceux-ci ont été préparés par déprotonation d'un sel d'imidazolium par *t*BuOK puis isolés et cristallisés. Au bout de trente minutes seulement, la forte augmentation de viscosité du milieu permet de valider de façon qualitative la formation d'un polymère.

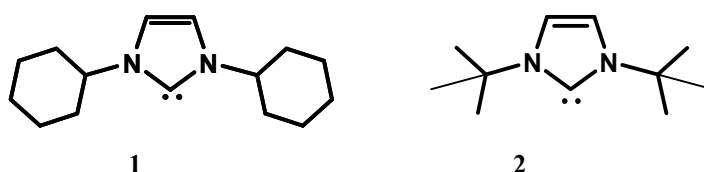


Figure 6

Les carbènes cristallisés restent néanmoins des espèces sensibles à l'air et à l'humidité qu'il est parfois difficile de conserver. Aussi, pour des raisons pratiques, nous avons souhaité faire nos essais de polymérisation en préparant les carbènes « in situ ».

Pour être utilisée en polymérisation, la solution carbénique (THF) est filtrée pour éliminer les sels formés lors de la déprotonation des imidazoliums par la base. Cependant une partie de ces sels peuvent rester en solution... et pourraient éventuellement catalyser la polymérisation.

Pour vérifier ce dernier point, la réactivité des carbènes cristallisés a été comparée à celle des carbènes formés « in situ ». Dans les deux cas, les essais de polymérisation ont donné les mêmes résultats. Nous en avons déduit que les sels de triflate restaient chimiquement inertes vis à vis de D₄.

Ainsi, avec ces résultats, le rôle de catalyseur joué par les carbènes pour la polymérisation de D₄ est mis en évidence. De plus, une préparation « in situ » de notre système catalytique ne perturbe pas les caractéristiques de la polymérisation.

I-2- Rôle d'amorceur de l'alcool :

Pour la polymérisation des esters cycliques, Hedrick et al. utilise des alcools ROH comme amorceurs de chaînes polymères. Nous avons alors fait l'hypothèse que les alcools pouvaient jouer un rôle similaire pour la polymérisation de D₄. Nous devions donc obtenir logiquement des chaînes polydiméthylsiloxanes de formule générale suivante :



Aussi, afin d'étudier les motifs présents en bouts de chaîne sur nos polymères, un polydiméthylsiloxane de faible masse molaire a été synthétisé et caractérisé par RMN (Figure 7) :

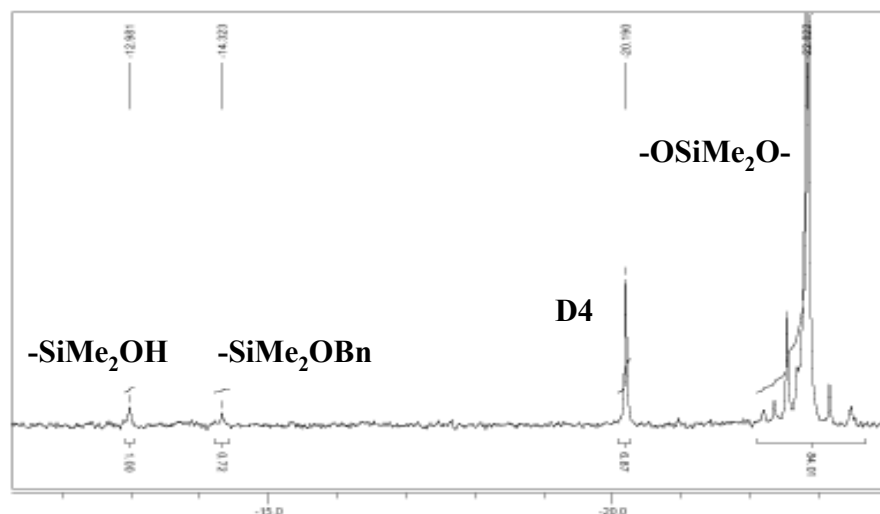


Figure 7 : RMN ^{29}Si (C_6D_6) d'une chaîne polydimethylsiloxane (M_n : 4876 ; I_p : 1.57 ; % : 86) ; carbène **1** : 10 000 ppm/ D_4 ; D_4/BnOH : 1 ; 80°C – 16 h ; Ar

L'analyse par RMN ^{29}Si permet de voir en quantité stœchiométrique deux signaux à -13 et -14 ppm correspondant respectivement à Si-OH et Si-OBn et prouvant l'incorporation de l'alcool à une des extrémités des chaînes polymères. Notre hypothèse a pu être ainsi vérifiée : l'alcool joue ici le rôle d'amorceur pour la polymérisation de D_4 .

I-3- Critères de polymérisation :

Au cours de nos travaux, nous avons mis en évidence plusieurs paramètres à prendre en compte pour la réalisation de la polymérisation : choix du carbène lui-même, choix de la base pour la déprotonation de l'imidazolium et choix de l'alcool en fonction de son pKa. Ces différents points vont être développés maintenant.

I-3-1- Nucléophilie et encombrement stérique des carbènes :

Dans un premier temps, nous avons voulu étudier l'influence de l'encombrement stérique et de la nucléophilie des carbènes sur leur activité en polymérisation de D_4 .

Pour cela, le N-N,di(mésityl)imidazol-2-ylidène **3** a été choisi (Figure 8). Comparé à **1** et **2**, le carbène **3** possède un plus fort encombrement stérique et un caractère moins nucléophile du fait de la présence de groupements électroattracteurs portés par les azotes.

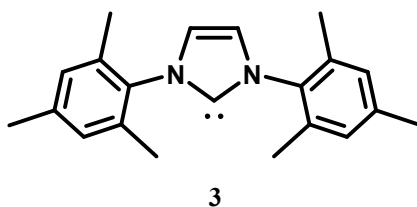


Figure 8

Testé pour la polymérisation de D₄, ce carbène s'est avéré inactif. Ce résultat indique que l'encombrement stérique et la nucléophilie ne doivent surtout pas être négligés lors du choix de notre catalyseur. Cependant, il est difficile de savoir lequel de ces deux paramètres a le plus de poids vis-à-vis de l'activité du carbène.

I-3-2- Choix de la base pour la déprotonation de l'imidazolium :

Lors de l'étape de déprotonation du N,N,di(cyclohexyl)imidazolium **4**, le choix de la base et plus particulièrement le choix du contre cation de celle-ci s'est avéré très important pour l'activité du carbène en polymérisation. Dans notre cas, nous avons utilisé comme bases des bis(triméthyl)silylamidures dont le contre cation est un métal alcalin (noté M-HMDS ; M = Li, Na, K). Cette voie de synthèse est déjà décrite dans la littérature¹¹. Elle conduit à la formation des carbènes complexés sur le métal. Les complexes NHCs **1-M** ont donc été préparés et analysés en ¹³C RMN (Figure 9 + Tableau 1).

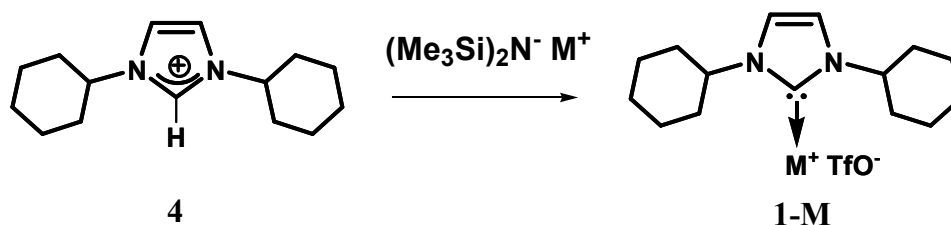


Figure 9 : Synthèse du carbène 1-M

Metal	^{13}C (ppm)	Polymerisation
-	210	Oui
K	207	Oui
Na	203	Oui (15-C-5)
Li	191	Non

Tableau 1 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (THF d_8) des centres carbéniques et activité des carbènes pour la polymérisation de D_4 ; carbène **1** : 1000 ppm/ D_4 ; 80°C – 16 h ; Ar.

Parce que l'interaction carbène-métal devient plus forte quand on passe du potassium au lithium (blindage du signal du centre carbénique en RMN ^{13}C), la nucléophilie du carbène **1-M** peut être facilement modifiée.

Dans notre cas, aucune polymérisation n'a été amorcée avec **1-Li** pour lequel le NHC est fortement lié au métal lithium. Par contre, la polymérisation a été observée en présence de **1-Na** qui présente une interaction plus faible. De plus, l'addition de d'éther couronne 15-C-5, connu pour complexer les cations Na^+ , accélère la réaction. Enfin, lorsque le carbène est préparé avec KHMDS, nous observons une précipitation de KOTf et la formation du carbène libre. La polymérisation a alors lieu rapidement.

Les deux données qualitatives précédentes indiquent que l'étape d'initiation dépend de la nucléophilie du carbène. Ceci nous laisse penser que la polymérisation commence par une attaque nucléophile du carbène sur un atome de silicium de D_4 .

I-3-3- pKa de l'alcool :

Dans un deuxième temps, nous avons porté notre attention sur différents amorceurs de type alcool. L'influence de leur pKa vis-à-vis de la polymérisation a été étudiée.

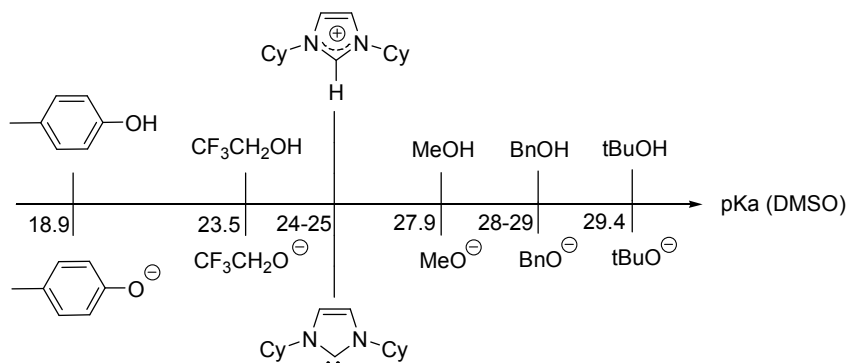


Figure 10 : Echelle de pKa

Pour cela, des réactions de polymérisation de D_4 (80°C – 16 h) ont été effectuées en présence de carbène **1** (1000 ppm/ D_4) et d'alcools de pKa différents¹² (Figure 10). Pour l'ensemble des essais, nous avons fait varier le rapport monomère/ROH :

- $t\text{BuOH}$, MeOH , BnOH ($\text{pKa} > \text{pKa}_{\text{imidazolium/carbene}}$) : la polymérisation est observée quel que soit le rapport D_4/ROH .
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{pKa} \approx \text{pKa}_{\text{imidazolium/carbene}}$) : absence de polymérisation pour $D_4/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} < 200$.
- Crésol ($\text{pKa} < \text{pKa}_{\text{imidazolium/carbene}}$) : absence de polymérisation pour l'ensemble des essais.

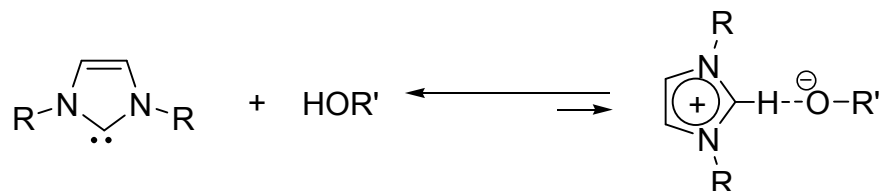


Figure 11 : Equilibres acido-basique

Ces résultats montrent qu'il est primordial de choisir un alcool dont le pKa est plus élevé que celui du couple imidazolium/carbène. Avec des alcools dont le pKa est inférieur, il y a sans doute reprotonation du carbène et donc désactivation de celui-ci (Figure 11). Ce résultat confirme, indirectement, que la première étape de la polymérisation est une attaque nucléophile du carbène sur D_4 .

II- Cinétique de la polymérisation :

Afin de connaître l'influence du carbène et de l'alcool sur la vitesse de polymérisation, nous avons mené en parallèle plusieurs études cinétiques de la polymérisation de D_4 à 80°C . L'évolution du taux de conversion en fonction du temps a été tout d'abord suivi en GPC (Figure 12) : Essai 1 : carbène : 3000 ppm/ D_4 , BnOH/carbène : 1 ; Essai 2 : carbène : 3000 ppm/ D_4 , BnOH/carbène : 20 ; Essai 3 : carbène : 500 ppm/ D_4 , BnOH/carbène : 20

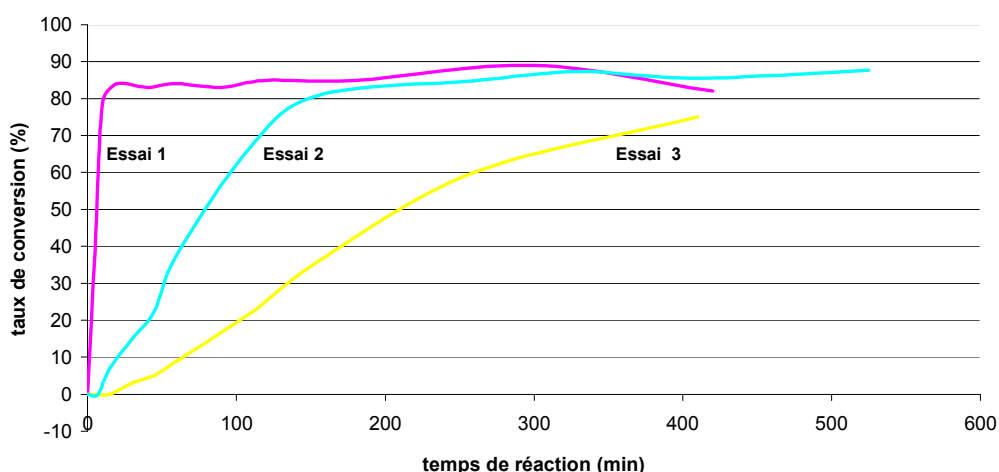


Figure 12 : Cinétique de polymérisation de D_4 catalysée par le carbène 1 en présence d'alcool benzylique ; 80°C ; Ar

Une augmentation de la quantité de carbène accélère fortement la cinétique (Essais 2 et 3). Pour une même quantité de carbène, une augmentation de la quantité d'alcool ralentit la cinétique (Essais 1 et 2).

Pour l'essai 1, l'équilibre thermodynamique est atteint seulement au bout de vingt minutes de polymérisation, contre 1 h30 pour l'essai 2 (augmentation de la quantité d'alcool) et plus de 7 h pour l'essai 3 (diminution de la quantité de carbène).

Dans un second temps, le caractère « vivant » et « contrôlé » de la polymérisation a été étudié. Nous avons observé une corrélation linéaire entre la masse molaire et le taux de conversion (Figure 13). De plus, l'incorporation de notre amorceur alcool et la présence de fonctions silanols actives en bout de chaînes ont été prouvées précédemment. Ces observations vont dans le sens d'une polymérisation vivante.

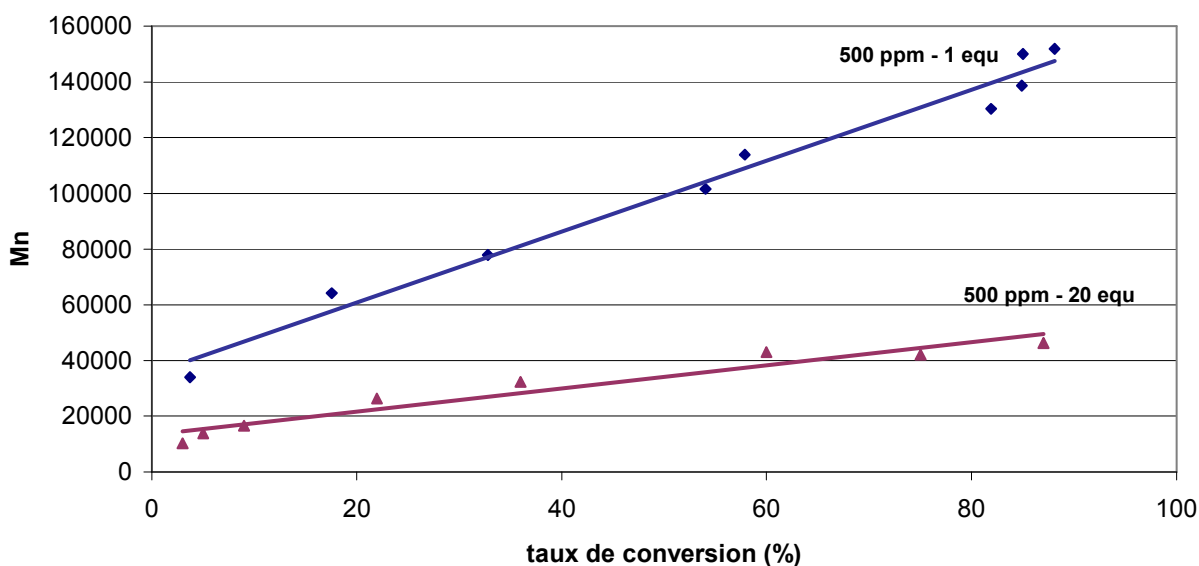


Figure 13 : Masses molaires en fonction du taux de conversion pour la polymérisation de D_4 : carbène 1 : 500 ppm/ D_4 ; BnOH/carbène : 1 ou 20 ; 80°C ; Ar

Malheureusement, cette corrélation n'est pas en accord avec une polymérisation totalement contrôlée : D'une part, nous observons une augmentation du I_p lorsque le taux de conversion augmente. Il est probable que des réactions de redistribution soient à l'origine de ce phénomène.

D'autre part, le M_n expérimental est toujours plus important que le M_n théorique (Figure 14). Cette différence est due, dans les premiers temps de la polymérisation (taux de conversion $< 5\%$), à une croissance plus rapide du M_n que celle attendue. Ceci indique que l'étape de propagation est plus rapide que l'étape d'amorçage. Par la suite (taux de conversion $> 5\%$), un comportement similaire à la théorie est observé indiquant malgré tout un certain contrôle de la polymérisation.

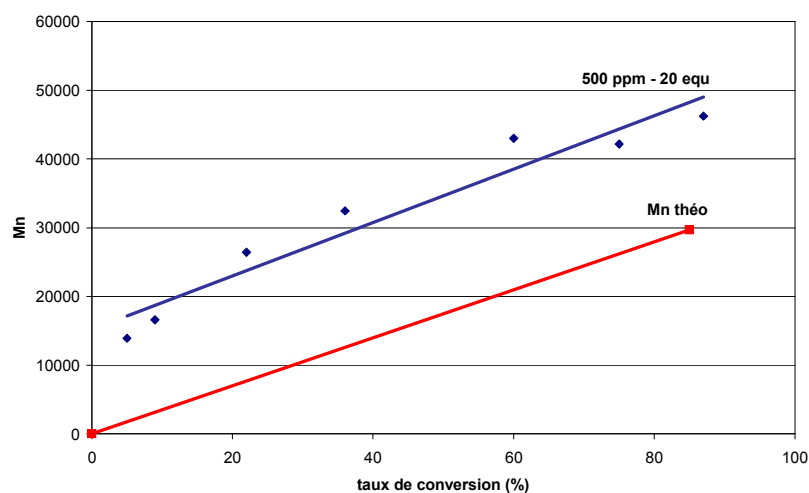


Figure 14 : Comparaison M_n théorique et M_n expérimental

III- Polymérisation de D₄ : Approche quantitative

L'étude cinétique permet de montrer l'influence de la quantité de carbène et d'alcool sur la vitesse de polymérisation. Mais une variation de la quantité de ces espèces a-t-elle une incidence sur les masses molaires des polymères ?

III-1- Contrôle des longueurs de chaînes : effet de l'alcool

Pour le vérifier, la polymérisation de D₄ a été effectuée dans un premier temps en fixant le rapport D₄/BnOH et en faisant varier la quantité de carbène 1 (Tableau 2-[A]). Dans un second temps, la quantité de carbène a été fixée et nous avons fait varier la quantité d'alcool (Tableau 2-[B]).

[A]	carbène (ppm/D ₄)	Mn [10 ³]	Ip	%
	500	37	1,56	82
	1000	37	1,54	85
	3000	38	1,6	85

[B]	D ₄ /BnOH	Mn [10 ³]	Ip	%	Mn theo [10 ³]
	1000	210	1,65	86	250
	200	124	1,61	85	50
	50	48	1,68	85	13

Tableau 2 : [A] : variation de la quantité de carbène 1 (D₄/BnOH = 40; 80°C – 16 h) ;

[B] : variation de la quantité d'alcool (1 1000 ppm/D₄ ; 80°C – 16 h)

Pour [A], les mêmes caractéristiques (Mn, Ip, %) sont observées pour les polymères obtenus. Pour [B], un contrôle des longueurs de chaînes est observé. Ces résultats confirment les rôles de catalyseur pour le carbène et d'amorceur pour l'alcool et sont en accord avec les résultats qualitatifs présentés précédemment.

Cependant, des différences existent entre le Mn expérimental et le Mn théorique (Tableau 2-[B]). Dès que la quantité d'alcool augmente, le Mn expérimental est plus élevé que le Mn théorique. Nous pouvons supposer que, sur la quantité d'alcool introduite, une partie seulement

amorce la polymérisation. Nous obtenons ainsi logiquement des chaînes polymères plus longues que ce que nous attendions.

III-2 Contrôle des longueurs de chaîne : différents amorceurs de type alcool

Le rapport D₄/BnOH permet de réguler la longueur des chaînes mais pas de façon encore satisfaisante. Nous avons donc, par la suite, recherché des amorceurs pour lesquels nous aurions un meilleur contrôle des masses molaires.

II-2-1 Influence de l'encombrement stérique de l'alcool :

Pour commencer, nous avons effectué la polymérisation de D₄ en présence d'alcools de classe différentes afin d'étudier l'influence de l'encombrement stérique :

	tBuOH ^a	MeOH ^b	BnOH ^a	
D ₄ /ROH	Mn [10 ³]	Mn [10 ³]	Mn [10 ³]	Mn théo
1000	216	218	211	250
330	190	164	157	83
200	146	128	125	50
100	144	122	75	25
50	138	72	49	13
15	114	28	17	4

Tableau 3 : Polymérisation de D₄ avec différents alcools :
carbène **1** : 1000 ppm/D₄ ; a) 80°C – 16 h ; b) 50°C – 16 h ; Ar

Lorsque la quantité d'amorceur augmente, la diminution progressive des masses molaires des polysiloxanes est observée. Ces résultats montrent aussi qu'un meilleur contrôle des masses molaires est obtenu lorsque les amorceurs sont des alcools primaires (BnOH et MeOH). Dans le cas d'un alcool tertiaire encombré (*t*BuOH), seule une légère diminution des masses est observée, et ceci même en présence d'un large excès d'amorceur.

Ainsi, cette étude indique qu'avec un alcool peu encombré comme amorceur, nous avons une étape d'initiation plus rapide que l'étape de propagation. Le système catalytique est alors plus efficace et la polymérisation mieux contrôlée.

III-2-2 Cas particulier de la N-diéthylhydroxylamine :

En cherchant de nouveaux amorceurs de type alcools, nous nous sommes intéressés à la N-diéthylhydroxylamine. Celle-ci est notamment reconnue comme catalyseur bifonctionnel (acide et basique) pour des réactions entre silanols et alkoxyxilanes¹³. Nous avons testé cet amorceur pour la polymérisation de D₄.

D ₄ /Et ₂ NOH	Mn [10 ³]	Ip	%
200	304	1,73	85
100	290	1,75	85
50	191	1,8	86
10	161	1,63	85

Tableau 4 : Polymérisation de D₄ en présence de Et₂NOH :

carbène **2** : 1000 ppm/D₄ ; 80°C – 16 h ; Ar

Dans ce cas, les chaînes polymères obtenus sont particulièrement longues : avec un rapport D₄/Et₂NOH = 200, les masses molaires dépassent 300 000 alors qu'elles étaient comprises entre 125 000 et 150 000 pour les autres alcools. De plus, pour D₄/Et₂NOH > 200, les polymères n'ont pas pu être analysés avec la colonne utilisée en GPC signifiant des masses molaires > 500 000 !

En s'appuyant sur les travaux de Chu et al. sur la condensation silanol/alkoxyxilane¹³, nous pouvons supposer que la présence de Et₂NOH accélère l'étape de propagation et/ou favorise les réactions de polycondensation entraînant une forte augmentation du Mn. Et₂NOH pourrait intervenir lors de l'état de transition suivant pour déprotonner une fonction silanol et en même temps favoriser le départ d'une molécule d'eau (Figure 15).

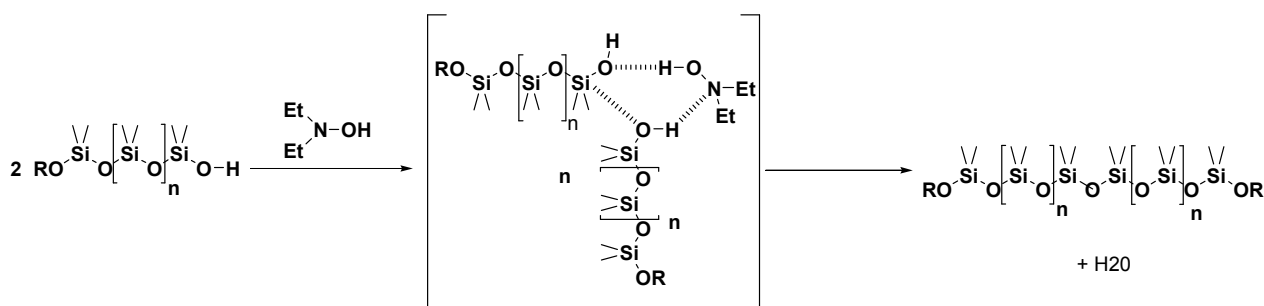


Figure 15

Ce résultat permet néanmoins d'envisager l'utilisation du système carbène/N-diéthylhydroxylamine pour l'obtention de gommages de très hautes masses molaires : celles-ci sont particulièrement recherchées pour la formulation d'élastomères vulcanisables à chaud (EVC) que l'industrie de l'automobile et de la fabrication de câble électrique utilisent pour leurs propriétés mécaniques et leur stabilité thermique.

IV – Réactivité des carbènes vis-à-vis des silanols :

Quel que soit l'alcool utilisé comme amorceur, les masses molaires des polymères ne peuvent pas être contrôlées de façon très précise. A l'hypothèse de la non-consommation totale des amorceurs s'ajoute l'hypothèse d'une réaction entre les carbènes et les silanols formés au cours de la polymérisation. C'est ce point que nous souhaitons étudier maintenant.

Afin d'évaluer la réactivité des carbènes sur les silanols, une étude RMN ^{29}Si a été réalisée sur le mélange stoechiométrique carbène **1** / huile silicone linéaire de formule $\text{M}^{\text{OH}}\text{-D}_{10}\text{-M}^{\text{OH}}$ ($\text{M}^{\text{OH}} = \text{HO-Si}(\text{Me})_2$, $\text{D} = \text{O-Si}(\text{Me})_2$).

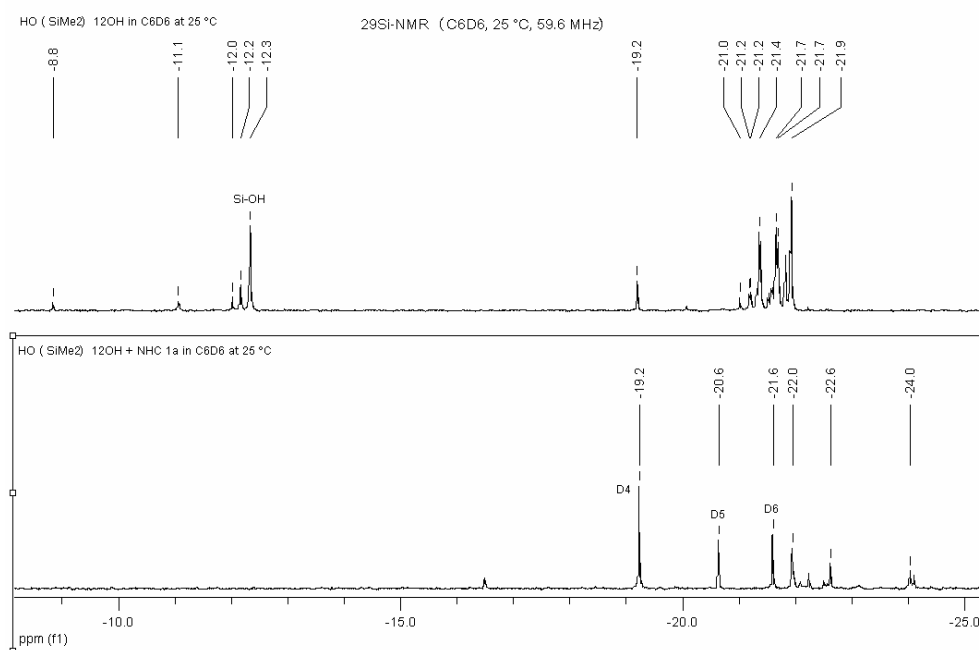


Figure 16 : RMN ^{29}Si (C_6D_6) : comparaison de $\text{M}^{\text{OH}}\text{-D}_{10}\text{-M}^{\text{OH}}$ et du mélange $\text{M}^{\text{OH}}\text{-D}_{10}\text{-M}^{\text{OH}}$ + carbène **1**

- Le premier spectre correspond à $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$ seul. Les fonctions Si-OH sont observées à -12 ppm, les $Si(Me)_2-O$ linéaires se trouvant autour de -21 ppm. On peut aussi noter la présence de D_4 à -19 ppm en quantité non négligeable.
- Le deuxième spectre correspond au mélange du carbène **1** / $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$. Nous voyons la disparition des fonctions Si-OH et des $Si(Me)_2-O$ linéaires, l'augmentation du signal de D_4 , ainsi que la présence d'oligomères cycliques D_5 , D_6 (-20,6 et -21,6 ppm).

A partir de ces résultats, nous pouvons penser que le carbène **1** déprotonne les fonctions Si-OH pour former des silanolates $Si-O^-$. Ces silanolates sont très réactifs et peuvent soit se condenser de façon intramoléculaires pour donner des oligomères cycliques : D_4 , D_5 , D_6 et des chaînes linéaires plus courtes ou conduire à des réactions de redistribution et de polycondensation.

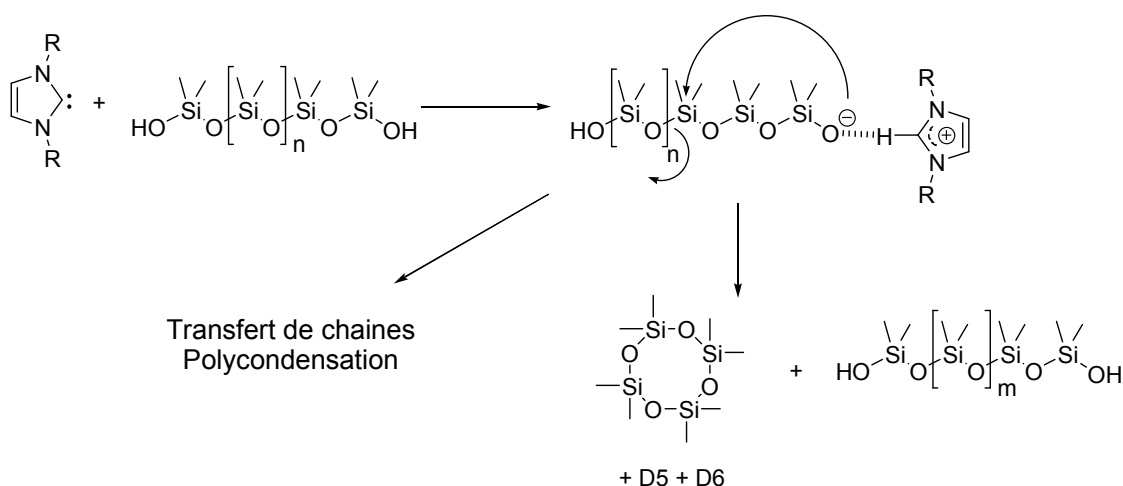


Figure 17 : Interaction carbène **1** / $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$

V- Mécanisme en présence de carbène et d'alcool :

Un mécanisme similaire à celui décrit par Hedrick et al. peut être proposé : la polymérisation est amorcée par une attaque nucléophile du carbène sur un silicium de D_4 provoquant l'ouverture du monomère cyclosiloxane et la formation du silanolate zwitter-ionique **5**. Ce silanolate réagit avec l'alcool pour former le silanol **6** et le carbène est libéré. Celui-ci est alors capable d'attaquer une nouvelle molécule de D_4 ou de réagir avec **6** pour former l'adduit **7**, lui-même capable d'ouvrir une nouvelle molécule de D_4 et de poursuivre la polymérisation.

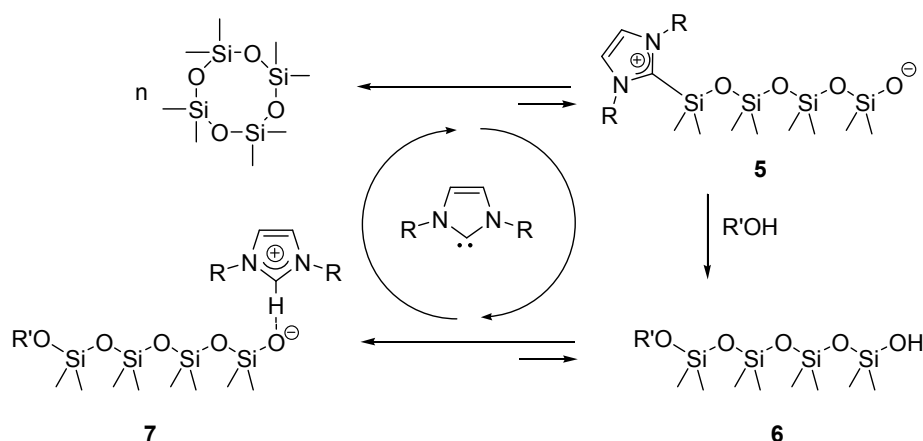


Figure 18 : Mécanisme réactionnel

VI- Vers un meilleur contrôle des longueurs de chaîne :

Pour avoir un meilleur contrôle des longueurs de chaînes, il faut contourner la formation des fonctions silanols au cours de la polymérisation. Pour cela, nous avons envisagé d'une part d'ajouter en bouts de chaîne des motifs SiMe_3 et d'autre part d'utiliser des amorceurs sans protons labiles.

VI-1- Influence d'un agent de terminaison :

Dans l'optique d'améliorer le contrôle des masses molaires, l'influence de M_2 ($\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$), agent de terminaison, sur la polymérisation de D_4 a été étudiée en présence d'un amorceur de type alcool.

M_2/BnOH	$\text{Mn} [10^3]$	Ip	%
0	48	1,56	86
1	31	1,55	84
1,25	28	1,55	81
2,5	19	1,54	85

Tableau 5 : Polymérisation de D_4 en présence d'alcool benzylique et de M_2 :
carbène **1** : 1000 ppm/ D_4 ; D_4/BnOH : 50 ; 80°C – 16 h ; Ar

Lorsque la quantité de M_2 augmente, la différence entre les M_n obtenus et le M_n théorique (13 000) diminue. Nous pouvons donc ici remarquer l'effet non négligeable de M_2 sur le contrôle des longueurs de chaînes.

VI-2- Influence d'un amorceur sans proton :

Nous avons ensuite choisi de voir l'effet de nouveaux amorceurs potentiels, M_2 et Me_3SiOEt , sur les longueurs des chaînes polymères. De part la nature de ces amorceurs (absence de proton), nous devrions ne pas former de fonctions silanols au cours de la polymérisation. Les essais de polymérisation de D_4 suivants ont été effectués à 80°C et à T.A. :

[A]	Amorceur	$M_n [10^3]$	Ip	%
	BnOH	48	1,68	86
	M_2	41	1,53	84
	Me_3SiOEt	25	1,57	87

[B]	Amorceur	$M_n [10^3]$	Ip	%
	BnOH	*	*	0
	M_2	125	1.54	65
	Me_3SiOEt	21	1.53	87

Tableau 6 : Polymérisation de D_4 en présence de différents amorceurs :
 carbène **1** : 1000 ppm/ D_4 ; D_4 /amorceur = 50 ; [A] : 80°C – 16 h ; [B] : T.A. – 24 h ; Ar

Des comportements différents sont observés pour les trois amorceurs. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour Me_3SiOEt . Nous avons un bon contrôle des longueurs de chaînes et ceci indifféremment de la température. Par contre, l'activation thermique est indispensable avec M_2 et BnOH pour amorcer la polymérisation. A 80°C, des résultats similaires pour ces deux amorceurs sont obtenus. A T.A., l'amorçage est inexistant pour BnOH et très lent pour M_2 .

La différence de réactivité entre M_2 et Me_3SiOEt peut s'expliquer par leur différence de polarisation. L'activation de l'alcoolate est alors favorisée par rapport à celle du silanolate (Figure 19). Avec Me_3SiOEt , nous pouvons supposer que nous sommes sous contrôle cinétique.

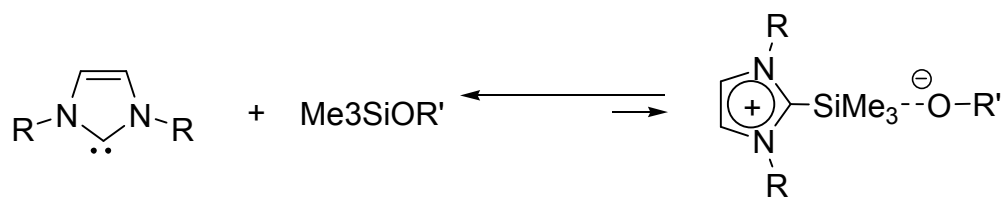


Figure 19 : R' = Me₃Si, Et

VII- Copolymérisation :

La réalisation de copolymères à blocs est très importante dans l'industrie car ces composés montrent généralement de très bonnes performances pour de nombreuses applications spécifiques. Nous pouvons citer par exemple, les copolymères di-blocs de type styrène-g-silicone aux propriétés lubrifiantes utilisées dans l'industrie de l'acier ; les copolymères tri-blocs silicone, qui possèdent plusieurs températures de transition vitreuses, utilisés comme élastomères thermoplastiques.

Il existe trois méthodes principales de préparation des copolymères à blocs : par polymérisation « vivante » successive de co-monomères, par polymérisation d'un monomère B au moyen d'un macroamorceur A, par création d'un lien covalent entre deux précurseurs polymères.

VII-1- Vérification de l'activité du catalyseur après une première polymérisation

Dans notre cas, la synthèse de copolymères à blocs selon la méthode de polymérisation « vivante » successive a été envisagée. Dans un premier temps, nous avons souhaité savoir si notre catalyseur était toujours actif en fin de polymérisation. Pour cela, le mode opératoire suivant a été suivi:

- Etape 1 : Polymérisation de D₄ (4 ml) (Polymérisation 1).
- Etape 2 : Agitation à T.A. pendant 5 heures.
- Etape 3 : Ajout de monomère D₄ (4 ml) et nouvelle polymérisation (Polymérisation 2).

Amorceur	Polymérisation 1			Polymérisation 2		
	T°C/temps	Mn [10 ³]	%	T°C/temps	Mn [10 ³]	%
BnOH Me ₃ SiOEt	80°C/16h	46	83	80°C/16h	65	79
	T.A/24h	21	87	T.A/24h	50	69

Tableau 7 : Reprise de polymérisation pour différents type d'amorceurs:carbène **1** : 1000 ppm/D₄ ; D₄/amorceur : 50 ; Ar

Pour les deux types d'amorceurs étudiés, la reprise de la polymérisation est observée. Celle-ci est caractérisée d'une part par un taux de conversion élevé et d'autre part, par une augmentation du Mn. Nous avons donc là une preuve que notre catalyseur est toujours actif à la fin de la première polymérisation.

L'augmentation du Mn est plus significative pour Me₃SiOEt que pour BnOH. Précédemment, nous avons fait l'hypothèse que la quantité initiale d'alcool n'était pas totalement consommée au cours de la première polymérisation. Dans ce cas, de nouvelles chaînes pourraient alors être amorcées lors de l'ajout de monomère au détriment de la croissance des chaînes déjà existantes.

Pour Me₃SiOEt, au contraire, les masses molaires ont doublés indiquant une reprise de la polymérisation sur l'ensemble des chaînes déjà existantes. Afin d'approfondir notre étude, une cinétique permettrait aisément de voir si la polymérisation avec cet amorceur est à la fois contrôlée et vivante !

VII-2- Copolymérisation par ajout de monomère D^{vinyl} :

Un essai de copolymérisation a été mené avec notre système en suivant le même mode opératoire que précédemment. Pour la polymérisation 2, le monomère D₄ a été simplement remplacé par D^{vinyl} (mélange de D₄, D₅ et D₆^{vinyl} fourni par Rhodia Silicones).

Amorceur	Polymérisation 1				Polymérisation 2			
	T°C/temps	Mn [10 ³]	Ip	%	T°C/temps	Mn [10 ³]	Ip	%
BnOH	80°C/16h	50	1,57	77	80°C/16h	84	2,09	83

Tableau 8 : Copolymérisation (D₄ puis D^{vinyl}) ; carbène **1** : 1000 ppm/D₄ ; D₄/BnOH : 50 ; Ar

Nous notons une reprise de la polymérisation avec une consommation totale du D^{vinyl} . Cette reprise de la polymérisation s'accompagne non seulement d'une augmentation du M_n mais aussi du I_p . Nous attribuons la forte augmentation du I_p à la réactivité du D^{vinyl} . En effet, il s'agit d'un mélange statistique de D_4 , D_5 et D_6^{vinyl} de réactivités différentes. Nous avons alors effectué la polymérisation du D^{vinyl} seul en conservant les mêmes caractéristiques pour le système catalytique. Les chaînes polymères présentent dans ce cas un I_p de 2,51.

Néanmoins, ce résultat montre que la synthèse de copolymères à blocs est possible avec notre système catalytique.

VIII- Désactivation du catalyseur :

Nous venons de voir que notre catalyseur était toujours actif une fois l'équilibre thermodynamique atteint. En fin de manipulation, il est donc indispensable de le désactiver pour être sûr qu'il n'altère pas les caractéristiques du polymère au cours du temps.

VIII-1- Désactivation du catalyseur par neutralisation avec H_3PO_4 :

Industriellement, Rhodia Silicones utilise H_3PO_4 pour arrêter la polymérisation de D_4 lorsque KOH est utilisé comme amorceur. En fait, il s'agit d'une solution de polydiméthylsiloxanes dans laquelle on trouve 5-10 % de H_3PO_4 en poids. Nous avons testé cette solution selon le mode opératoire suivant :

- Etape 1 : Polymérisation de D_4 (4 ml) (Polymérisation 1).
- Etape 2 : Ajout de H_3PO_4 et agitation à T.A. pendant 5 h.
- Etape 3 : Ajout D_4 (4 ml) et nouveau test de polymérisation (Polymérisation 2).

Amorceur	Polymérisation 1			Polymérisation 2		
	T°C/temps	$M_n [10^3]$	%	T°C/temps	$M_n [10^3]$	%
BnOH	80°C/16h	46	83	80°C/16h	52	32

Tableau 9 : Test de reprise de la polymérisation de D_4 après ajout de H_3PO_4 (1 equ/carbène);
carbène 1 : 1000 ppm/ D_4 ; D_4 /BnOH : 50 ; 80°C – 16 h ; Ar

Nous notons une absence de reprise de la polymérisation caractérisée par un taux de conversion de 32 % en polymères linéaires. Il y a donc eu désactivation du catalyseur lors de l'ajout de H_3PO_4 .

Cependant, cette méthode ne nous a pas paru totalement satisfaisante. En effet, il est nécessaire d'éliminer les sels résultants de la réaction de H_3PO_4 avec le carbène et cette élimination passe obligatoirement par une étape de filtration du polymère !

VIII-2- Désactivation par chauffage :

Afin de simplifier l'étape de désactivation du carbène, nous avons envisagé une neutralisation du catalyseur par chauffage.

VIII-2-1- Tests préliminaires :

Le mode opératoire suivant a été suivi :

- Etape 1 : Polymérisation de D_4 (4 ml) (Polymérisation 1).
- Etape 2 : Agitation à 160°C pendant 5 heures.
- Etape 3 : Ajout D_4 (4 ml) et nouveau test de polymérisation (Polymérisation 2).

Amorceur	Polymérisation 1			Polymérisation 2		
	T°C/temps	Mn [10^3]	%	T°C/temps	Mn [10^3]	%
BnOH	$80^\circ\text{C}/16\text{h}$	46	83	$80^\circ\text{C}/16\text{h}$	41	39

Tableau 10 : Test de reprise de la polymérisation après une étape de chauffage ($160^\circ\text{C} - 5\text{h}$) ;
carbène **1** : 1000 ppm/ D_4 ; D_4/BnOH : 50 ; Ar

Nous observons une absence de reprise de polymérisation caractérisée par un taux de conversion de 39 % en polymères linéaires. Le carbène a donc été totalement désactivé par chauffage à 160°C !

VIII-2-2- Optimisation des conditions:

Cette optimisation a été effectuée en diminuant la température et le temps de chauffage de l'étape 2 :

- Dans un premier temps, nous avons conservé la température de chauffe à 160°C et nous avons diminué le temps de chauffe de 3 h à 30 min. Là aussi, nous n'avons pas observé de reprise de polymérisation.
- Ensuite, nous avons conservé un temps de chauffe de 5 h, puis nous avons diminué la température de chauffe de 160°C à 120°C. Ici aussi la reprise de la polymérisation n'a pas été observée.
- Enfin, dans le cas où nous avons fixé la température de chauffe à 120°C, nous obtenons les résultats ci-dessous pour la Polymérisation 2 :

Temps de chauffe (min)	Polymérisation 2	
Etape 2	Mn [10^3]	%
300	52	36
90	52	47
30	65	72

Tableau 11 : Test de reprise de la polymérisation après une étape de chauffage à 120°C et pour différents temps de chauffe ; carbène **1** : 1000 ppm/D₄ ; D₄/BnOH : 50 ; 80°C – 16 h ; Ar

Ces derniers résultats montrent la limite du système de désactivation par chauffage. Nous avons une absence de reprise de polymérisation pour un temps de chauffe de 300 min, une reprise partielle pour 90 min (taux de conversion : 47 %) et une reprise totale pour 30 min (taux de conversion : 72 %).

Nous avons donc mis au point une méthode très simple pour désactiver le carbène par simple chauffage. Cette méthode permet, même à 160°C, de conserver les caractéristiques du polymère (Mn, Ip et taux de conversion). Aussi, il nous semble préférable de minimiser le temps de chauffage au profit d'une température élevée. Les températures et temps de chauffage les plus adaptés pour la désactivation du carbène sont donc ici : 160°C – 30 min.

IX- Amélioration du procédé : polymérisation de D₄ à l'air (sans contrôle de l'atmosphère)

En vue d'une utilisation industrielle, nous avons voulu tester notre catalyseur sans les contraintes d'une manipulation sous atmosphère contrôlée. Pour cela nous avons réalisé la polymérisation de D₄ dans un réacteur ouvert à l'air et nous l'avons comparée à celle effectuée sous argon. Nous présentons ci dessous le spectre GPC pour les deux essais :

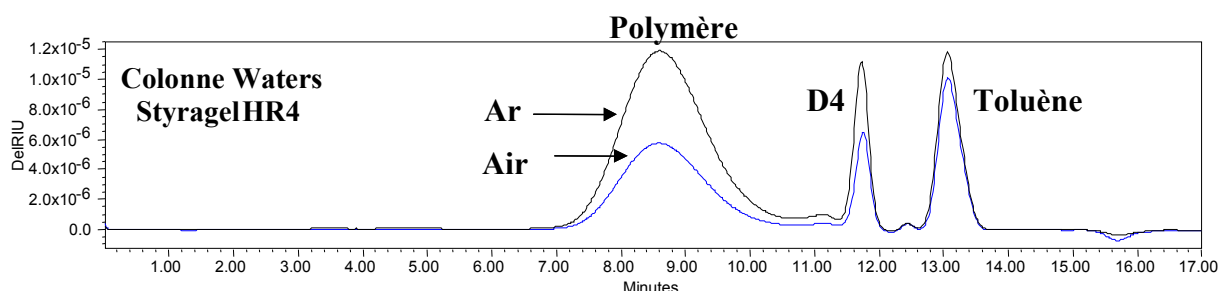


Figure 20 : Spectres GPC de la polymérisation de D₄ sous Argon (Ar) et sous air (Mn : 45000 , Ip : 1,54 , % : 84) ; carbène **2** : 1000 ppm/D₄ ; D₄/BnOH : 50 ; 80°C – 16 h

Le résultat montre clairement qu' il est possible de réaliser la polymérisation sous air. Les caractéristiques du polymère obtenu sont les mêmes que celles observées dans les mêmes conditions sous argon !

X – Conclusion et prerspectives :

Au cours de cette étude, nous avons montré la potentialité des carbènes N-hétérocycliques comme catalyseurs pour la polymérisation de D_4 . La présence d'un amorceur (BnOH, M_2 , Me_3SiOEt) permet un contrôle des longueurs de chaînes. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec Me_3SiOEt : bon contrôle des longueurs de chaînes, manipulation à T.A., reprise de la polymérisation sur l'ensemble des chaînes polymères. De plus, notre catalyseur est toujours actif en fin de manipulation ce qui permet d'envisager la synthèse de copolymères à blocs (les premiers tests sont très encourageants). Par ailleurs le catalyseur peut être détruit par ajout d'acide orthophosphorique ou plus simplement par chauffage. Enfin en terme d'amélioration du procédé, nous avons montré qu'il était tout à fait possible de manipuler sous air sans changer les caractéristiques de la polymérisation.

Au niveau des perspectives, les points que nous souhaitons approfondir en présence de NHCs sont d'une part, le caractère « vivant » et « contrôlé » de la polymérisation de D_4 en présence d'amorceurs de type R_3SiOEt et la préparation de gommes polymères par utilisation de catalyseurs bi-fonctionnels. D'autre part, nous envisageons de développer de nouvelles approches pour des applications spécifiques (incorporation de groupements fluorés, préparation de résines et polymérisation en étoile, préparation de polymères hydrolysables).

C- Polycondensation :

I- Activité des carbènes N-Hétérocycliques pour la polycondensation :

Pour l'étude des réactions de polycondensation, nous avons utilisé une huile silicone fournie par Rhodia Silicones, qui est de type α - ω -polydiméthylsiloxane linéaire avec des extrémités Si-OH et de formule suivante : $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$ ($M = Me_2Si$, $D = Me_2SiO$).

I-1 Choix des carbènes :

Comme pour la polymérisation par ouverture de cycle de D_4 , notre choix de catalyseur s'est porté sur les trois diaminocarbènes cycliques insaturés **1-3** :

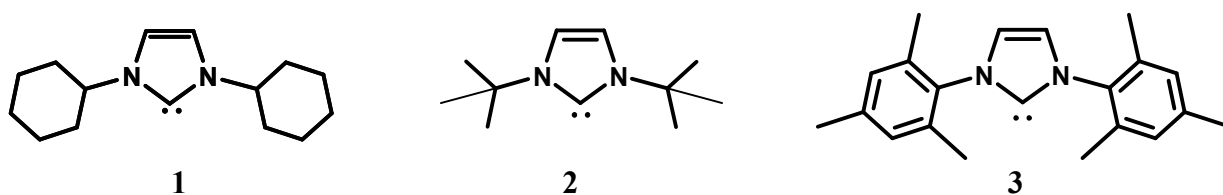


Figure 21

Des tests préliminaires de polycondensation ont été effectués à partir de $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$ en présence de carbène.

Catalyseur	Mn [10^3]	Ip	%
carbène 1	63	1,61	91
carbène 2	67	1,67	91
carbène 3	137	1,88	89

Tableau 12 : Polycondensation de $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$; carbène : 2500 ppm/ $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$;
80°C -16 h ; Ar

Contrairement à la ROP pour laquelle le carbène **3** était inactif, la polycondensation a été observée dans les trois cas, avec des taux de conversion de l'ordre de 90 %. Nous pouvons notamment remarquer que la polymolécularité du polymère formé est plus faible que celle mesurée pour le monomère ($I_p = 2,12$). Les carbènes **1** et **3** donnent approximativement les mêmes résultats alors que les chaînes sont pratiquement deux fois plus longues avec le carbène **2**.

Cette différence est assez difficile à expliquer et ne semble pas en accord avec les propriétés des carbènes. En effet, les carbènes **1** et **2** possèdent une basicité, des propriétés nucléophiles et un encombrement stérique comparables. Comparativement, le carbène **3** possède une basicité et des propriétés nucléophiles plus faibles et un encombrement stérique plus fort. Afin de rationaliser ces résultats il serait nécessaire de compléter cette étude en faisant varier la nature du carbène utilisé.

I-2- Cinétique de la polycondensation :

Une étude cinétique de polycondensation de $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$ en présence de carbène **2** a été réalisée. La réaction a été suivie par GPC et par RMN 1H :

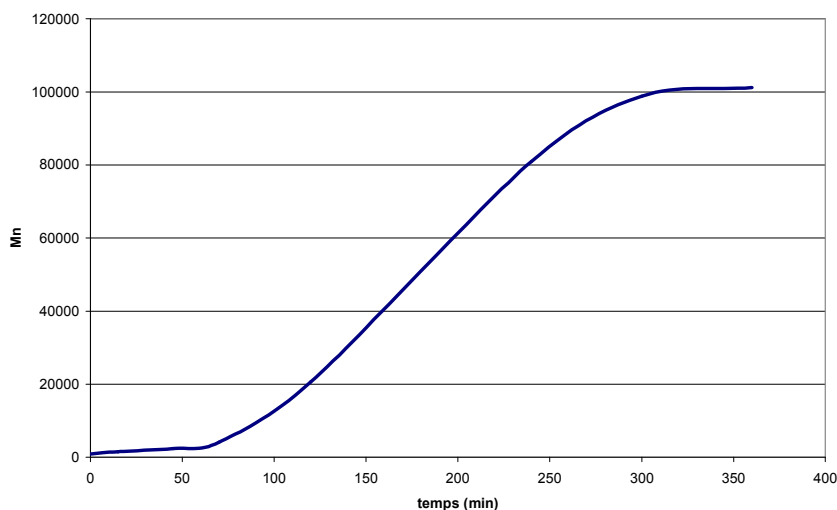


Figure 22 : Cinétique de la polycondensation de $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$;
carbène = 2500 ppm/ $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$; 80°C

Une période d'induction de 1 heure environ est observée pendant laquelle l'augmentation du Mn est faible. Il est probable que, pendant cette période, l'eau formée dans le milieu ralentisse fortement la réaction de polycondensation. Puis, petit à petit, la viscosité du milieu augmente et l'eau est éjectée hors de la matrice polymère hydrophobe (des gouttes d'eau sont observées sur la paroi du réacteur). La réaction de polycondensation s'accélère. Une augmentation rapide du Mn est observée par la suite jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Pratiquement, le suivi de la polycondensation peut être aussi effectué par RMN ^1H . C'est un outil simple et efficace du fait de la différence importante entre le spectre du monomère de départ et celui du polymère final (Figure 23) :

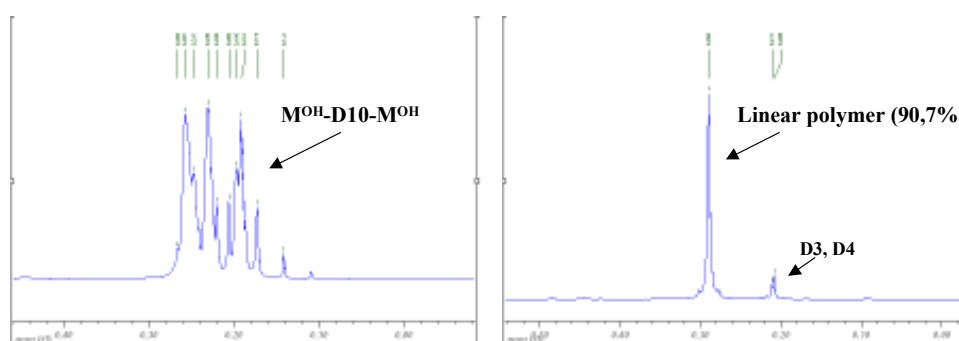


Figure 23 : Spectres RMN ^1H (C_6D_6) du monomère $\text{M}^{\text{OH}}\text{-D}_{10}\text{-M}^{\text{OH}}$ et du polymère obtenu après polycondensation ; carbène = 2500 ppm/ $\text{M}^{\text{OH}}\text{-D}_{10}\text{-M}^{\text{OH}}$; 80°C - 16 h ; Ar

I-3- Influence de la quantité de carbène sur les longueurs des chaînes :

Pour évaluer l'effet de la quantité de carbène sur les longueurs des chaînes, la polycondensation de $\text{M}^{\text{OH}}\text{-D}_{10}\text{-M}^{\text{OH}}$ a été effectuée en présence de quantités variables de carbène.

	carbène Cy		carbène tBu		carbène Mes	
	Mn [10^3]	%	Mn [10^3]	%	Mn [10^3]	%
2500 ppm	67	91	137	89	63	91
5000 ppm	62	89	75	87	50	94
10000 ppm	48	90	70	86	49	91

Tableau 13 : Polycondensation de $\text{M}^{\text{OH}}\text{-D}_{10}\text{-M}^{\text{OH}}$ en présence de différentes quantités de carbène ; 80°C - 16 h ; Ar

Dans chaque cas, une augmentation de la quantité de carbène conduit à une diminution des longueurs de chaînes. Cette diminution n'est cependant pas très importante sauf pour la carbène **2**. Ici aussi, il est difficile d'apporter des conclusions car nous avons eu systématiquement des problèmes de reproductibilité.

En effet, les manipulations ont été menées en réacteur fermé et sous atmosphère d'argon. L'eau formé au cours de la réaction est certes éjecté de la matrice polymère mais n'est pas pour autant éliminée du réacteur. Il faudrait reproduire ces réactions en se plaçant sous vide ou sous balayage. Nous devrions avoir, d'une part, une meilleure reproductibilité et d'autre part, l'élimination de l'eau pourrait déplacer l'équilibre et donc accélérer la réaction. Des polymères de plus haut poids moléculaires pourraient également être obtenus.

Néanmoins, dans les conditions testées, nous avons à chaque fois observé des taux de conversion supérieur à 90 %. Ainsi, nous avons mis au point une méthode de synthèse efficace de polymères de haut poids moléculaires par polycondensation et non contaminés par des quantités importantes d'oligomères cycliques.

II- Copolymérisation :

Les différentes méthodes de copolymérisation sont applicables avec les huiles silanols :

- polymérisation « vivante » par ajout successif de monomères différents
- polymérisation d'un monomère **B** au moyen d'un macroamorceur **A**
- création d'une liaison covalente entre deux polymères fonctionnalisés

II-1- Activité du carbène après polycondensation :

Dans un premier temps, nous avons souhaité savoir si notre carbène était toujours présent en fin de polycondensation. Pour cela, le mode opératoire suivant a été suivi :

- 1- Polycondensation de $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$ (3 ml) (Polycondensation 1)
- 2- Agitation à T.A. pendant 5 heures
- 3- Ajout $M^{OH}-D_{10}-M^{OH}$ (3 ml) et test de polycondensation (Polycondensation 2)

Polymérisation 1				Polymérisation 2			
T°C/temps	Mn [10 ³]	Ip	%	T°C/temps	Mn [10 ³]	Ip	%
80°C/16h	39	1,78	91	80°C/16h	44	1,8	87

Tableau 14 : Test de reprise de la polycondensation ; carbène **2** = 2500 ppm/M^{OH}-D₁₀-M^{OH}

Nous observons une reprise de la polycondensation. Celle-ci se caractérise, d'une part, par un taux de conversion élevé et d'autre part, par une légère augmentation du Mn. Ce résultat est spectaculaire car non seulement la polycondensation catalysée par les carbènes est possible même présence d'eau dans le milieu, mais en plus il montre que notre système catalytique est encore actif en fin de manipulation ! Nous pouvons maintenant envisager des réactions de copolymérisation selon les trois méthodes décrites précédemment.

II-2- Polycondensation couplée à la ROP :

La polycondensation couplée à la ROP est une des méthodes reconnue pour obtenir des silanols de haut poids moléculaires. Afin d'élargir les réactions catalysées par notre système carbénique, le test suivant a été effectué : un mélange stœchiométrique en volume de M^{OH}-D₁₀-M^{OH} et D₄ (soit D₄/ M^{OH}-D₁₀-M^{OH} = 3) a été agité à 80°C pendant 16 h en présence de carbène **1** comme catalyseur (2500 ppm par rapport à D₄).

Le disilanol joue ici le rôle de macro-amorceur. Nous observons en GPC la formation d'un seul type de chaîne polymère avec les caractéristiques suivantes : Mn = 58 000, Ip = 1,60 et taux de conversion de 86 % en chaînes linéaires.

II-3- Réactions de redistribution :

Afin de compléter notre étude, nous avons souhaiter ici tester la réactivité des carbènes vis-à-vis d'huiles non réactives de formule générale $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{OSiMe}_2)_n-\text{O}-\text{SiMe}_3$.

Pour cela, nous avons étudié la réaction de polycondensation à partir d'un mélange de deux huiles $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{OSiMe}_2)_n-\text{O}-\text{SiMe}_3$ fournies par Rhodia Silicones et dont les codes internes sont 47V20 et 47V5000 (47 correspond à la nature des fonctionnalités des bouts de chaînes, ici $-\text{SiMe}_3$ et les nombres correspondent à la viscosité en centipoises). Ces huiles 47V20 ($M_n = 1993$, $I_p = 1,39$) et 47V5000 ($M_n = 13\,370$, $I_p = 3,12$) sont mélangées en quantité stoechiométrique volumique en présence d'une quantité de carbène **1** qu'il est ici difficile de quantifier n'ayant que des huiles de distribution assez larges en masses molaires. En fin de manipulation, le spectre GPC suivant est obtenu. Nous faisons figurer par superposition, les spectres correspondant à 47V20 et à 47V5000 :

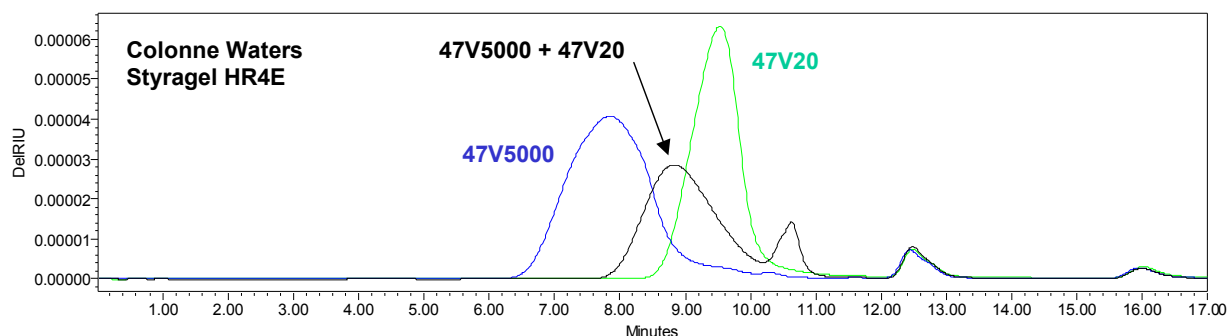


Figure 25 : Réactions de redistributions ; 80°C – 16 h ; Ar

Un seul type de chaînes polymères est obtenu dont la distribution des masses molaires se situe entre celle des deux huiles de départ. Nous pouvons observer la présence d'oligomères cycliques (15 %) dont nous pouvons penser qu'il s'agit de D_4 . Nous pouvons donc conclure que la présence du carbène permet la redistribution des chaînes silicones non réactives. Cette approche pourrait être notamment utile pour la synthèse de copolymères statistiques.

III- Conclusion et perspectives :

Au cours de cette étude nous avons pu montrer que les réactions de polycondensation des huiles silicones de type silanols peuvent être catalysées par les NHCs. Des polymères de haut poids moléculaires peuvent être obtenus avec des taux de conversion de plus de 90 %. De plus, notre catalyseur est toujours actif en fin de manipulation : la synthèse de copolymères par la méthode de polymérisations successives peut être envisagée. Enfin, des réactions de redistributions d'huiles non réactives, en présence de NHCs, ont pu être mises en évidence. Cette approche est aussi envisageable pour la synthèse de copolymères par formation de liaison covalente entre deux précurseurs polymères fonctionnalisés.

En terme de perspectives, les points à approfondir restent d'une part, l'élucidation du mécanisme de polycondensation et la préparation de polymères de haut poids moléculaires avec des fonctionnalités diverses par polycondensation en présence des NHCs. D'autre part, nous souhaitons développer différentes approches pour préparer des copolymères statistiques, alternés ou à blocs ainsi que des résines par réactions de réticulation

D- Partie expérimentale :

Synthèse du carbène 1 :

A un mélange d'imidazolium triflate **4** (1.5 g, 3.9 mmol) et de ter-butoxyde de potassium (0.44 g, 3.9 mmol) sont ajoutés, à -78°C , 5 mL de THF sec. Le bain froid est alors enlevé et la solution est agitée à T.A pendant une heure. Après filtration des sels de potassium et évaporation du THF, un minimum de pentane est ajouté au résidu. La solution pentanique est placée à -30°C pour une nuit et le carbène **1** est finalement obtenu sous la forme de cristaux incolores (Rdt, 0.59 g, 65 %).

Point de fusion : $56-57^{\circ}\text{C}$

^1H (C_6D_6 , 25°C , 300 MHz): $\delta = 0.9-1.4$ (m, CH_2 , 6 H), $1.5-1.65$ (m, CH_2 , 2 H), $1.65-1.9$ (m, CH_2 , 8 H), $2.1-2.3$ (m, CH_2 , 4 H), 4.22 (tt, NCH, 2 H, $J = 3.7\text{Hz}$, $J = 11.7\text{Hz}$), 6.73 (s, $\text{HC}=\text{CH}$ 2 H)

^{13}C (C_6D_6 , 25°C , 75 MHz) : $\delta = 24.9$ (s, CH_2), 25.1 (s, CH_2), 34.3 (s, CH_2), 59.1 (s, NCH), 115.0 (s, $\text{C}=\text{C}$), 211.3 (NCN, large).

Synthèse du carbène 2 :

A une solution de chlorure de N,N', di-*tert*-butylimidazolium (2g, 9.22 mmol) dans 15 mL de THF est ajouté goutte à goutte à -78°C du n-BuLi (8,7 mL d'une solution à 1,6M dans l'hexane, 13,8 mmoles). Le milieu réactionnel est agité à -78°C pendant 30 min puis laissé remonter à température ambiante. Agitation à température ambiante jusqu'à la fin du dégagement gazeux (2h). Le milieu est ensuite placé sous vide pour éliminer les volatils et le carbène est purifié par sublimation. Le carbène **2** est finalement obtenu sous la forme d'une poudre cristalline blanche (Rdt : 1.4 g , 84%).

RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) : $6,77$ (s, 2H, CH); $1,51$ (s, 18H, *t*-Bu)

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 31.1 (s, CH_3), 55.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 114.7 (s, $\text{C}=\text{C}$), 212.2 (s large, NCN)

Polymérisation par ouverture de cycle de D₄ :

(Méthode A) A un mélange de triflate d'imidazolium (0.38 g, 1 mmol) et de KHMDS (0.20 g, 1 mmol) sont ajoutés à température ambiante 5 mL de THF d₈. La formation du carbène **1** est confirmée par RMN ¹H et ¹³C. Après filtration de KOTf, la solution de **1** dans le THF (0.2 M) est analysée en ¹⁹F pour s'assurer de l'absence de KOTf en solution. La solution de **1** dans le THF est ajoutée à un mélange de D₄ et d'alcool dans les proportions appropriées. Le mélange est alors chauffé à 80°C pendant 16h.

(Méthode B) Des cristaux des carbènes **1** ou **2** sont solubilisés dans le THF. La solution de **1** ou **2** obtenue est alors ajoutée à un mélange de D₄ et d'alcool dans les proportions appropriées. Le mélange est alors chauffé à 80°C pendant 16h.

Dans les deux cas (Méthode A et B), les silicones obtenues sont analysés en RMN ¹H et en chromatographie par perméation de gel (GPC) sans aucun traitement.

Polycondensation :

A un mélange de triflate d'imidazolium (0.38 g, 1 mmol) et de KHMDS (0.20 g, 1 mmol) sont ajoutés à température ambiante 5 mL de THF d₈. La formation du carbène **1** est confirmée par RMN ¹H et ¹³C. Après filtration de KOTf, la solution de **1** dans le THF (0.2 M) est analysée en ¹⁹F pour s'assurer de l'absence de KOTf en solution. La solution de **1** dans le THF est ajoutée à M^{OH}-D₁₀-M^{OH} dans les proportions appropriées. Le mélange est alors chauffé à 80°C pendant 16h.

E- Références bibliographiques

- ¹ (a) Rhône-Poulenc Département Silicones dans *Les Silicones, Production et Application* ; Techno-Nathan, **1988** ; (b) T. C. Kendrick, B. M. Parbhoo et J. M. White dans *Comprehensive Polymer Science*, vol. 4, ed. G. Allen, J. C. Bevington, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo et P. Sigwalt, Pergamon, Oxford, **1989**, Chapitre 25; (c) J. Chojnowski dans *Siloxane Polymers*, ed. S. J. Clarson et J. A. Semlyen, Prentice Hall, London, **1993**, Chapitre 1.
- ² (a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92; (b) A. J. Arduengo *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- ³ (a) W. A. Herrmann *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; (b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29
- ⁴ (a) D. Enders, T. Balensiefer *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534-541; (b) V. Nair, S. Bindu, V. Streekumar *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5130-5135.
- ⁵ (a) G. A. Grasa, R. M. Kissling, S.P. Nolan *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583-3586 ; (b) G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587-3590
- ⁶ (a) D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles *Helv. Chim. Acta.* **1996**, *79*, 1217-1221 ; (b) C. A. Davorqk, V.H. Rawal. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2925-2928 ; (c) R. L. Knight, F. J. Leeper *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1998**, 1891-1893 ; (d) D. Enders, U. Kallfass *Ang. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743-1745 ; (e) Y. Hachisu, J. W. Bode, K. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8432-8433.
- ⁷ (a) D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles *Helv. Chim. Acta.* **1996**, *79*, 1899-1902 ; (b) M.S. Kerr, J. R. de Alaniz, T. Rovis *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046-3056 ; (c) M.S. Kerr, T. Rovis *Synlett* **2003**, 1934-1936 ; (d) M.S. Kerr, T. Rovis *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8876-8877
- ⁸ (a) K. Y. K. Chow, J. Z. Bode *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8126-8127 ; (b) N. T. Reynolds, J. R. de Alaniz, T. Rovis *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 8876-8877 ; (c) S. S. Sohn, E. L. Rosen, J.W. Bode *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14370-14371
- ⁹ (a) E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Meyer, A. Möck, J. L. Hedrick *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914-915 ; (b) G. Z. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046-3056 ; (c) S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *126*, 9076-9084.
- ¹⁰ (a) D. Blanc-Magnard, S. Sterin, E. Fleury, O. Buisine, A. Baceiredo, Patent WO2005073279, **2005** ; (b) M. Rodriguez, S. Marrot, T. Kato, S. Sterin, E. Fleury, A. Baceiredo *J. Organomet. Chem.*, **2006**, in press ; (c) A. Baceiredo, E. Fleury, L. Saint Jalmes, Enveloppe Soleau n°S 06008 déposé par Rhodia Silicones à l'INPI de Lyon le 22/02/06.
- ¹¹ (a) R. W. Alder *Chem. Commun.* **1999**, 241 ; (b) M. Otto, S. Conejero, Y. Cannac, V.D. Romannenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1016
- ¹² Estimation des pKa pour les différents alcools et pour le carbène : (a) Cresol : *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 1424 ; (b) tBuOH, MeOH, CF₃CH₂OH : *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3295 ; (c) Carbènes : Magill A. M., Cavell K. J., Yates B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8717

¹³(a) Chu H.-K., Cross R. P., Crossan D. I. J., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 139, 25 ; (b) Dietze, P. E. J., *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 5653 ; (c) Slebocka-Tilk H., Brown R. S., *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 4638 ; (d) Pleudemann, U.S. Pat. No. 4,798,889 ; (e) Bank, U.S. Pat. No 4,912,239

Chapitre II :
Carbodiphosphoranes :
Introduction Bibliographique

Les cumulènes sont des espèces possédant un atome impliqué dans deux doubles liaisons. De nombreux cumulènes présentant une séquence $P=C=P$, équivalents diphosphorés des allènes $C=C=C$, sont décrits dans la littérature¹ et parmi ceux-ci, les carbodiphosphoranes (CDPs), de formule générale $R_3P=C=PR_3$, constituent une classe particulière de composés organophosphorés avec deux fonctions ylures cumulées. Historiquement, le premier CDP, l'hexaphénylcarbodiphosphorane, $Ph_3P=C=PPh_3$, a été synthétisé dès le début des années 1960 par Ramirez et al.² Aujourd'hui, près de soixante-dix articles traitent directement de la chimie des carbodiphosphoranes et de nombreux composés possédant des motifs CDPs ont pu être isolés.

I – Les carbodiphosphoranes, composés dérivés des ylures de phosphonium :

I-1- Les ylures de phosphonium :

Les ylures de phosphonium (ou ylure de phosphore), de formule générale $R_3P=CR_2$, occupent une place de premier ordre dans la chimie du XX^{ème} siècle. En chimie organique, ces réactifs ont été notamment développés par l'équipe de G.Wittig (Prix Nobel 1979) et sont désormais couramment utilisés pour la formation de doubles liaisons carbone-carbone. La réaction de Wittig a permis des avancées importantes en synthèse totale de composés à activités biologiques et pharmaceutiques. Elle intervient notamment dans la synthèse des leukotriènes (LTA_4)³, des prostaglandines (PGF_2)⁴ et des stéroïdes⁵ et a trouvé des applications industrielles, comme par exemple, pour la synthèse de la vitamine A par BASF⁶ (Figure 1).

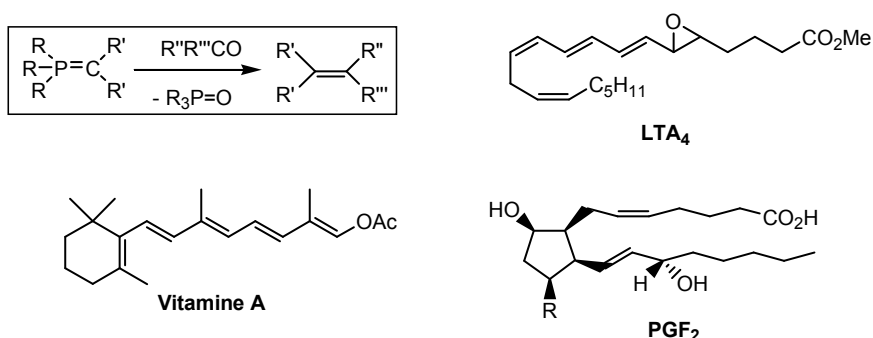


Figure 1 : Réaction de Wittig et applications en synthèse

La synthèse, la structure et les propriétés des ylures ont été étudiés en profondeur. Cependant, la nature de la liaison PC des ylures a été très controversée jusqu'au début des années 80. Elle a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales qui ont été résumées par Gilheany dans une revue parue dans les années 90.⁷ Le formalisme de Lewis permet d'écrire à priori deux structures limites (Figure 2). La forme **(a)**, représentant un carbanion en position α d'un groupe phosphonium, a le mérite de respecter la règle de l'octet et de rendre compte de la réactivité de ces composés dont le carbone est nucléophile et basique. La forme **(b)** est beaucoup plus satisfaisante d'un point de vue structurel : elle rend compte de la multiplicité de la liaison P=C et, dans une certaine mesure, de la géométrie de ces molécules. En effet, une liaison type ylure a une longueur de 163 à 171 pm et est donc assimilée à une liaison double. De plus, l'atome de carbone est quasiment plan, ses substituants formant un angle faible ($0-20^\circ$) avec la liaison P=C.

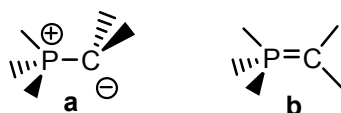


Figure 2 : Structures de Lewis des ylures

Des calculs montrent que la distribution électronique est dissymétrique, avec une forte densité de charge sur le carbone. La liaison ylure est donc, en résumé, une liaison double très polarisée.

I-2- Quelle structure pour les carbodiphosphoranes ? :

Les carbodiphosphoranes peuvent quant à eux être représentés dans l'état fondamental par les trois structures ci-dessous (Figure 3).

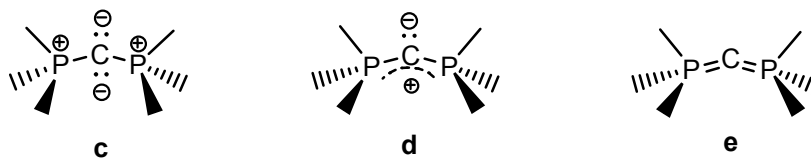


Figure 3 : Structures limites des carbodiphosphoranes (CDPs)

La forme **(c)** fait apparaître deux charges négatives sur l'atome de carbone central en α des deux groupements phosphoniums. La particularité des CDPs provient de la forme **(d)** pour laquelle une charge négative est localisée sur l'atome de carbone central, la seconde charge pouvant être délocalisée vers les deux groupements phosphoniums. Comme pour les ylures, les formes **(c)** et **(d)** devraient rendre compte de la réactivité des carbodiphosphoranes en tant qu'espèces nucléophiles et basiques. La forme **(e)**, qui est la plus employée pour la description de ces composés, est de type cumulénique. Elle devrait rendre compte pour sa part de la multiplicité des liaisons $P=C$.

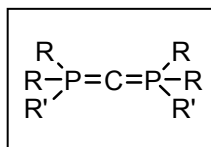
La nature de la liaison PC et la géométrie des carbodiphosphoranes a fait l'objet de quelques études théoriques et expérimentales que nous allons résumer dans le paragraphe suivant.

II- Etude structurale des carbodiphosphoranes :

II-1- Géométrie et longueurs des liaisons PC des carbodiphosphoranes :

Les systèmes cumuléniques du type $C=C=C$, $C=C=N$ et $N=C=N$ adoptent généralement une géométrie linéaire. Différentes études par diffraction des rayons X de ces structures ont montré que l'angle formé par les liaisons autour de l'atome de carbone central ne pouvait dévier de la linéarité que de 10° au plus.⁸

Expérimentalement, l'analyse par diffraction des rayons X de plusieurs CDPs montre une grande disparité de l'angle PCP ($116.7 - 180^\circ$) en fonction des substituants des atomes de phosphore (Tableau 1). Par exemple, le difluoro(tétraméthylamino)carbodiphosphorane, $(Me_2N)_2FP=C=PF(NMe_2)_2$, adopte une géométrie non linéaire avec un angle PCP de 134.8° .⁹ Tandis que lorsque les deux atomes de fluor électroattracteurs sont remplacés par deux groupements diméthylamino, le composé correspondant, l'hexaméthylaminocarbodiphosphorane, $(Me_2N)_3P=C=P(NMe_2)_3$, adopte une géométrie parfaitement linéaire avec un angle PCP de 180° .¹⁰ Une étude théorique, en accord avec ces observations, montre notamment que des groupements électrodonneurs favorisent une géométrie linéaire alors que des groupements électroattracteurs favorisent une géométrie non linéaire.¹¹



R	R'	Angle (°)	P=C (pm)	
N(Me) ₂	N(Me) ₂	180	158.4(1)	158.4(1)
Me	Me	147.6(5)	159.4(3)	159.4(3)
N(Et) ₂	SCH(CF ₃) ₂	139.5	162.5(1)	162.6(4)
N(Me) ₂	F	134.8(1)	159.8(2)	160.2(2)
Ph	Me	121.8(3)	164.8(4)	164.8(4)
Ph	(CH ₂) ₃	116.7	164.5(12)	165.4(14)
Ph	Ph ^{a)}	143.8(6)	162.9(3)	162.3(9)
		130.1(6)	163.3(4)	163.3(4)
Ph	Ph ^{b)}	131.7(6)	163.2(5)	163.8(5)

Tableau 1 : Données structurales des CDPs – Pour l’hexaphénylcarbodiphosphorane plusieurs mailles ont été observées a) monoclinique (deux molécules différentes dans la maille), b) orthorhombique

De plus, l’analyse par diffraction des rayons X de l’hexaphénylcarbodiphosphorane montre la flexibilité du motif P=C=P pour une même composé. En effet, au début des années 1970, Wheatley et al., ont montré la coexistence de deux molécules de géométries différentes en même proportion dans une maille cristalline de type monoclinique avec des angles PCP de 130.1 et 143.8°. ¹² Dans ce cas, l’hexaphénylcarbodiphosphorane montre le phénomène rare de triboluminescence (émission de lumière causée par l’application d’une contrainte mécanique sur les cristaux). ¹³ Ce phénomène est corrélé à la déformation des angles dans le cristal : la structure cristalline, dont l’angle PCP est de 143.8°, est responsable de la triboluminescence tandis que l’autre structure est photochromique. Plusieurs années plus tard, Kaska et al. ont repris ces expériences, ont confirmé les travaux de Wheatley et al. mais ont découvert qu’une cristallisation lente conduisait à un seul type de structure dans une maille orthorhombique avec un angle PCP de 131.7°. ¹⁴

Enfin, il existe des cas particuliers où l'encombrement stérique joue un rôle important pour la détermination de la géométrie des CDPs. Par exemple, pour le diméthyl(tétraphényl) carbodiphosphorane, $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{C}=\text{PMePh}_2$, Schmidbaur et al. s'attendaient à avoir un angle PCP plus important que celui de l'hexaphénylcarbodiphosphorane (131.7° ou 130.1 ; 143.8°) puisque deux groupements phényles électroattracteurs ont été remplacés par deux groupements méthyles électrodonneurs. Cependant l'angle PCP du diméthyl(tétraphényl)carbodiphosphorane n'est que de 121.8° et correspond à 1.8° près à la valeur théorique de l'angle pour un carbone hybridé sp^2 ! Dans ce cas, l'analyse par diffraction des rayons X montre que la géométrie est optimisée lorsque deux des quatre groupements phényles sont parallèles et distants seulement de 328 pm.¹⁵

Ces différentes observations qui ont mis en évidence la flexibilité de la chaîne PCP en fonction des substituants ont incité Schmidbaur et al. à incorporer les motifs $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ dans des structures cycliques stables pour lesquelles l'angle PCP est inférieur à 120° .¹⁶

Généralement, le fait d'impliquer un atome de carbone dans une liaison cumulénique raccourcit les liaisons doubles dans lesquelles il est impliqué. Le rayon covalent d'un atome hybridé sp est en effet plus petit que celui hybridé sp^2 . L'analyse par rayons X, dont les résultats sont reportés au Tableau 1, montre que les liaisons PC des carbodiphosphoranes (158 – 165 pm) sont globalement plus courtes que des liaisons ylures (163 – 171 pm) et peuvent donc aussi être assimilées à des liaisons doubles. Il faut noter que même pour des espèces pour lesquelles la géométrie est compatible avec une hybridation sp^2 , les liaisons PC conservent un caractère de liaison double, ceci en accord avec la délocalisation des charges négatives du carbone central vers les deux groupements phosphonium.

II-2- Structure électronique des carbodiphosphoranes :

Une étude des orbitales frontières de l'hexaphénylcarbodiphosphorane montre que la HOMO consiste principalement en une orbitale de symétrie π perpendiculaire au plan de la molécule alors que la HOMO-1 consiste en une orbitale de symétrie σ correspondant à la seconde paire libre du carbodiphosphorane (Figure 4).¹⁷



Figure 4 : HOMO (gauche) et HOMO-1 (droite) de $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$

De plus, la valeur du moment dipolaire trouvée pour l'hexaphénylcarbodiphosphorane de 4.69 ± 0.05 D est située entre celle calculée pour $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCl}$ (4.21 ± 0.05 D) et pour $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CCl}_2$ (5.00 ± 0.10 D) et vient ainsi confirmer la forte polarisation de la liaison $\text{P}=\text{C}$.¹⁸

II-3- Conclusion :

L'étude structurale des carbodiphosphoranes permet de montrer, en résumé, la flexibilité du motif $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ ($116.7 - 180^\circ$), la caractère double des liaisons $\text{P}=\text{C}$ ($158 - 165$ pm) ainsi que la forte polarisabilité de ces liaisons (4.69 ± 0.05 D pour l'hexaphénylcarbodiphosphorane). Ainsi, Il est difficile de conclure sur la prédominance des formes **(d)** et **(e)**. Par contre, la forme **(c)** est quand à elle trompeuse car elle ne tient pas compte de la multiplicité de la liaison PC .

III- Synthèse des carbodiphosphoranes :

III-1- Approches synthétiques des carbodiphosphoranes acycliques :

Les CDPs acycliques constituent la quasi-majorité des espèces synthétisées. Différentes approches ont été élaborés et ont permis d'aboutir à ce jour à une grande diversité des structures.

III-1-1- Synthèse par déprotonation, déshydrohalogénéation ou déchlorination :

Les protons portés par le carbone central des dications α, α' -diphosphorés $\text{R}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}_3^{2+}$ X^{2-} et des cations $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PR}_3^+ \text{X}^-$ ont un caractère acide. Ces deux types de composés appartiennent aux couples acido-basiques suivants : $\text{R}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}_3^{2+} / \text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PR}_3^+$ et $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-$

$\text{PR}_3^+ / \text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$. Pour les carbodiphosphoranes, les deux charges négatives portées par l'atome de carbone central peuvent être stabilisés par les deux groupements phosphonium adjacents. Aussi, l'accès aux CDPs peut se faire par simple déprotonation de $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PR}_3^+$ ou $\text{R}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}_3^{2+}$ par action d'un ou deux équivalents de base forte. Dans la littérature les espèces dicationiques **1** et **3** ont été synthétisées par réaction de la triphénylphosphine avec le dibromométhane² ou par réaction du bis(diphényl)phosphinométhane avec deux équivalents de bromométhane¹⁹. Par déprotonation, elles permettent d'aboutir respectivement aux CDPs **2** et **4** (Figure 5).

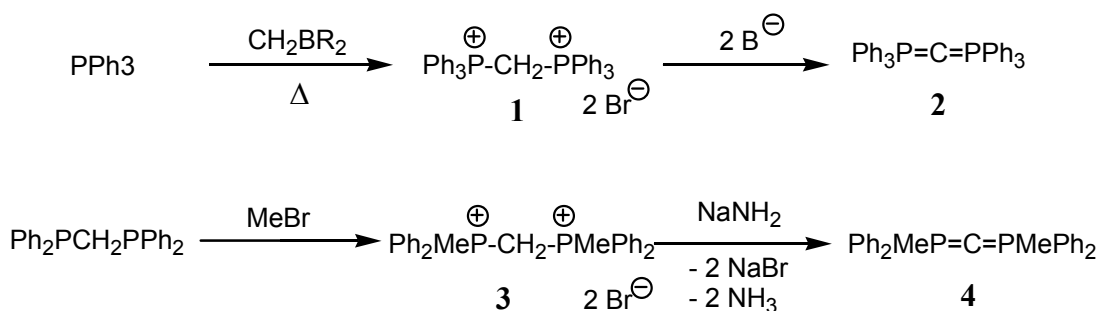


Figure 5 : Synthèse par déprotonation

De plus, la déprotonation des deux sels de bis-phosphoniums **5** et **8** par deux équivalents d'ylure $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ ne conduit aux bis-ylures **6** et **9** mais aux CDPs dissymétriques **7** et **10** (Figure 6).²⁰⁻²²

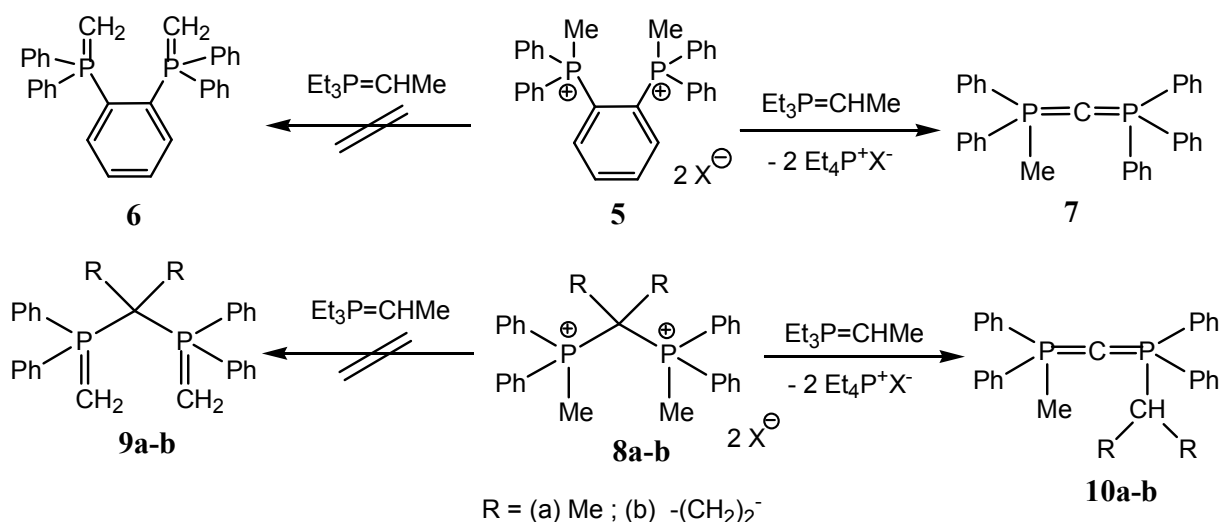


Figure 6 : Synthèse par réarrangement et déprotonation

Pour le deuxième exemple²¹⁻²², d'un point de vue mécanistique, un premier groupement méthyle est tout d'abord déprotonné par un équivalent de $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$. Puis une attaque nucléophile de l'ylure formé sur l'atome de phosphore adjacent conduit par réarrangement intramoléculaire à un cation α,α' -diphosphorés stable qui, après l'action d'un deuxième équivalent de $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$, conduit à un CDP disymétrique avec de très bons rendements (Figure 7).

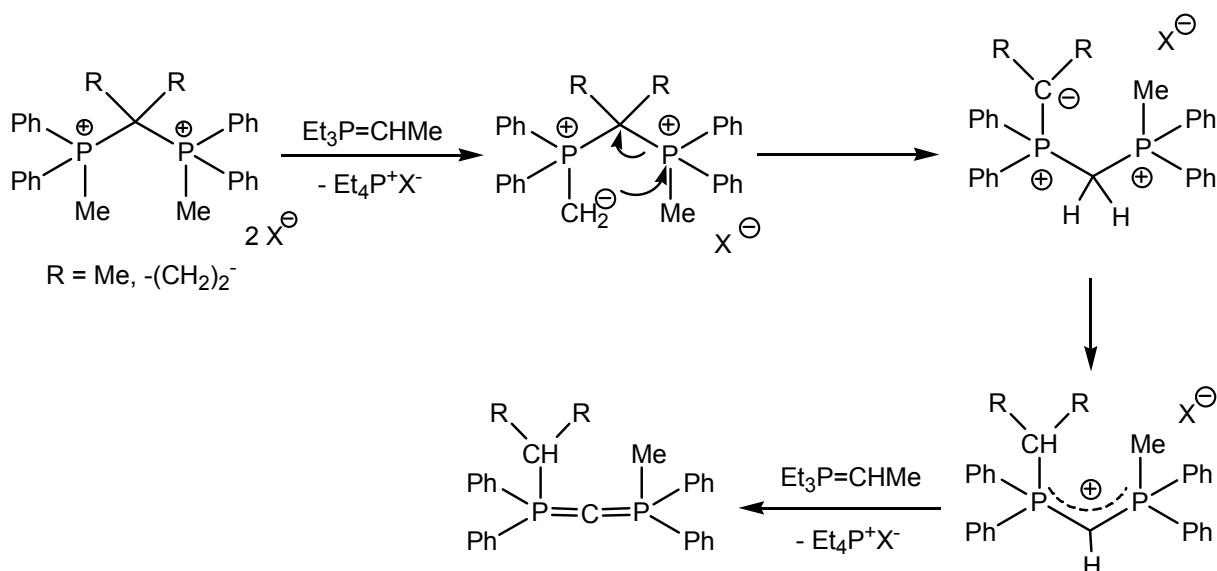


Figure 7 : Mécanisme du réarrangement

Ensuite, l'accès aux CDPs acycliques **12** et **14** peut aussi se faire par déshydrohalogénéation par réaction entre une base forte et des espèces neutres de type fluorophosphoranylure $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PFMe}_3$ **11** ou bisdifluorophosphoranes $\text{R}_2\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2\text{R}_2$ **13**. Ces composés sont respectivement obtenus par réaction entre un ylure, $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$, et un difluoroorganophosphorane, Me_3PF_2 ²³ ou par action de SF_4 sur un bisphosphinométhane, $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ ²⁴ (Figure 8).

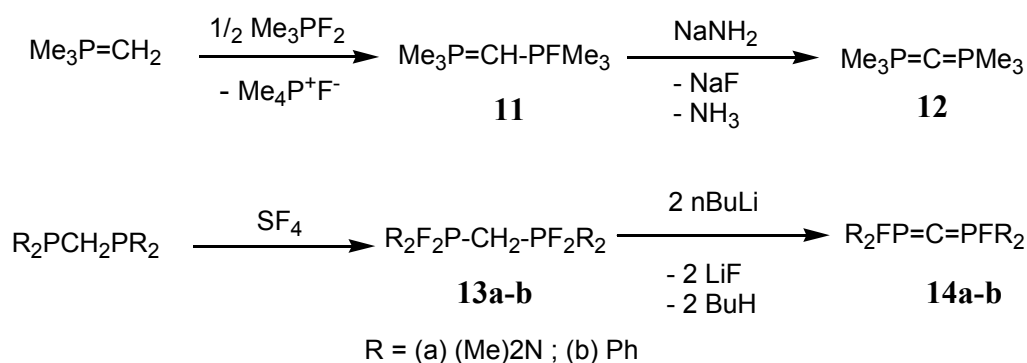


Figure 8 : Synthèse par déshydrogénation

Enfin, une alternative à ces méthodes consiste à synthétiser dans un premier temps un sel de C-chlorophosphonium $R_3P-C(Cl)-PR_3^+ X^-$. Puis, en présence d'une espèce nucléophile comme la tris(diméthylamino)phosphine (HMPT), l'atome de chlore peut être arraché pour former un carbodiphosphorane. Dans la littérature, ces sels de C-chlorophosphonium **15** et **16** sont obtenus directement par réaction entre la triphénylphosphine et CCl_4 ²⁵ ou un C,C-dichloroylure et une chlorophosphine²⁶ (Figure 9).

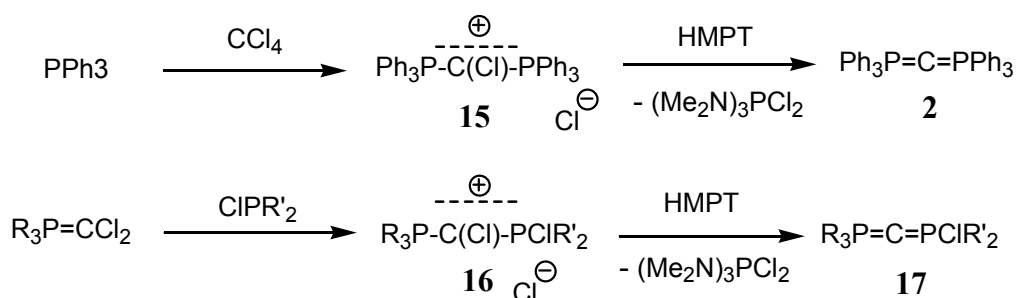


Figure 9 : Synthèse par déchloration

III-1-2- Synthèse par oxydation de bisphosphinométhane:

L'oxydation de bisphosphinométhanés par le tétrachlorure de carbone²⁷ ou l'héxafluoroacétone (HFA)²⁸ conduit en une seule étape et avec de bons rendements à la formation de carbodiphosphoranes symétriques **18** et **19** (Figure 10).

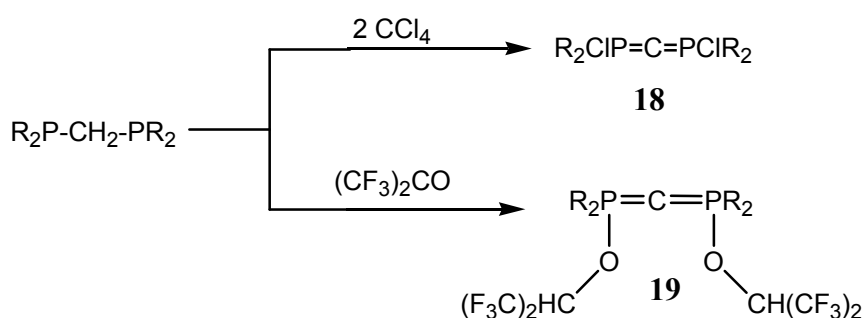


Figure 10 : Synthèse par oxydation des bisphosphinométhanes

Dans le cas de la réaction avec HFA²⁸, le mécanisme débute, après attaque du doublet non liant d'un phosphore sur un atome d'oxygène de l'hexafluoroacétone, par la formation d'une bétaine instable qui évolue par migration prototropique pour donner un ylure. Puis ce composé

réagit alors avec une seconde molécule de HFA pour conduire finalement via une nouvelle migration prototropique au carbodiphosphorane (Figure 11).

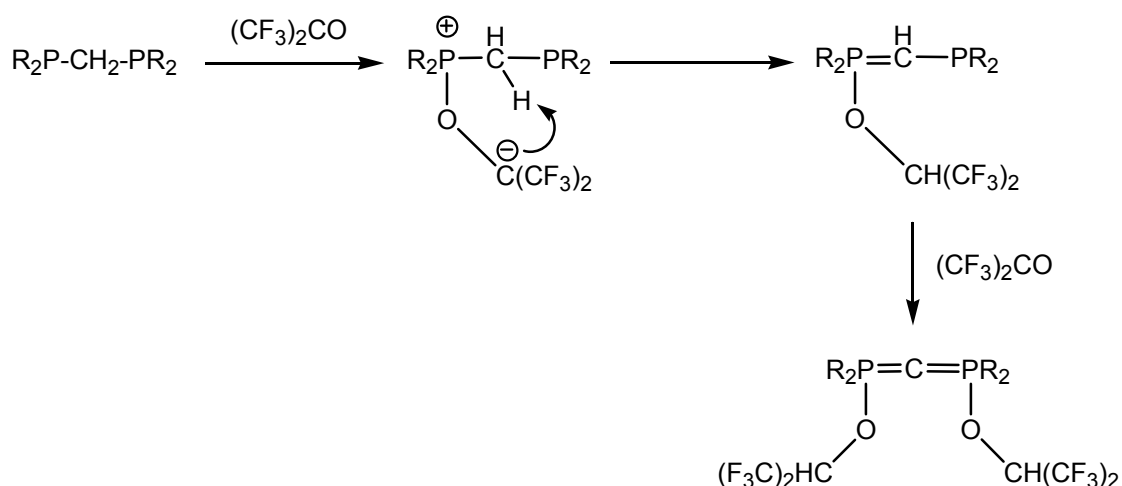


Figure 11 : Mécanisme de la réaction d'oxydation avec HFA

III-1-3- Synthèse par réarrangement prototropique :

La réaction d'un ylure P-fluoré $(\text{R}_2\text{N})_2\text{FP}=\text{CH}_2$ **20** avec $n\text{BuLi}$ conduit à une espèce anionique $(\text{R}_2\text{N})_2\text{FP}=\text{CH}^-$ qui peut réagir avec **20** pour former un bis-ylure. L'ajout de LiNR_2 conduit après départ de LiF à la formation d'un nouveau bis-ylure **21** qui se réarrange pour donner le CDP disymétrique **22** avec de bons rendements²⁹ (Figure 6). Le même type de réarrangement intervient aussi dans la réaction entre un $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphète et un alcool.³⁰ Dans ce dernier cas, la réaction débute par une attaque nucléophile de l'alcool sur un groupement phosphonium du diphosphète qui conduit par ouverture de cycle à un bis-ylure **23**. celui-ci se réarrange finalement pour donner un carbodiphosphorane disymétrique **24** (Figure 12).

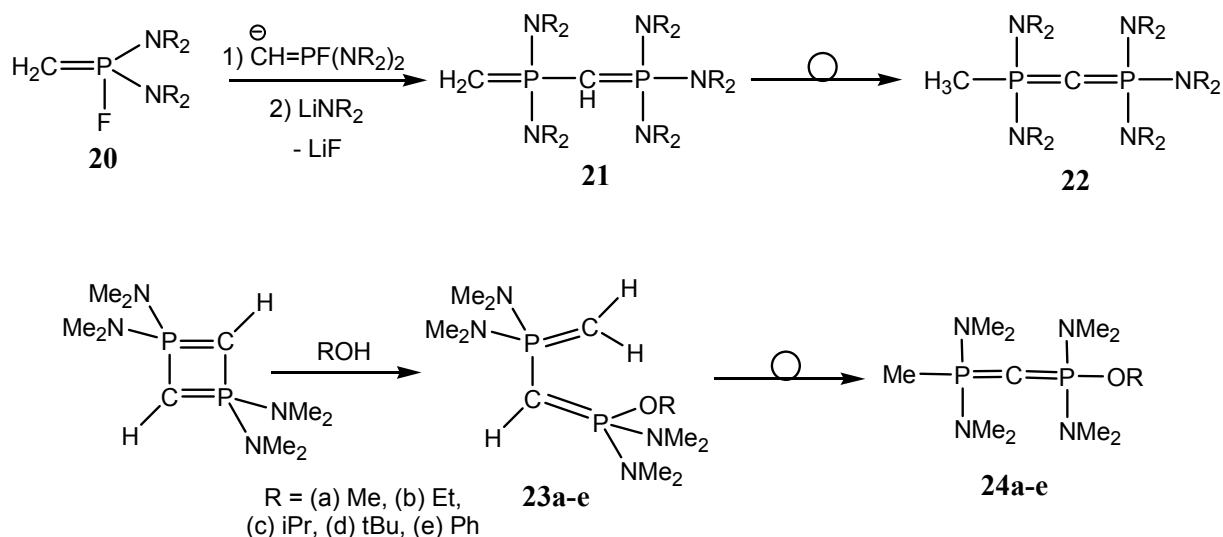


Figure 12 : Synthèse par réarrangement prototropique

II-1-4- Synthèse à partir de phosphino(phosphonio)carbènes :

Les phosphinocarbenes stabilisés par un substituant π -donneur (phosphine) présentent une réactivité particulière vis-à-vis des nucléophiles. En effet, l'attaque nucléophile peut se faire soit sur la carbone soit sur le phosphore. Ainsi, dans notre laboratoire, un α -(Lithiométhylène)Phosphorane a pu être obtenu par addition de nBuLi sur un phosphinosilylcarbène stable³¹ (Figure 13).

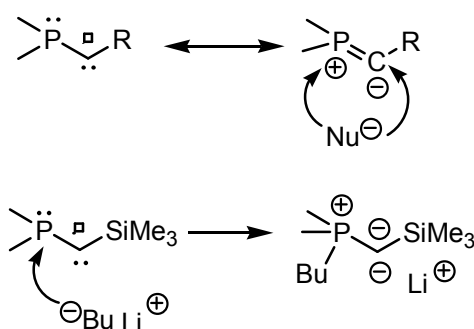


Figure 13 : Réactivité particulière des phosphinosilylcarbènes en présence de nBuLi

Avec une approche similaire, deux carbodiphosphoranes à liaisons P-H **26** et **27** ont pu être obtenus en exploitant la réactivité des phosphino(phosphonio)carbènes.³² La réaction du carbène **25** en présence d'un nucléophile, le tétrafluoroborate de sodium (source de F^-), conduit directement au

carbodiphosphorane **26**. De même, **25** peut réagir avec le tertiobutyllithium (source de H^-) pour conduire à **27** (Figure 14).

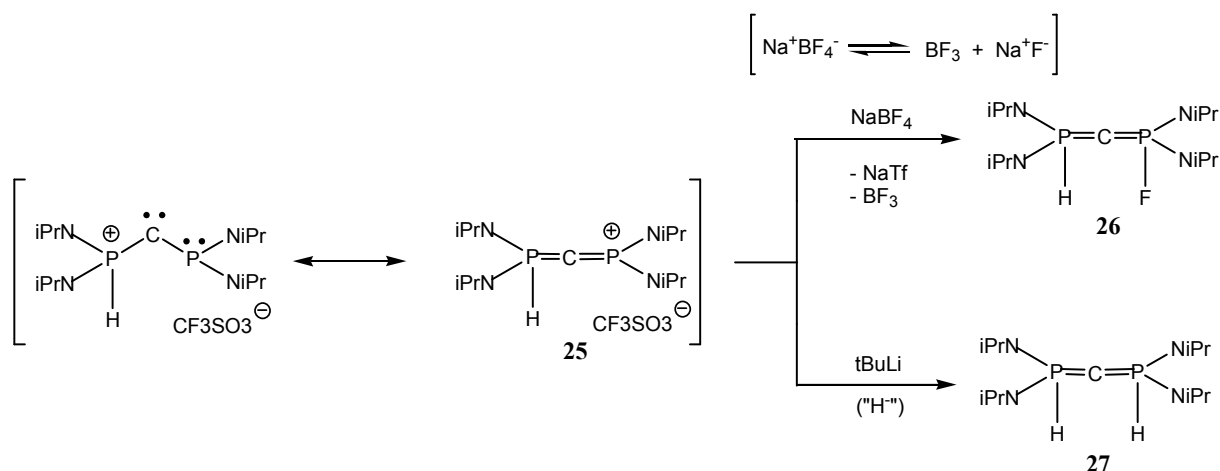


Figure 14 : Synthèse de CDPs à partir de phosphonio(phosphino)carbènes

III-2- Synthèse de CDPs cycliques :

L'incorporation de motif $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ dans des structures cycliques à géométrie contrainte conduit à des tensions de cycle qui augmentent la réactivité de tels composés. Aussi, il existe à ce jour moins d'une dizaine de CDPs cycliques décrits dans la littérature.

III-2-1- Synthèse par cyclisation de bisphosphinométhanes :

La cyclisation de bis(dialkyl)- et bis(diaryl)-phosphinométhanes, reliées par des espaceurs de tailles différentes, en présence de dihalogénométhanes conduit par chauffage à la formation de sels de diphosphoniums **28**. Ces composés peuvent être ensuite déprotonnés par deux équivalents de base pour donner des CDPs cycliques **29**. (Figure 15). Avec cette approche, plusieurs CDPs cycliques à 5, 6 et 7 chaînons **30-35** avec des groupements peu encombrés ont pu être synthétisés et caractérisés par Schmidbaur et al.³³ Ces composés montrent une stabilité thermique variable qui dépend de la taille du cycle.

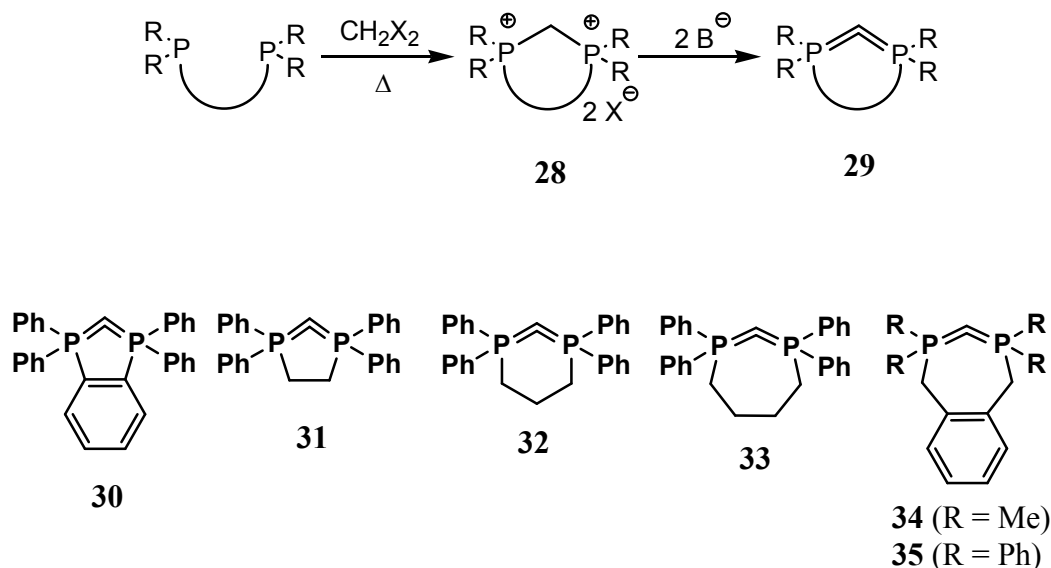


Figure 15 : CDPs cycliques à 5, 6 et 7 chaînons

III-2-2- Synthèse de CDPs cycliques diastéréoisomères par réarrangement :

Le traitement du dication α,α' -diphosphoré **36** par deux équivalents de NaNH_2 ne conduit pas comme attendu à la formation d'un carbodiphosphorane acyclique symétrique **37** mais à deux CDPs diastéréoisomères **38** et **38'** où les motifs $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ sont inclus dans une structure bicyclique insaturée à 6 chaînons.³⁴ D'un point de vue mécanistique, une première déprotonation est effectuée sur l'atome de carbone central tandis qu'un second équivalent de base vient arracher un proton porté par le méthyle en ortho d'un groupement mésityle. L'intermédiaire formé est du type méthylèncyclohexadiénylidène et évolue par départ d'une molécule de mésitylène pour conduire aux deux CDPs **38** et **38'** (Figure 16).

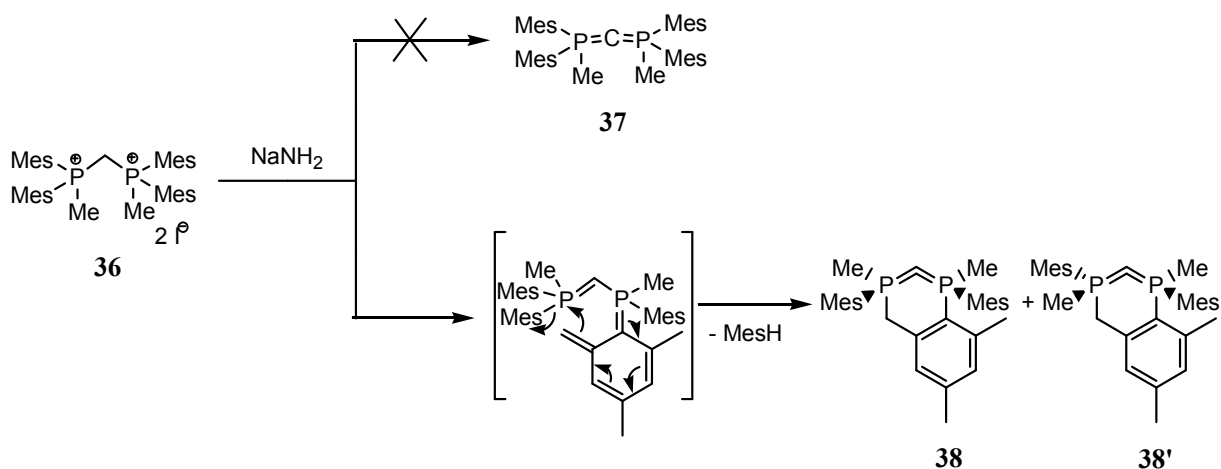


Figure 16 : Formation de diastéréoisomères par réarrangement

III-2-3- Synthèse d'un CDP cyclique encombré par cyclisation d'un phosphino(phosphonio)carbène :

La réaction du 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) en excès sur le phosphino(phosphonio)carbène **39** ne conduit pas au CDP acyclique **40** attendu mais au cation α,α' -diphosphoré **41**. Le CDP tricyclique insaturé **42** peut être alors obtenu simplement par ajout d'un équivalent de NaHMDS sur le cation **41**³⁵ (Figure 17).

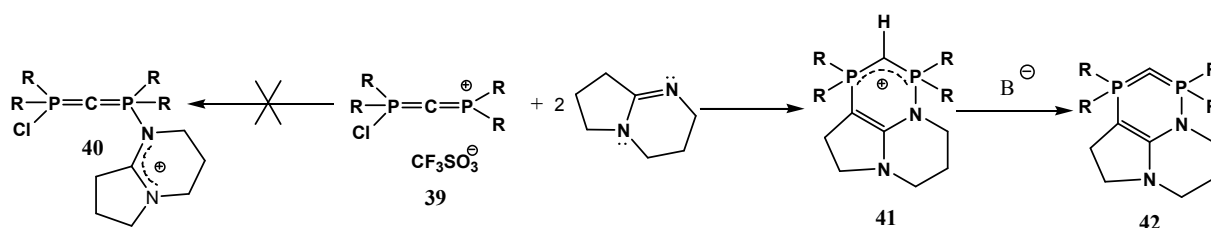


Figure 17 : Synthèse d'un CDP cyclique encombré

Cette réaction débute par une attaque nucléophile du DBN sur le centre σ^3 -phosphore du carbène conduisant à la formation de **40**. La basicité du carbodiphosphorane **40** est suffisante pour arracher un proton relativement acide en position α de la fonction iminium et pour former **43**. Puis, la cyclisation a lieu selon une attaque de l'énamine sur le centre phosphonio et conduisant à **44**. Enfin, la présence d'un excès de DBN permet d'éliminer HCl pour former le composé **41** (Figure 18).

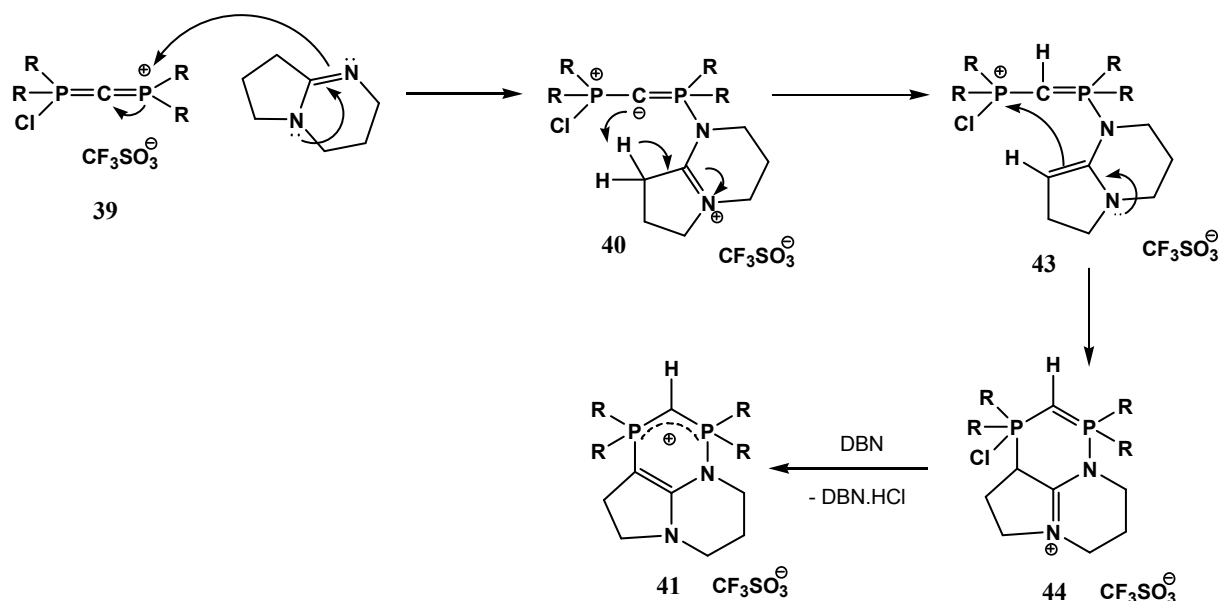


Figure 18 : Réaction des phosphino(phosphonio)carbènes avec DBN

IV- Réactivité des carbodiphosphoranes en synthèse organique :

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de doublets non liants sur l'atome de carbone central des CDPs devraient rendre compte de la réactivité de ces composés en tant qu'espèces basiques et nucléophiles. De plus, alors que les ylures $R_3P=CR_2$ sont des équivalents synthétiques de carbènes, les carbodiphosphoranes $R_3P=C=PR_3$ peuvent être en plus considérés comme des équivalents synthétiques de carbone élémentaire (Figure 19). Nous attendons donc une réactivité propre des carbodiphosphoranes par comparaison avec les ylures.

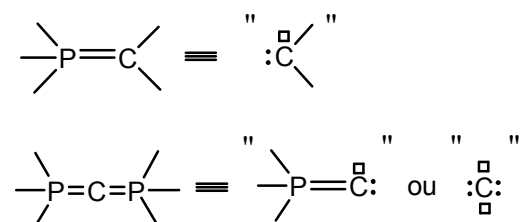


Figure 19 : les CDPs comme équivalents synthétiques de carbone élémentaire

Remarque : l'hexaphénylcarbodiphosphorane, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ **2**, est le seul composé à avoir été utilisé pour tester la réactivité des CDPs. Il sera noté par la suite HPCDP.

IV-1- Réactivité des carbodiphosphoranes comme bases :

L'HPCDP réagit comme base avec le bromoacetate d'éthyle pour générer un carbanion qui conduit par la suite à un cyclopropane possédant trois fonctions esters **45**³⁶ (Figure 20). De la même façon, l'hexaphénylcarbodiphosphorane déprotonne l'isothiocyanatoacétate d'éthyle pour donner un carbanion qui évolue, par cycloaddition avec une seconde molécule d'isothiocyanatoacétate d'éthyle et par traitement avec HCl, pour former un dérivé mercaptothiazol **46**.³⁶ Il s'agit du seul exemple connu dans la littérature sur l'utilisation des CDPs comme base.

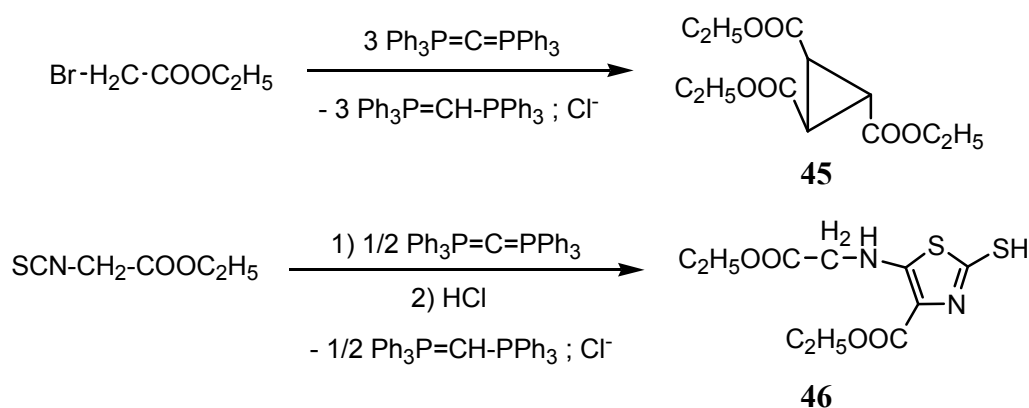


Figure 20 : Utilisation des carbodiphosphoranes comme bases

Cependant dans un article récent, Frenking et al. ont calculé et comparé l'affinité protonique de plusieurs CDPs avec les NHCs et les éponges à protons. Les résultats obtenus montrent que les CDPs ont dans l'ensemble des affinités plus importantes que les NHCs et les éponges à protons.³⁷

IV-2- Formation d'adduits :

IV-2-1- Réactions avec des cumulènes :

L'HPCDP réagit avec différents cumulènes pour former des composés zwitterioniques. Celui-ci réagit notamment avec les diarylcarbodiimides et les isocyanates de façon rapide et exothermique dans le dichlorométhane. Les composés formés sont des composés zwitterioniques du type carbodiphosphorane-carbodiimide **47** et carbodiphosphorane-isocyanate **48**.³⁸ De plus, le dioxyde et le disulfure de carbone peuvent être activés par les CDPs pour former des bétaines stables **49** et **50**³⁹ (Figure 21).

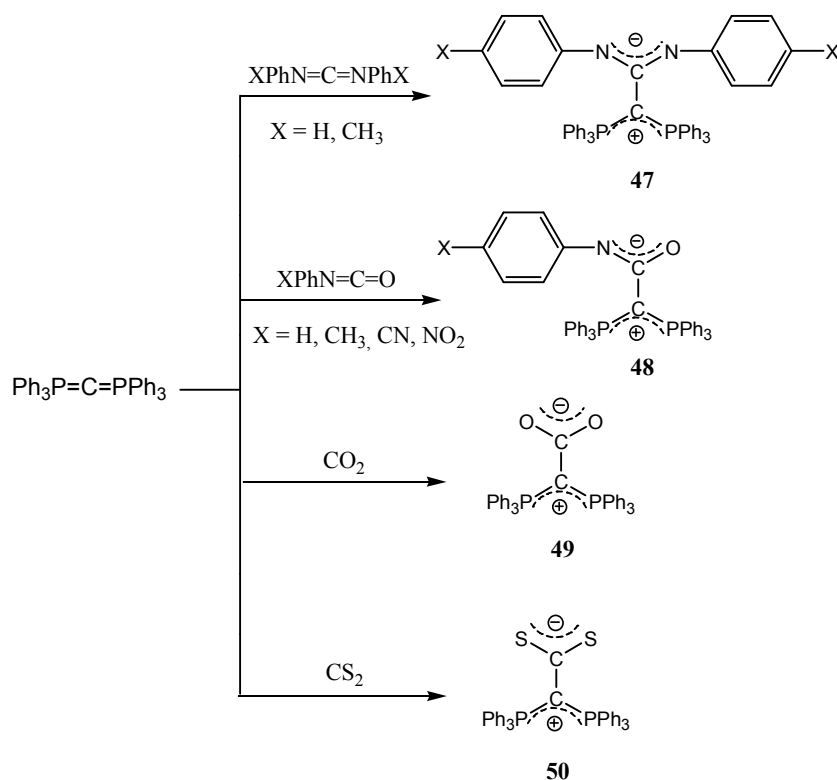


Figure 21 : Formation d'adduits avec différents cumulènes

IV-2-2- Réactions d'oxydation avec S, Se et Te :

L'HPCDP peut également conduire par oxydation à la formation des adduits **51** et **52** avec le soufre et le sélénium.^{40,42} Dans le cas du soufre, pour la formation de l'adduit **51**, les conditions doivent être suffisamment douces (-50°C) afin de ne pas provoquer la sulfuration des atomes de phosphore et conduire à la formation de triphénylthiophosphine $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ et de disulfure de carbone CS_2 (Figure 22). L'adduit carbodiphosphorane-sélénium **52** est préparé à -15°C et reste stable à température ambiante, à la différence de l'adduit préparé avec le soufre. Dans les deux cas, l'HPCDP peut être à nouveau obtenu par addition de triéthylphosphine sur l'un ou l'autre des adduits formés. De plus, l'utilisation d'agents d'oxydation chimiques ont permis d'isoler après couplage oxydant une espèce avec une pont disélénium **53**.⁴¹ Enfin, le même type d'adduit **54** peut être obtenu avec le tellurium en une seule étape en partant du cation $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Cl})\text{PPh}_3^+ \text{Cl}^-$.⁴²

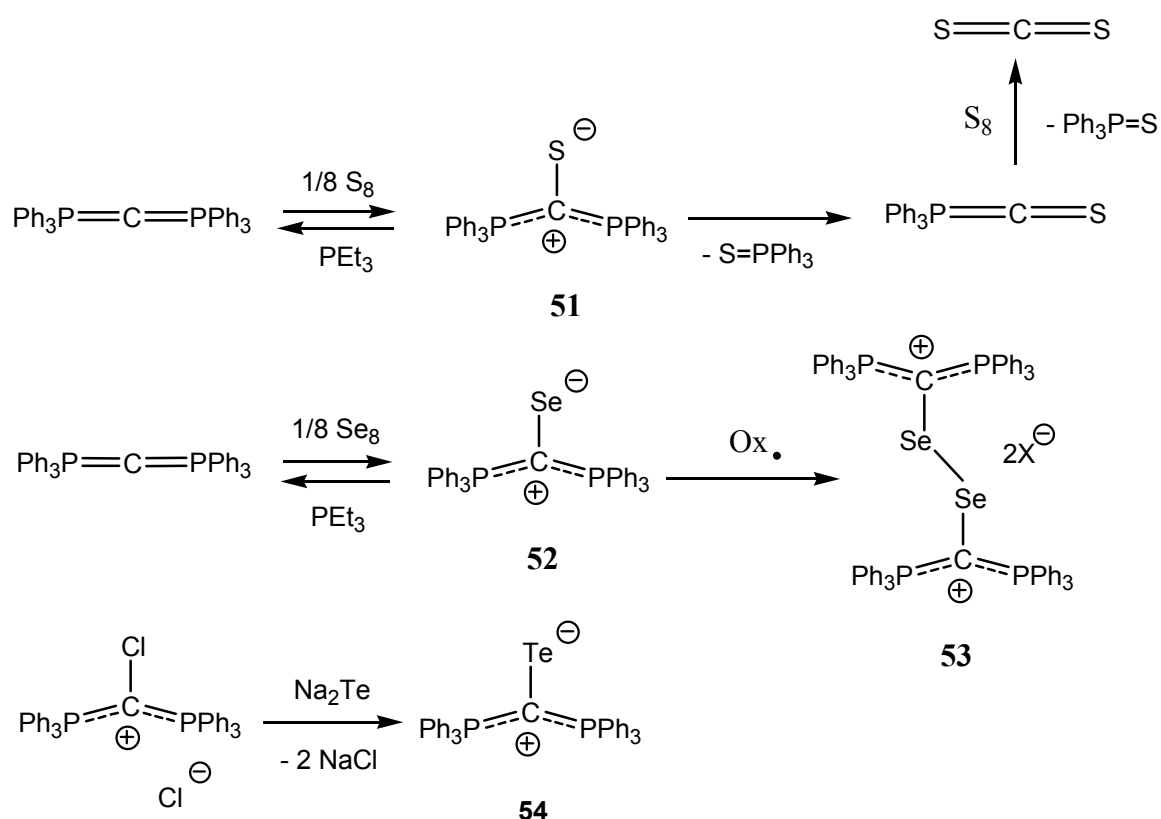


Figure 22 : Formation d'adduits avec le soufre et le sélénium

IV-3- Réactions de Wittig :

IV-3-1- Synthèse d'aryléthynylphosphonium :

La réaction de l'HPCDP avec un chlorure d'acide forme dans un premier temps un sel de phosphonium C-acylé **55**. Dans ce cas, la seconde paire libre du carbodiphosphorane peut être délocalisée vers le carbonyle. Aussi le sel de phosphonium C-acylé peut se réarranger après chauffage selon une réaction de Wittig pour conduire à un sel d'aryléthynylphosphonium **56** (Figure 23).⁴³ Il faut noter que, dans ce cas, la réactivité des ylures est totalement différente puisque la réaction conduit à une espèce présentant un groupement phosphonium en β d'un carbonyle.

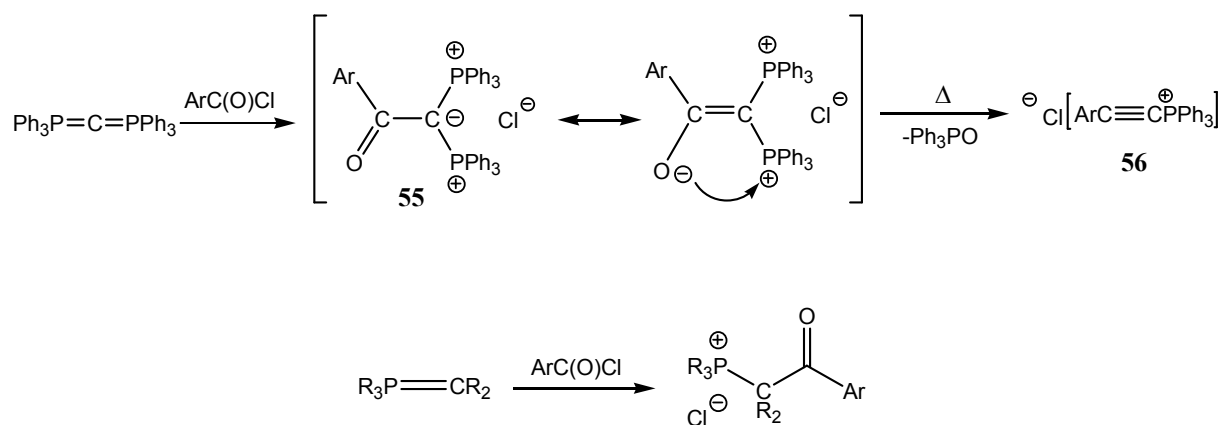


Figure 23 : Synthèse d'aryléthynylphosponium

IV-3-2- Réaction avec un composé dicarboxylé :

La réaction de l'HPCDP avec l'anhydride phtalique permet de former un ylure stabilisé **57** par attaque des deux fonctions carbonyles et élimination d'oxyde de phosphine. Celui-ci peut ensuite subir une réaction d'ozonolyse pour conduire à la formation du composé bicyclique **58** de type ninhydrine⁴⁴ (Figure 24).

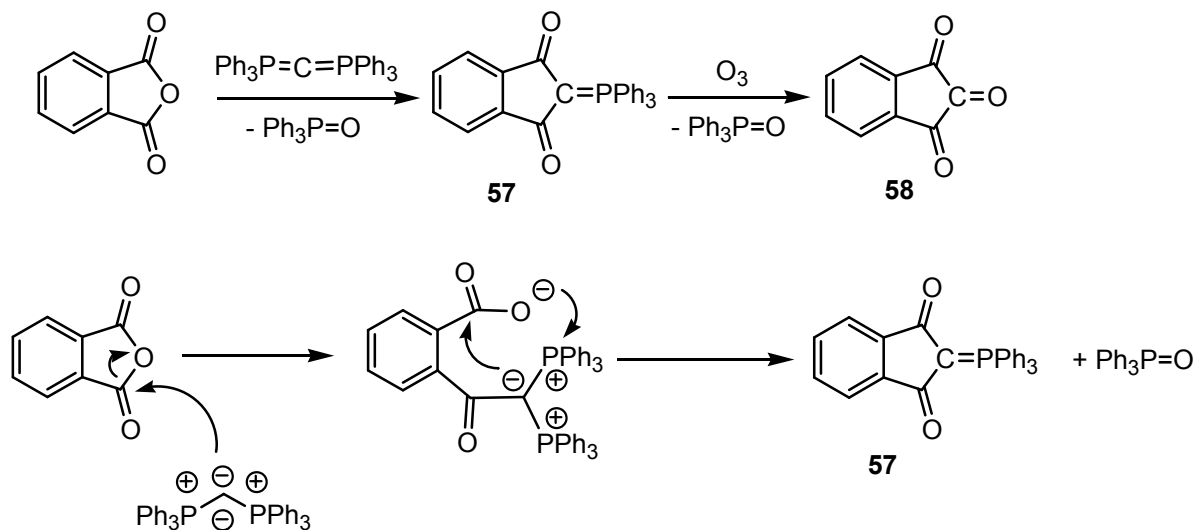


Figure 24 : Réaction avec l'anhydride phtalique

IV-3-3- Synthèse de phosphallènes et d'allènes tétra-substitués :

Comme nous l'avons déjà mentionnée, l'HPCDP peut réagir avec le dioxyde de carbone et le disulfure de carbone pour former des bétaines isolables **49** et **50**. Cependant, celles-ci peuvent se transformer après chauffage en phosphacumulènes **59** et **60** via une réaction de Wittig⁴⁵. Ces cumulènes sont fortement stabilisés et ne peuvent pas subir une seconde réaction de Wittig en présence d'un excès de réactif (Figure 25).

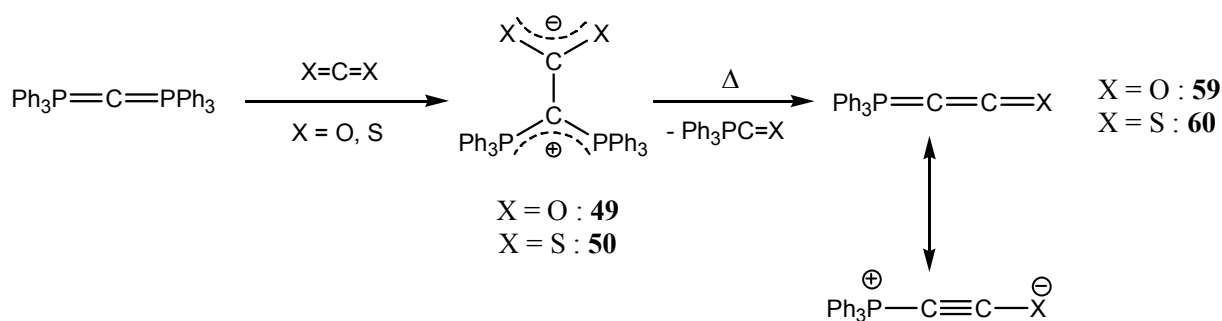


Figure 25 : Synthèse de phosphallènes

Par contre, Birum et al. ont montré que la réaction de l'HPCDP avec l'hexafluoroacétone conduisait à un cycle oxaphosphétane à quatre chaînons **61**. Celui-ci est stable à température ambiante, mais après chauffage (5 minutes à 120°C), l'oxaphosphétane est transformé en un phosphallène instable **62** qui peut lui-même réagir sur une cétone selon une deuxième réaction de Wittig pour conduire à un allène tétra-substitué **63**⁴⁶. De même, l'HPCDP peut réagir avec le diphénylcétène pour conduire dans un premier temps à un phosphallène **64**, puis à un allène à quatre atomes de carbones **65** après une deuxième réaction de Wittig avec un aldéhyde⁴⁷ (Figure 26).

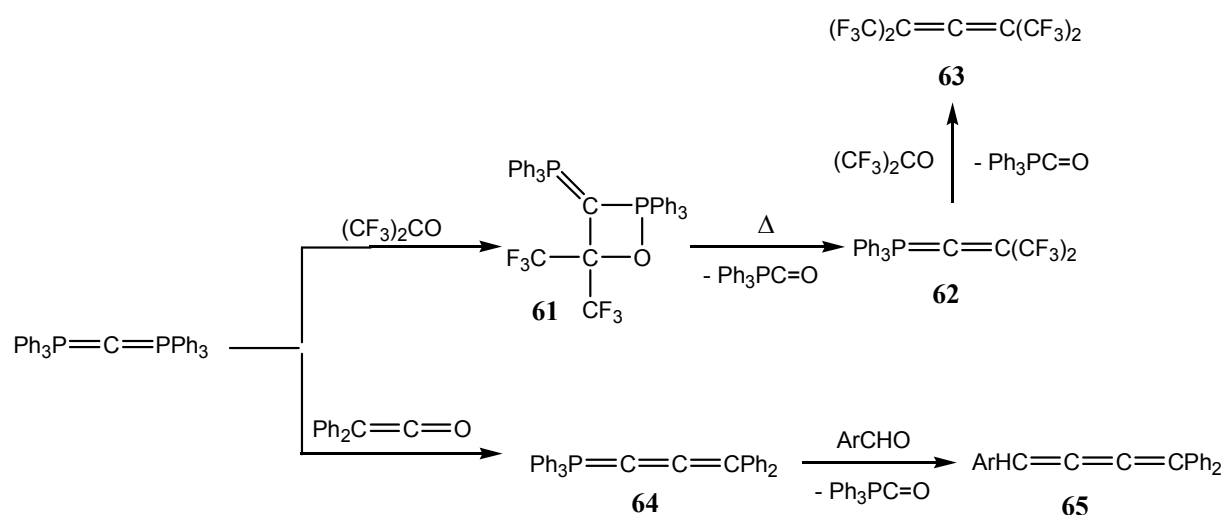


Figure 26 : Synthèse d'allènes tétra-substitués

V- Coordination des carbodiphosphoranes :

La présence de deux charges négatives sur l'atome de carbone central des CDPs fait de ces composés des ligands potentiellement riches en électrons et utilisables ainsi en chimie organométallique. De plus, l'originalité des CDPs vient du fait que ces composés peuvent se comporter comme des ligands à 2 ou à 4 électrons (Figure 27).

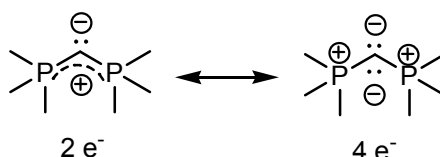


Figure 27 : Les CDPs comme ligands à 2 ou 4 électrons

V-1- Mode de coordination simple :

Des complexes monodentates de cuivre **66**, d'argent **67** et d'or **68** ont été rapportés par Schmidbaur et al.⁴⁸ Ceux-ci sont synthétisés directement à partir de l'HPCDP et de CuCl, AgCl ou de (CO)AuCl. Aucun des trois complexes n'a été décrit comme sensible à l'air et leur stabilité thermique est observée jusqu'à 200 °C. La structure RX du complexe de cuivre **66** montre que l'arrangement des ligands autour de l'atome métallique est presque linéaire avec un angle formé par les liaisons Cl-Cu-C de 178.2°. Zybill et al. ont en outre montré qu'il était possible de

remplacer le chlore par un groupement de type pentadiényle dans le cas du complexe de cuivre pour donner les complexes **69**⁴⁹ (Figure 28).

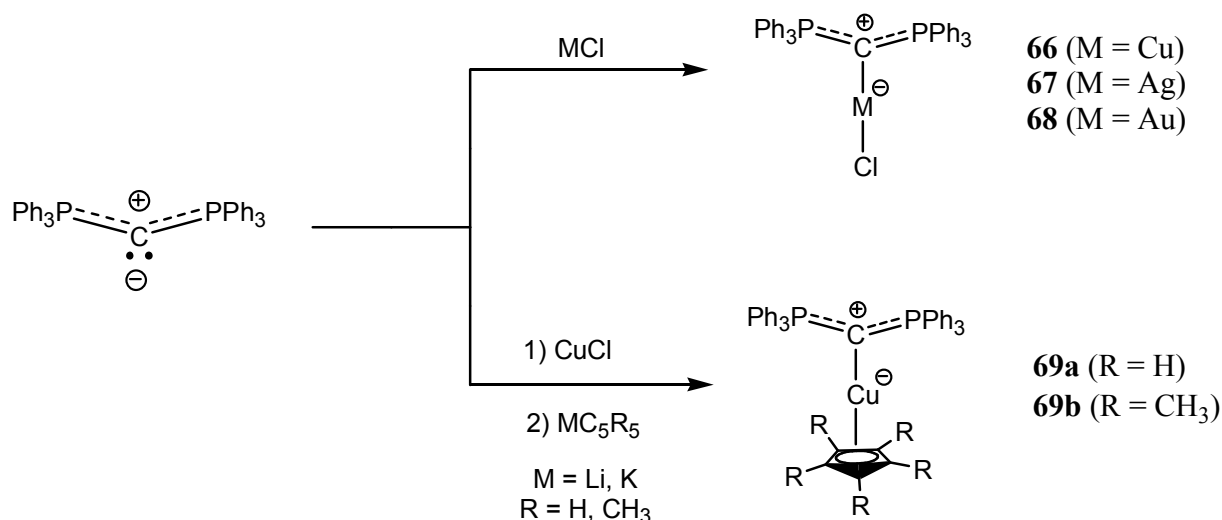


Figure 28 : Synthèse de complexes monodentates

De plus, la réaction de l'HPCDP avec des acides de Lewis du groupe principal comme AlBr_3 et InMe_3 conduit à la formation des adduits **70** et **71** avec de bons rendements.⁵⁰ Ces composés ont pu être isolés et cristallisés. De même, le CDP cyclique à 6 chaînons **32** réagit de façon quantitative avec BH_3 pour former l'adduit **72**⁵¹ (Figure 29).

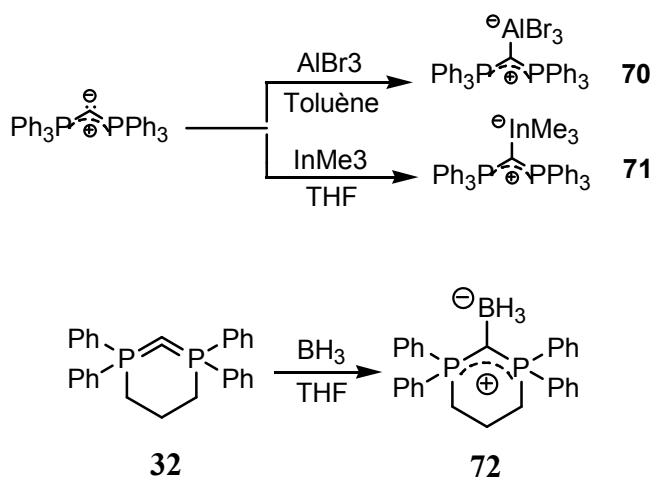


Figure 29 : Formation d'adduits avec AlBr_3 , InMe_3 et BH_3

V-2- Cas particulier des complexes à groupements carbonyles :

La chimie de l' HPCDP vis à vis des métaux de transition avec des groupements carbonyles peut suivre deux voies différentes (Figure 30).

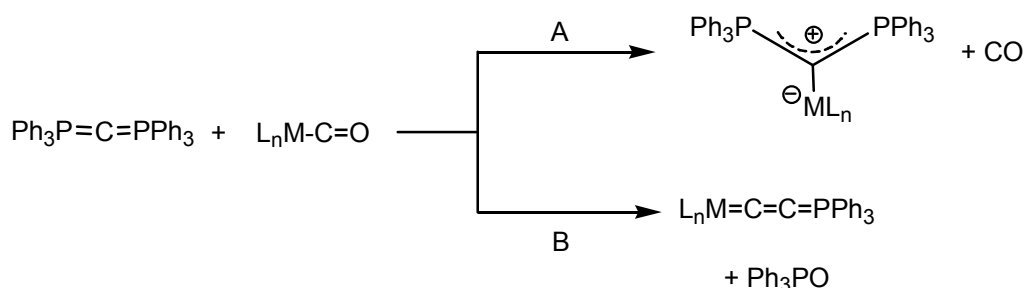


Figure 30 : Coordination avec des complexes à groupements carbonyles

Pour la voie A, le ligand CDP se complexé au métal et libère une molécule de CO. Frenking et al. ont ainsi pu préparer deux complexes monodentates différents **73** et **74** par réaction entre l'HPCDP et $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et ceci en fonction du solvant choisi : toluène ou THF.⁵² En effet, le choix du solvant de la réaction influence l'environnement métallique puisque l'atome de nickel peut être entouré de deux ou trois ligands carbonyles. Des complexes monodentates du même type avaient pu être précédemment postulés par Kaska et al., comme par exemple, le complexe **75** de l'HPCDP avec $\text{W}(\text{CO})_5$, mais la structure n'avait pas pu être confirmée⁵³ (Figure 31).

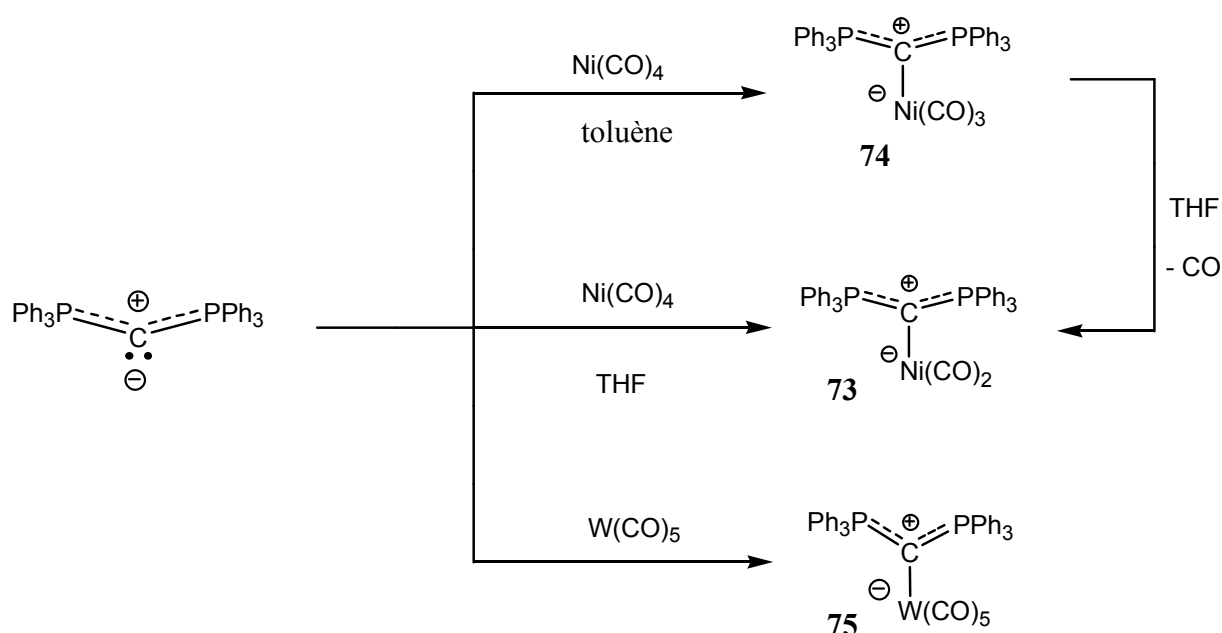


Figure 31 : Coordination selon la Voie A

Pour la voie B, l'attaque nucléophile du CDP sur un CO génère des hétéroallènes $\text{LnM}=\text{C}=\text{C}=\text{PPh}_3$ après élimination d'oxyde de phosphine. En fait, deux formes limites **(a)** et **(b)** sont possibles pour ces composés qui sont isoélectroniques des isonitriles⁵⁴. Par cette voie, l'HPCDP réagit avec $\text{MBr}(\text{CO})_5$ ⁵⁵ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), $\text{Fe}(\text{CO})_5$,⁵⁶ $\text{Fe}(\text{CS})(\text{CO})_4$ ⁵⁶ et $\text{W}(\text{CO})_6$ ⁵⁷ pour conduire respectivement à la formation des produits de Wittig $\text{MBr}(\text{C}\equiv\text{CPh}_3)(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CPh}_3)(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_3(\text{C}\equiv\text{CPh}_3)(\text{CO})_9$ et au produit d'hydrolyse $\text{W}(\text{CO})_5(\text{OPPh}_2\text{CHPh}_3)$ (Figure 32).

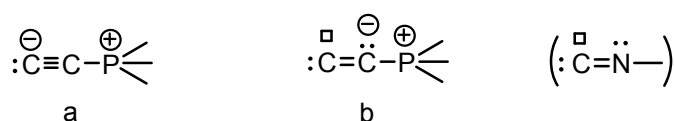


Figure 32 : Mode de coordination selon la voie B

V-3- Réaction d'orthométallation et modes de coordination double et triple :

Petz et al. ont décrit la synthèse d'un complexe de Pt(II) C,C-chélaté **76**, par réaction de $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ avec l'HPCDP.⁵⁸ Au cours de la réaction un phénomène d'orthométallation est observé et le platine induit une activation C-H (Figure 33).

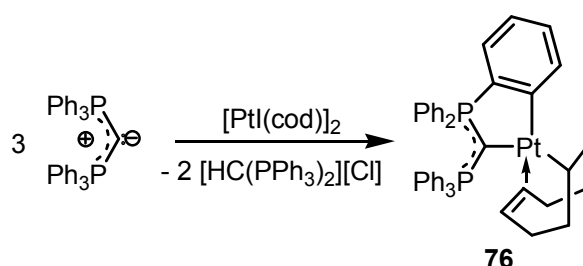


Figure 33 : Synthèse de complexes orthométallés

De la même façon, Cavell et al. ont montré que l'HPCDP pouvait former des complexes de type pince suite à des stabilisations par orthométallation.⁵⁹ Ainsi $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ réagit avec l'HPCDP pour conduire après une orthométallation au complexe C,C-chélaté **77**.

Le traitement du complexe par deux équivalents de PMe_3 conduit à la formation, du complexe de Rh(III) C,C,C-chélaté **78** avec un bon rendement par remplacement du ligand COD et une seconde orthométallation. De plus, la réaction de l'HPCDP avec $\text{Me}_2\text{Pt(SMe)}_2$ conduit à la formation d'un complexe de Pt(II) C,C,C-chélaté **79** directement par une double orthométallation avec élimination de deux équivalents de CH_4 . En fait, ces complexes de type pince avaient déjà été mis en évidence par Kaska et al. dans les années 70.⁶⁰ La coordination de l'HPCDP avec $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]\text{PF}_6$ avait été étudiée, mais les caractérisations structurales des composés **80** étaient incomplètes (Figure 34).

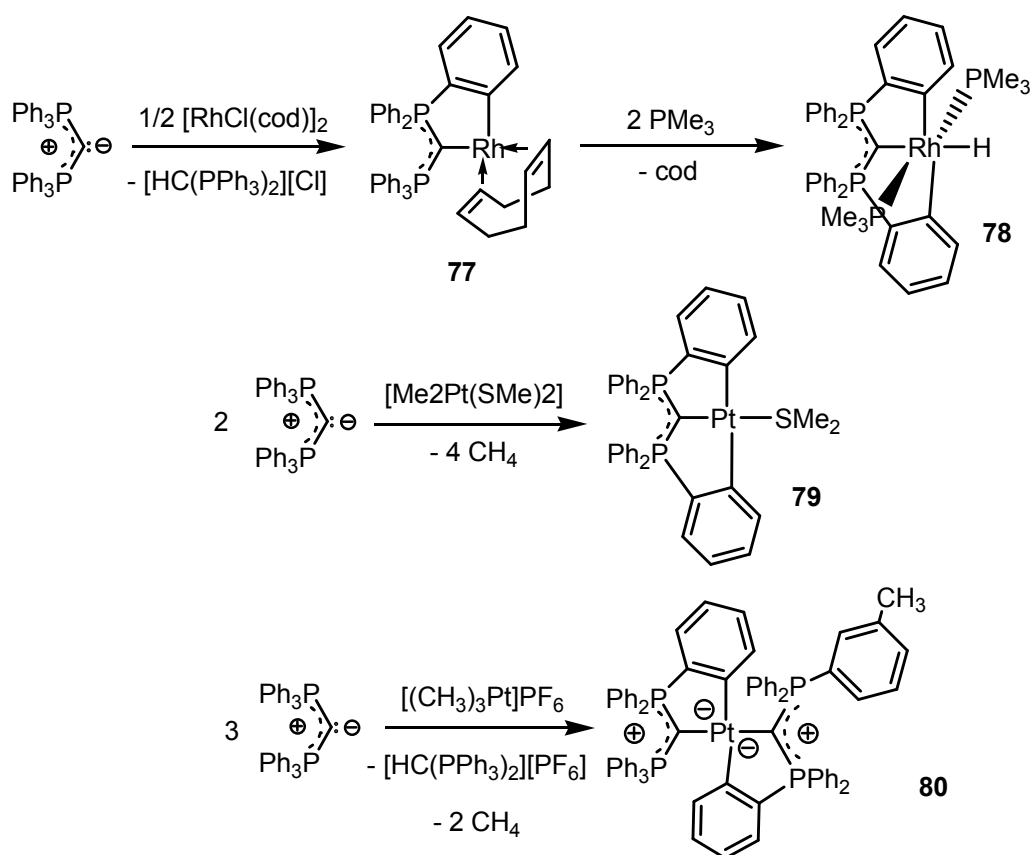


Figure 34 : Synthèse de complexes de type pinces

V-4- Phénomène de prototropie et ligands bidentates :

Des études par RMN effectuées par Schmidbaur et al. ont permis de montrer que les CDPs présentant des groupements alkyles existaient sous la forme d'un équilibre entre plusieurs formes prototropiques.⁶¹ En fait, la position de l'équilibre, et donc la proportion des différentes espèces, dépend des effets électroniques des substituants portés par les atomes de phosphore (Figure 35).

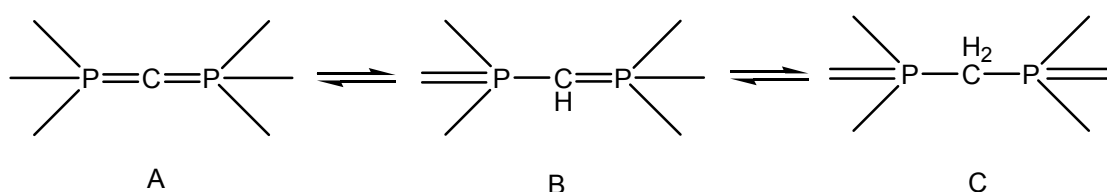


Figure 35 : Equilibre prototropique des CDPs

Différents exemples viennent confirmer ces observations. En effet, dans le cas de composés à substituants méthyles, plusieurs complexes ont pu être isolés pour lesquels la coordination ne se fait pas sur le carbone central du motif PCP mais sur les deux carbones adjacents aux deux atomes de phosphore. Dans ce cas, les isomères des CDPs se comportent comme des ligands bidentates. C'est notamment le cas lors de la réaction entre le diméthyl(tétraphényl) carbodiphosphorane et $[(\text{Me})_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ ⁶² ou entre l'hexaméthylcarbodiphosphorane et des précurseurs métalliques de Ga, Zn et Cd⁶³ (Figure 36).

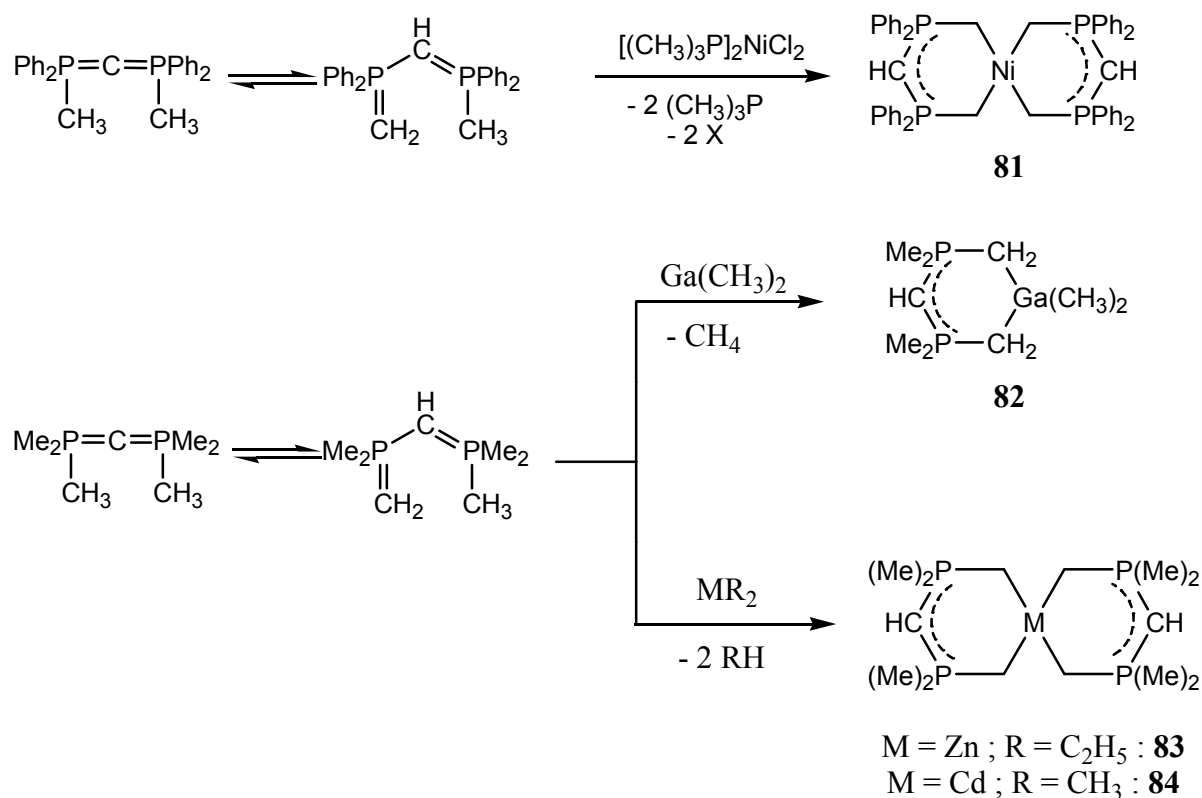


Figure 36 : Coordination originale de CDPs méthylés

Dans le cas des CDPs cycliques, ce même type de coordination est aussi observé. C'est le cas lors de la réaction entre les composés cycliques à 7 chaînons **34** et **35** et deux équivalents de CdMe₂.⁶⁴ De plus, lorsque le composé cyclique à 6 chaînons **85** réagit avec PdCl₂(NCMe)₂, la coordination se fait aussi sur deux sites : un site de coordination sur l'atome de carbone central et un site de coordination sur un carbone adjacent⁶⁵ (Figure 37).

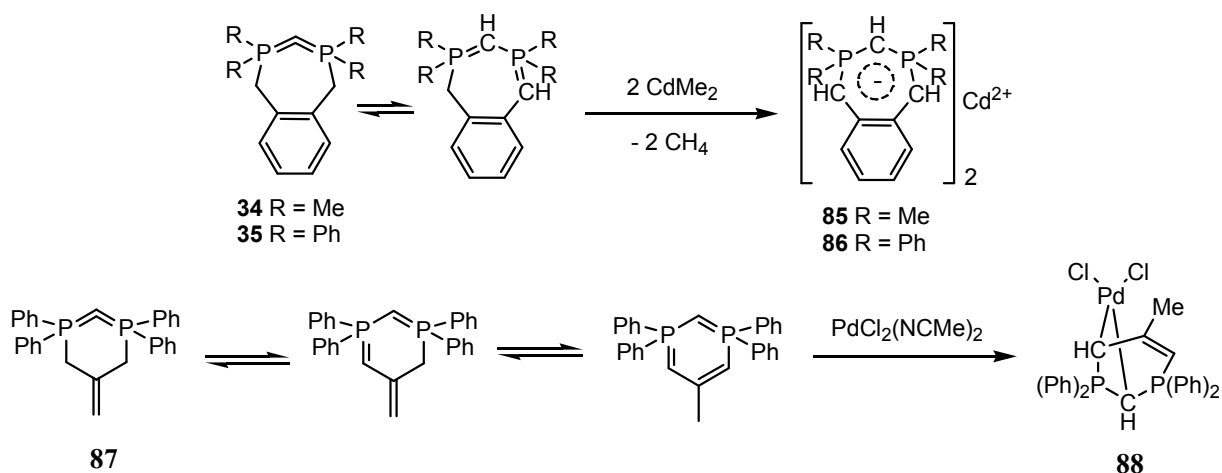


Figure 37 : Coordination originale de CDPs cycliques

V-5- Stabilisation des espèces cationiques :

Sundermeyer et al. ont montré le traitement de $[\text{Re}_2\text{O}_7]_x$ par le carbodiphosphorane conduisait à la dissociation de l'oxyde métallique et à la première caractérisation d'un oxyde d'organorhénium cationique **89**⁶⁶. La liaison ReC a un caractère de liaison double avec une distance de 199.1 pm contre 211.4 pm en moyenne pour une liaison ReC simple. L'HPCDP peut ainsi stabiliser des cations insaturés du rhénium en permettant la délocalisation sur quatre centres de la charge positive (Figure 38).

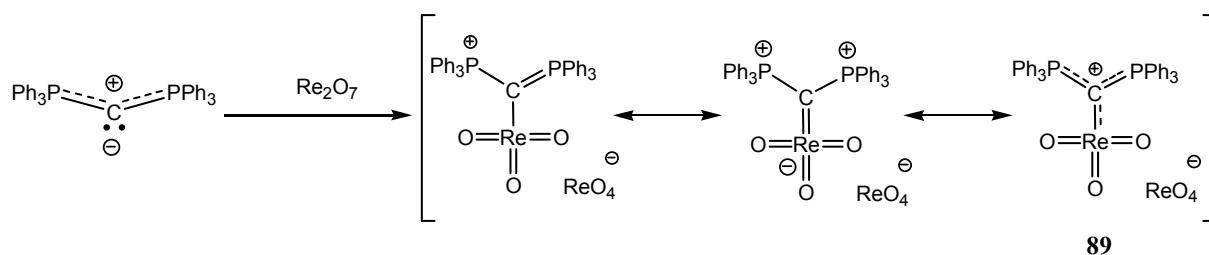


Figure 38 : Synthèse d'un oxyde d'organorhénium cationique

V-6- Les CDPs : des ligands à 4 électrons

Les ligands à 4 électrons sur un seul centre restent à ce jour des espèces encore peu étudiées. Néanmoins des travaux ont été effectués avec des dérivés bis(imino)phosphoranes par les équipes de Cavell et al. ($\text{X}=\text{N}$)⁶⁷ et Le Floch et al. ($\text{X}=\text{S}$)⁶⁸. Ces auteurs ont notamment montré qu'il était possible de coordonner ces ligands sur deux centres métalliques (Figure 39).

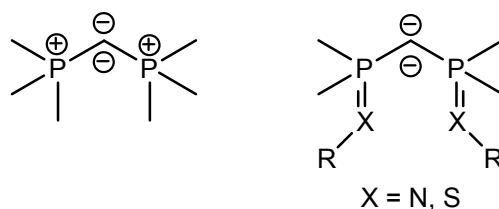


Figure 39 : CDPs et bis(imino)phosphoranes

V-6-1- Complexe dinucléaire d'Au avec l'hexaphénylcarbodiphosphorane :

Dans un article récent, Vicente et al. ont rapporté la synthèse du complexe dinucléaire **90** à partir de l'hexaphénylcarbodiphosphorane et de deux équivalents de $\text{AuCl}(\text{tht})$ (tht = tétrahydrothophène)⁶⁹ (Figure 40). Ce complexe a pu être cristallisé afin de valider sans ambiguïté la coordination de deux centres métalliques sur le carbone central de **90**. Ces travaux ont en outre confirmé l'hypothèse émise par Schmidbaur et al. dans les années 70 où les auteurs avaient postulé la formation d'un complexe dinucléaire d'Au **91** par réaction entre l'HPCDP et deux équivalents de $\text{CH}_3\text{Au}(\text{PMe}_3)$.⁶³

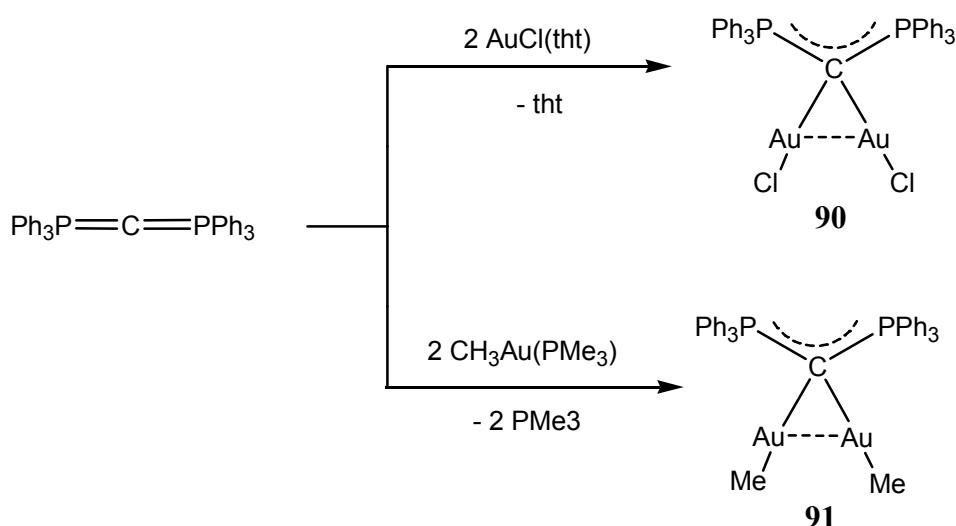


Figure 40 : Complexe dinucléaire d'Au

V-6-2- Complexes dinucléaires de Cd et de Zn avec les CDPs cycliques :

En présence de diméthylzinc et diméthylcadminum, les complexes **92** et **93**, sont formés avec le CDP cyclique à 6 chaînons **32** comme ligand⁵¹ (Figure 41). Ces composés ont été décrits comme dimériques par Schmidbaur et al.. De plus une analyse par RMN montre un échange rapide de CH_3 en solution laissant penser à un équilibre entre deux formes. De la même façon, ces mêmes auteurs ont rapporté la synthèse de complexes dinucléaires de zinc **94** et **95** avec les ligand CDPs cycliques à 7 chaînons **34** et **35**.⁶⁴ Par contre les différentes structures n'ont pas pu être confirmées par diffraction des rayons X.

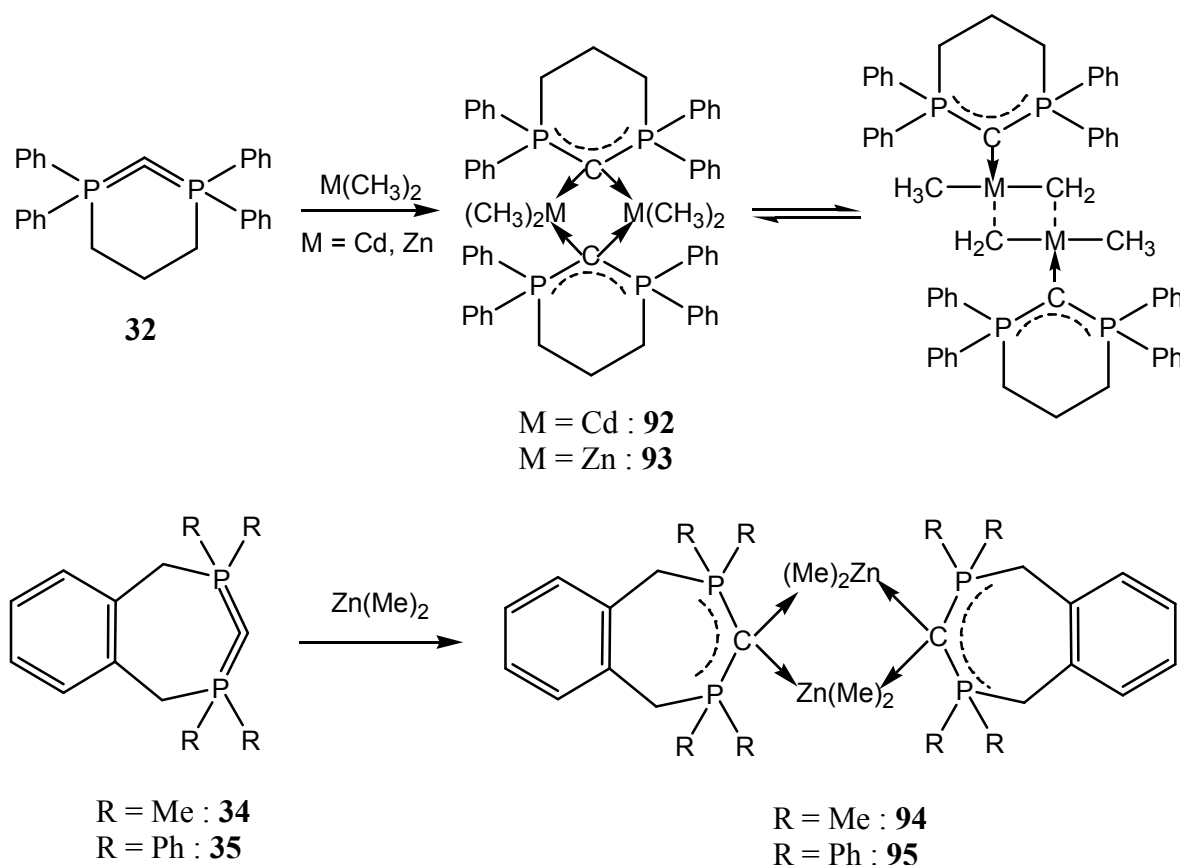


Figure 41 : Complexes dinucléaires de Cd et de Zn

VI – Perspectives :

Au cours de cette présentation bibliographique, nous avons choisi de faire le point sur les connaissances actuelles sur les carbodiphosphoranes en terme de synthèse, de réactivité et de coordination. Nous pouvons souligner d'une part que, dans la littérature, les articles traitant des CDPs cycliques sont très peu nombreux. L'absence de travaux de recherche conséquents sur de tels composés provient essentiellement de la difficulté à synthétiser des espèces cycliques stables thermiquement. Parmi les différents facteurs pouvant influencer sur cette stabilité, l'encombrement stérique et la tension du cycle sembleraient jouer un rôle de première importance. D'autre part, même si des complexes métalliques de CDPs ont été synthétisés, aucune réactivité catalytique n'a jamais été décrite. Aussi, pour ce travail de thèse, notre objectif est multiple :

- a) Mettre au point une ou des voies de synthèse qui nous permettraient d'avoir accès à des composés cycliques stables à géométrie contrainte et stériquement encombrés.
- b) Etudier la structure électronique de tels composés en comparant les données avec des CDPs existants.
- c) Mettre en évidence le rôle de ligands de ces composés en chimie organométallique et envisager l'utilisation des complexes correspondants en catalyse homogène.
- d) Développer les exemples d'utilisation de ces composés comme réactifs en chimie organique.

VII- Références bibliographiques :

- [1] J. Escudié, H. Ranaivonjatova, L. Rigon, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3639-3696
- [2] (a) Ramirez, F.; Desai, N. B.; Hansen, B.; McKelvie, N. *Journal of the American Chemical Society* (**1961**), 83 3539-40 ; (b) Schmidbaur, Hubert; Costa, Thomas. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* (**1982**), 37B(6), 677-9.
- [3] R.H. Green, P. F. Lambeth, *Tetrahedron*, **1985**, 39, 1687
- [4] (a) E. J. Corey, T. K. Shaaf, *J. Am. Chem. Soc.* , **1970**, 92, 395; (b) H. Pommer, *Ang. Chem.* **1977**, 89, 437 ; (c) S. W. Huang, M. Adiyaman, S. R. Khanapure, *Tet. Lett.*, **1996**, 37, 779
- [5] (a) A. I. A. Broess, M. B. Gooen, H. Hamersma, *Tet. Lett.*, **1994**, 35, 235 ; (b) H. Gao, X. Su, L. Huang, Z. Li, *Synth. Comm.*, **1997**, 27, 1981
- [6] (a) H. Pommer, P. C. Thieme, *Top. In. Cur. Chem*, **1983**, 109, 165-188 ; (b) H. Ernst, *Carotenoids*, **1996**, 49, 369
- [7] (a) D.G. Gilheany, in *The chemistry of organophosphorous compounds, vol. 1* (Ed : F. R. Hartley), John Wiley and sons Ltd, Chichester **1990**, pp 13 ; (b) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* , **1994**, 94, 1339
- [8] (a) P.J. Wheatly, *Acta. Crystallogr.* **1954**, 7, 1954 ; (b) J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2053
- [9] E. Fluck, B. Neumueller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Borrmann, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (**1988**), 567 23-38.
- [10] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chemische Berichte* (**1983**), 116(6), 2275-84.
- [11] C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 159, 23-30
- [12] P. J. Wheatley, A. T. Vincent, *Journal of the Chemical Society [Section] D: Chemical Communications* (**1971**), (11), 582.
- [13] (a) J. I. Zink, W. C. Kaska, *Journal of the American Chemical Society* (**1973**), 95(22), 7510-12. (b) G.E. Hardy, J. I. Zink, W.C. Kaska, J.C. Baldwin, *Journal of the American Chemical Society* (**1978**), 100(25), 8001.
- [14] J. I. Zink, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7510
- [15] H. Schmidbaur, G. Hasslberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angewandte Chemie* (**1979**), 91(5), 437-8.
- [16] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrle, H. Schmidbaur, *Chemische Berichte* (**1981**), 114(9), 3070-8.

- [17] R. Tonner, F. Oexler, B. Neumueller, W. Petz, G. Frenking, *Angewandte Chemie, International Edition* (2006), 45(47), 8038-8042.
- [18] H. Lumbroso, J. Cure, H. J. Bestmann, *Journal of Organometallic Chemistry* (1978), 161(3), 347-60.
- [19] M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1976), 31B(6), 721-6.
- [20] H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybille, *Chemische Berichte* (1984), 117(12), 3374-80.
- [21] A. Wohlleben, H. Schmidbaur, *Angewandte Chemie* (1977), 89(6), 428-9.
- [22] H. Schmidbaur, T. Pollok, *Chemische Berichte* (1987), 120(11), 1911-12.
- [23] H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, *Chemische Berichte* (1977), 110(11), 3501-7.
- [24] E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 567, 23-38
- [25] S. Verma, M. Athale, M. M. Bokadia, *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* (1981), 20B(12), 1096-7.
- [26] R. Appel, H. D. Wihler, *Chemische Berichte* (1978), 111(5), 2054-5.
- [27] R. Appel, K. Waid, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1981), 36B(2), 131-4.
- [28] (a) I. V. Shevchenko, R. N. Mikolenko, E. Lork, G. Roschenthaler, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2001), (9), 2377-2383 ; (b) I. Schevchenko, *Chemical Communications* (Cambridge) (1998), (11), 1203-1204.; (c) I. Shevchenko, R. Mikolenko, S. Loss, H. Grutzmacher, *European Journal of Inorganic Chemistry* (1999), (10), 1665-1671.
- [29] W. Plass, M. Spahn, G. Heckmann, E. Fluck, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* (1992), 47(7), 947-51.
- [30] E. Fluck, K. Lange, G. Heckmann, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* (1992), 72(1-4), 49-54
- [31] S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 678-680
- [32] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32(8), 1167-9).
- [33] (a) T. Costa, H. Schmidbaur, *Chemische Berichte* (1982), 115(4), 1367-73 ; (b) G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chemische Berichte* (1983), 116(11), 3567-79 ; (c) H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angewandte Chemie* (1980), 92(7), 557-8.
- [34] H. Schmidbaur, S. Schnatterer, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1947-1954

- [35] P. Dyer, O. Guerret, F. Dahan, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 2339
- [36] H. J. Bestmann, H. Oechsner, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* (**1983**), 38B(7), 861-5.
- [37] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Ang. Chem.Int. Ed.*, **2006**, 45, 8038-8042
- [38] F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 24, 6273.
- [39] W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, B. Neumueller, *Inorganic Chemistry* (**2005**), 44(5), 1263-1274.
- [40] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angewandte Chemie* (**1982**), 94(4), 321.
- [41] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 156
- [42] H. Schmidbaur, C.E. Zybilla, D. Neugebauer, G. Mueller, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* (**1985**), 40B(10), 1293-300.
- [43] H. J. Bestmann, W. Kloeters, *Angewandte Chemie* (**1977**), 89(1), 55.
- [44] H. J. Bestmann, W. Kloeters, *Tetrahedron Letters* (**1978**), (36), 3343-4.
- [45] G. H. Birum, C. N. Matthews, *Journal of Organic Chemistry* (**1967**), 32(11), 3554-9.
- [46] K. W. Ratts, D. B. Partos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6112
- [47] (a) G. H. Birum, *Tet. Lett*, **1966**, 5707-5710 ; (b) G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* , **1969**, 2, 373-379
- [48] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, G. Mueller, C. Krueger, *Angewandte Chemie* (**1983**), 95(9), 753-5
- [49] C. Zybilla, G. Mueller, *Organometallics* (1987), 6(12), 2489-94.
- [50] W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumueller, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (**2003**), 629(7-8), 1235-1244.
- [51] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3063-3069
- [52] W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* (**1999**), 18(4), 619-626.
- [53] H. J. Bestmann, W. Frank, C. Moll, A. Pohlschmidt, T. Clark, A. Göller, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 338-342

- [54] W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 47, 391
- [55] W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 2847
- [56] W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch., B.*, **1996**, 51, 1598
- [57] S. Z. Goldberg, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2923
- [58] W. Petz, C. Kutschera, B. Neumueller, *Organometallics* (**2005**), 24(21), 5038-5043.
- [59] N. D. Jones, R. G. Cavell, *Journal of Organometallic Chemistry* (**2005**), 690(24-25), 5485-5496.
- [60] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorganic Chemistry* (**1979**), 18(3), 686-91.
- [61] (a) H. Schmidbaur, S. Schnatterer, *Chemische Berichte* (**1983**), 116(5), 1947-54 ; (b) H. Schmidbaur, U. Deschler, *Chemische Berichte* (**1981**), 114(7), 2491-500.
- [62] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.*, **1981**, 3063-3069
- [63] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 502
- [64] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, *Chemische Berichte* (**1981**), 114(4), 1428-41.
- [65] L. R. Falvello, M. E. Marlejo, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 347, 75-85
- [66] J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* (**1994**), 13(7), 2560-2.
- [67] N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5485-5496 et références citées
- [68] T. Cantat, F. Jaroschik, F. Nief, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Comm.*, **2005**, 5178-5180
- [69] J. Vicente, A. R. Singhal, *Organometallics*, **2002**, 21, 5887-5900

Chapitre III :
Carbodiphosphoranes cycliques :
Des ligands σ -donneurs

Les ligands riches en électrons et stériquement encombrés influencent de façon importante l'activité des complexes métalliques dans lesquels ils sont incorporés. Par exemple, les réactions de couplage au palladium et au nickel sont accélérées en présence de phosphoxydes¹, de proazaphosphatranes² ou de carbènes N-hétérocycliques (NHCs)³. Depuis quelques années, et ceci grâce aux travaux développés par Hermann et al. et Grubbs et al.⁴, les ligands NHCs ont été abondamment étudiés. Ils sont particulièrement appréciés en catalyse pour plusieurs raisons : (a) Tout d'abord, la liaison ligand-métal est très forte. La dissociation de cette liaison est beaucoup moins facile dans le cas des NHCs que dans le cas des phosphines, éliminant ainsi la nécessité de travailler en excès de ligand. (b) Puis, la possibilité d'avoir des groupements encombrés portés par les atomes d'azote permet la protection des espèces actives. (c) Enfin, ceux sont de très bons ligands σ -donneur avec un caractère π -accepteur très faible. Le métal est ainsi enrichi en électrons et les étapes catalytiques sont accélérées. Récemment, de nouvelles espèces carbéniques avec des propriétés nucléophiles ont été développées comme par exemple, les carbènes amino alkyl cycliques (CAAC)⁵, les carbènes à hétéroatomes éloignés (rNHC)⁶ et les diphosphinocarbènes (PHC)⁷ (Figure 1).

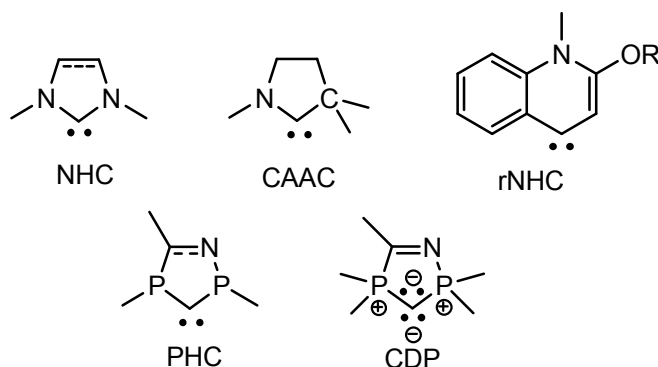


Figure 1 : Ligands carbéniques hétérocycliques et carbodiphosphoranes cycliques

Au laboratoire, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands potentiels possédant les propriétés citées ci-dessus et notre choix s'est porté sur les carbodiphosphoranes cycliques. Nous avons vu dans le chapitre d'introduction bibliographique que de telles espèces ne sont connues qu'avec des groupements peu encombrés, leur principal défaut provenant de leur stabilité thermique médiocre. Aussi, notre but était double : d'une part, nous souhaitions mettre au point une voie de synthèse généralisée pour accéder à des CDPs cycliques encombrés et stables thermiquement ; d'autre part, nous souhaitions utiliser ces composés comme ligands pour les métaux de transition et évaluer l'activité des complexes résultants en catalyse.

I- Encombrement stérique et cyclisation :

En terme de stratégie de synthèse, nous avons tout d'abord cherché une approche simple. Pour cela, nous nous sommes inspirés des travaux de Schmidbaur et al.⁸ Dans un de ces articles, la cyclisation de diphosphines en présence d' α,ω -dihalogénoalcane permet d'accéder à des sels de diphosphonium **1**. Ces composés dicationiques sont des précurseurs des CDPs **2**, ces derniers pouvant être simplement obtenus par ajout de deux équivalents de base forte. Avec une démarche similaire, nous avons ainsi mis en application deux approches pour la synthèse de sels de diphosphoniums cycliques avec des groupements tBu encombrés (Figure 2).

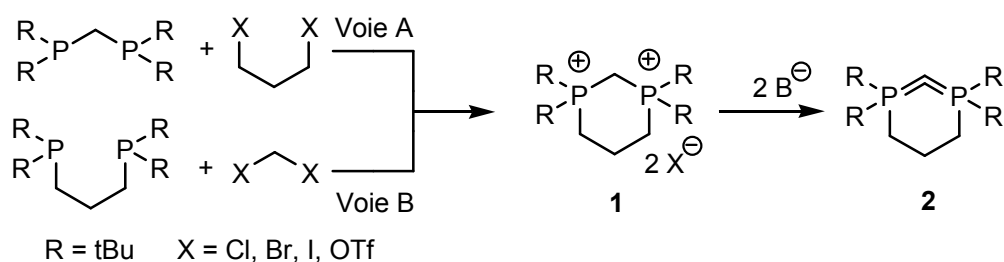


Figure 2 : Deux approches pour une même synthèse de sels de diphosphoniums cycliques

I-1- Cyclisation à partir de $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$: voie A

La réaction de cyclisation à partir de $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ a été étudiée avec des 1,3-dihalogénopropanes ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}$) de réactivités différentes. Il n'y a que lorsque $\text{X} = \text{OTf}$ que la réaction est totale dans des conditions douces (CH_2Cl_2 , T.A). Dans les autres cas, la réaction est soit incomplète ($\text{X} = \text{I}$) soit nulle ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) à reflux du toluène. De plus, lorsque la réaction a lieu, le milieu réactionnel présente généralement deux phases et de nombreux produits sont obtenus dans des proportions quasi-identiques (Figure 3) :

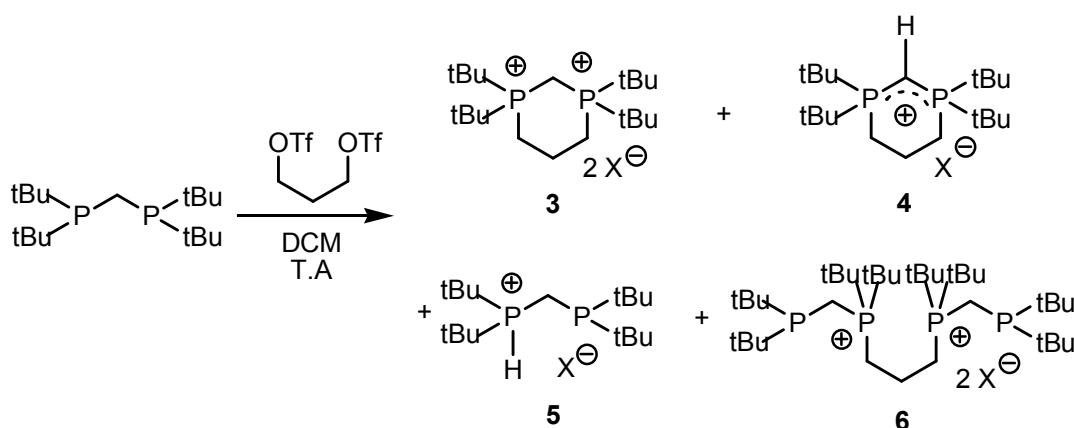


Figure 3 : Tentative de cyclisation à partir de $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$

Pour cette réaction, nous avons mis en évidence, en RMN ^{31}P découplé proton, la présence de deux composés symétriques **3** et **4** caractérisés respectivement par deux singulets à 43 ppm et 36 ppm ainsi que deux composés dissymétriques **5** et **6** caractérisés par deux systèmes AB centrés sur 27 et 42 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 38 \text{ Hz}$) et sur 25 et 45 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 38 \text{ Hz}$).

Tout d'abord, pour les deux composés symétriques, nous avons observé en RMN ^{31}P couplé proton des multiplets caractéristiques de phosphore tétravalent P^{IV} (groupement phosphonium)⁹. Nous avons fait alors l'hypothèse d'une structure dicationique pour **3** et cationique pour **4**. Pour le vérifier, il nous a suffi d'ajouter un équivalent de triéthylamine au mélange réactionnel (Figure 4). Cette réaction conduit à la disparition du signal à 43 ppm et à l'augmentation du signal à 36 ppm. Ainsi, nous voyons qu'au cours de la réaction de cyclisation, un des réactif est suffisamment basique pour déprotoner le diphosphonium attendu **3** et pour conduire à un cation α, α' -diphosphorés **4** précurseur direct de CDPs.

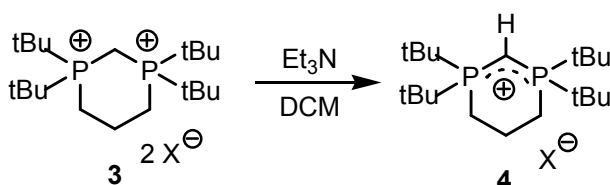


Figure 4 : Ajout de triéthylamine au diphosphonium cyclique **3**

En poursuivant l'analyse du mélange, nous avons pris conscience que c'est le réactif de départ, $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$, qui joue le rôle de base. En effet, pour le composé **5**, nous observons en RMN ^{31}P couplé proton un singulet à 27 ppm correspondant à un phosphore trivalent P^{III} et un doublet de doublet centré sur 44 ppm dont la constante de couplage $^1J_{\text{PH}} = 500 \text{ Hz}$ est caractéristique d'un P^{IV} avec une liaison P-H. La présence de cette liaison P-H est confirmée en RMN ^1H , où nous observons un triplet large centré sur 5,4 ppm avec là aussi une constante $^1J_{\text{HP}} = 500 \text{ Hz}$. Avec ces différentes informations, nous pouvons ainsi penser que le composé **5** est du type (phosphonio)phosphine avec une liaison P-H, sa présence résultant de la déprotonation de **3** par $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$.

Enfin, nous associons le second système AB centré sur 25 et 45 ppm à une structure du type (diphosphonio)diphosphine pour le composé **6**. Cette fois-ci, nous proposons que **6** est obtenu par réaction intermoléculaire entre deux équivalents de $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ et un équivalent de 1,3-dihalogépropane. Toutefois la structure reste à confirmer.

Ainsi, face à la difficulté d'obtenir une réaction de cyclisation propre et sélective par cette voie de synthèse et surtout face à l'impossibilité de séparer différents produits de même nature, nous avons alors envisagé une alternative par l'intermédiaire de la voie B.

I-2- Cyclisation à partir de $\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2$: voie B

Par cette approche, la réaction de cyclisation à partir de $\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2$ a été étudiée avec CH_2I_2 dans plusieurs solvants : DCM, THF et CH_3CN . La réaction a été menée à T.A pour le DCM et CH_3CN et à reflux pour le THF. Dans tous les cas, nous obtenons un mélange de plusieurs produits dans des proportions quasiment identiques (Figure 5):

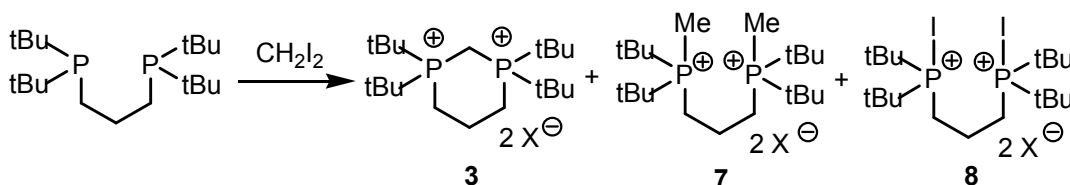


Figure 5 : Tentative de cyclisation à partir de $\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2$ (Voie B)

Dans ce cas, en RMN ^{31}P découplé proton, nous observons uniquement la présence de composés symétriques caractérisés par des singulets. Nous retrouvons notamment le signal à 43 ppm correspondant au diphosphonium **3** et deux signaux à 48 et 85 ppm non observés au cours de la première approche. L'analyse en RMN ^{31}P couplé proton, montre uniquement la présence de multiplets caractéristiques de P^{IV} . Nous attribuons ainsi le signal à 48 ppm au composé **7**. Notre hypothèse s'appuie notamment sur des données en RMN ^1H . Pour ce mélange, nous avons effectivement un doublet centré sur 1,85 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 11,7 \text{ Hz}$) intégrant pour 6 protons et pouvant correspondre au groupements méthyles de **7**. De plus, nous avons fait la réaction entre $\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2$ et deux équivalents de MeI (Figure 6). La réaction est quantitative et nous observons en RMN ^{31}P un signal à 48 ppm en accord avec la structure d'un sel de diphosphonium méthylé pour **7**.

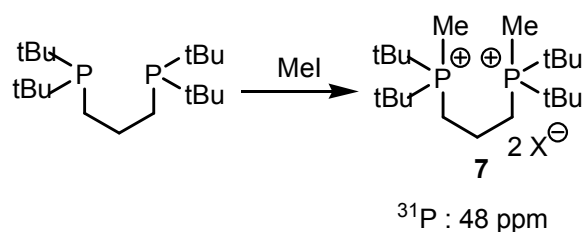


Figure 6 : Confirmation de la synthèse de **7**

Le signal à 85 ppm est attribué au composé **8** possédant deux fonctions phosphonium à liaison phosphore-halogène. D'une part, ce déplacement est tout à fait comparable aux déplacements en RMN ^{31}P pour ce type de composés. D'autre part, nous nous appuyons sur des travaux antérieurs effectués par Karsch et al.¹⁰ portant sur des réactions entre des phosphines et des dihalogénoalcane et montrant des résultats similaires à ce que nous observons. Pour expliquer à la fois la formation de **7** et **8**, nous proposons le mécanisme suivant (Figure 7).

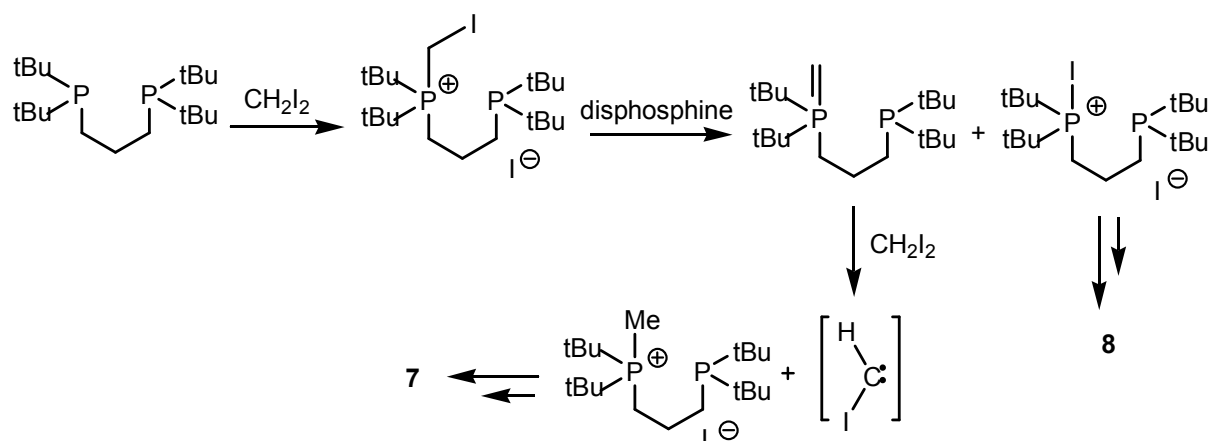


Figure 7 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse de 7 et 8

I-3- Variation des conditions opératoires :

Pour essayer de diminuer les réactions secondaires et favoriser la cyclisation par rapport aux réactions intermoléculaires, nous avons aussi envisagé de nous placer en milieu dilué. Malheureusement, cette approche s'est une fois de plus avérée inefficace pour les deux voies de synthèse étudiées. Et le constat est le même lorsque les différents réactifs ont été ajoutés simultanément et goutte à goutte dans l'espoir de minimiser les réactions intermoléculaires. Enfin, la variation de l'encombrement stérique en passant des groupements tBu- à Mes- puis $(\text{Me})_2\text{N}$ - n'a en rien permis d'améliorer la sélectivité et les rendements de la réaction.

I-4- Conclusion :

Ces échecs successifs nous ont montré toute la difficulté de pouvoir accéder à des espèces cycliques avec des substituants volumineux par une voie de synthèse classique. Un changement d'approche s'est imposé et notre intérêt s'est alors porté sur des travaux récemment développés au laboratoire et faisant intervenir des espèces hautement réactives : les diphosphino-carbocations.

II- Les cations α,α' -diphosphorés : des précurseurs de CDPs cycliques encombrés

La réaction d'un bis(diisopropylamino)phosphino diazométhane **9** avec un sel de bis(dialkylamino)phosphénium **10** dans une solution de DCM à 0°C, conduit après dégagement de N_2 , à la formation de diphosphino-carbocations **11** hautement réactifs. Ces composés se comportent comme des dipôles [1,3] et, en présence d'un excès de nitrile, ils conduisent généralement par cyclisation au cation α,α' -diphosphorés hétérocyclique **12** avec de bons rendements (Figure 8)¹¹. Il est important de noter que dans ce cas, même en présence de substituants encombrés, la cyclisation est possible du fait de la réactivité du diphosphino-carbocation intermédiaire. De plus, l'accès au CDPs cycliques peut être facilement effectué par simple ajout d'un équivalent de base sur le cation.

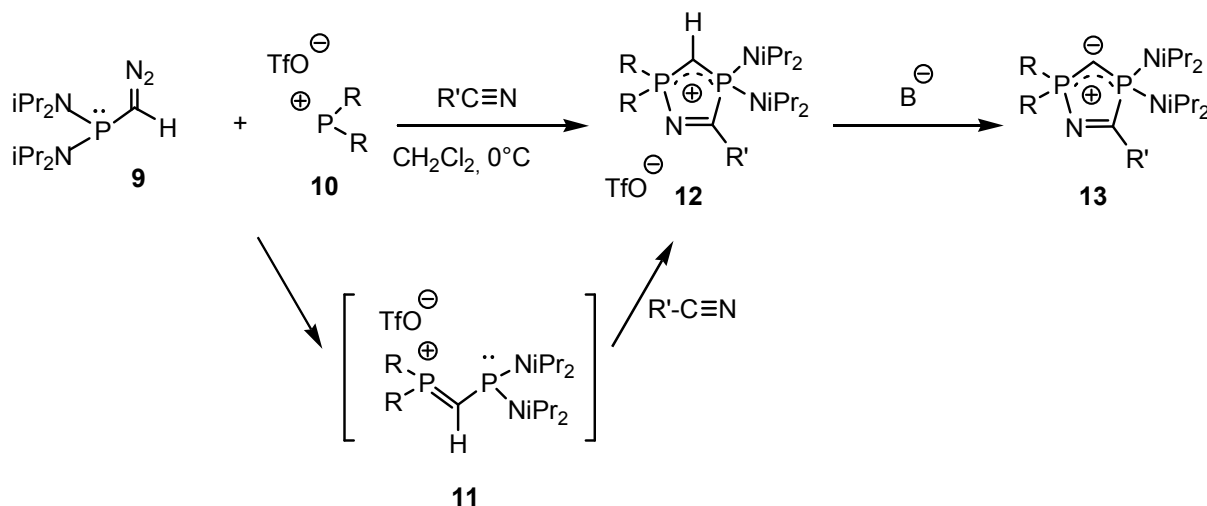


Figure 8 : Synthèse des cations hétérocycliques **12**

Notre démarche a été dans un premier temps de savoir si cette voie de synthèse était généralisable. Pour cela, nous avons envisager la synthèse de plusieurs précurseurs de CDPs. Cette réaction fait intervenir trois types de réactifs que nous pouvons dans l'absolu moduler : les phosphinodiazométhanes, les sels de phosphéniums et un dipolarophile pour piéger le diphosphinocarbo-cation intermédiaire.

En fait, le choix des phosphino-diazométhanes est assez limité. Lors de notre étude, seul le bis(diisopropylamino)phosphino-diazométhane **9** a été utilisé. En effet, la diminution de l'encombrement stérique des substituants rend plus accessible la paire libre du phosphore et

affaiblit la stabilité de ce type de composé diazoïque. Ceux-ci sont plus sensibles vis à vis de l'oxygène et de l'humidité et sont de ce fait difficilement isolables.

Par contre, au niveau des phosphéniums, de nombreux composés sont accessibles et ont été déjà décrits dans la littérature.¹² Pour cette étude, nous avons donc testés des bis(dialkylamino)phosphéniums avec des groupements acycliques et cycliques d'encombrement stérique varié. Enfin, différents dipolarophiles de type nitriles ont été sélectionnés.

Les différents essais menés selon la voie de synthèse précédente sont compilés dans le tableau suivant (Tableau 1) :

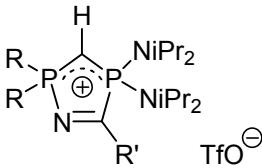
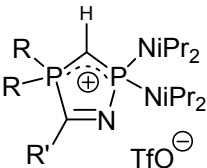
Essai	$R_2P^+OTf^-$	$R'CN$		
1	$(iPr)_2N$	Me	100 % (12a) 60.0 - 66.2 ppm ($^2J_{PP} = 196.5$ Hz)	-
2	$(iPr)_2N$	Ph	100 % (12b) 60.3 - 63.5 ppm ($^2J_{PP} = 185$ Hz)	-
3	$(iPr)_2N$	tBu	0	-
4	$-iPrN(CH_2)_2NiPr-$	Ph	100 % (12c) 54.5 - 60.0 ppm ($^2J_{PP} = 200$ Hz)	0
5	$-iPrN(CH_2)_2NiPr-$	$(Me)_2N$	60 % (12d) 49.6 - 59.1 ppm ($^2J_{PP} = 166$ Hz)	40 % (12e) 44.6 - 52.3 ppm ($^2J_{PP} = 166$ Hz)
6	$-tBuNSi(Me)_2NtBu-$	Ph	100 % (12f) 46.4 - 63.6 ppm ($^2J_{PP} = 192$ Hz)	0

Tableau 1 : Synthèse des différents précurseurs de carbodiphosphoranes cycliques

Pour les Essais 1, 2 et 3, nous voyons que l'encombrement stérique du nitrile est important pour la cyclisation. Avec des groupements Me et Ph, peu encombrés, la synthèse des composés **12a** et **12b** est observée avec de bons rendements. Tandis qu'avec un groupement tBu plus encombré, la formation du cycle à 5 chaînons attendu n'est pas observée. A la place, nous avons la formation d'un composé cyclique à 4 chaînons obtenu par cycloaddition [3+1] entre le diphosphinocarbocation transitoire **11** et le disphosphinodiazométhane **9**¹¹ (Figure 9).

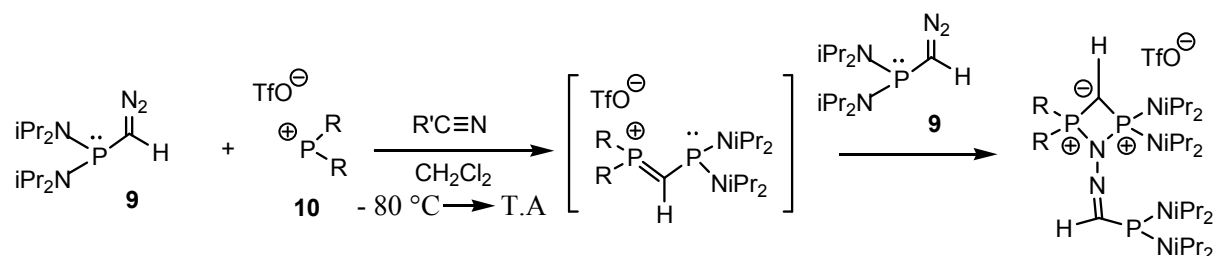


Figure 9 : Formation d'un cycle à 4

Pour les Essais 4 et 6, la cyclisation est totalement régiosélective. Nous obtenons respectivement les cations **12c** et **12f** pour lesquels l'atome d'azote de la fonction imine est lié à l'atome de phosphore le moins encombré. Cette configuration a pu être notamment validée par des études par diffraction des rayons X de ces composés (Figure 10).



Figure 10 : Structure moléculaire du cation **12c**

Par contre, pour l'Essai 5, la réaction de cyclisation n'est pas régiosélective. Nous obtenons deux composés cycliques qui correspondent aux deux isomères **12d** et **12e** dans une proportion 60/40. En RMN ^{31}P , ces deux composés résonnent sous la forme de deux systèmes AB aux déplacements très proches et avec la même constante de couplage $^2J_{\text{PP}} = 166$ Hz. En RMN ^{13}C , nous distinguons pour le mélange deux doublets de doublets centrés sur 13.4 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 152$ et 158 Hz) et 19.3 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 150$ et 161 Hz) et correspondant au carbone du motif PCHP. Une recristallisation du mélange à chaud dans un minimum de THF nous a permis d'isoler le composé **12d** dont la structure a été établie par diffraction des rayons X. Par contre la structure de **12e** n'est pas pour l'instant confirmée.

III- Synthèse des CDPs cycliques encombrés à 5 chaînons

III-1- Choix du cation α,α' -diphosphorés :

La déprotonation du cation **12a** par une base forte ne conduit pas au carbodiphosphorane attendu. A la place, nous observons la formation d'un phosphazène **14** fortement conjugué et stabilisé (Figure 11).

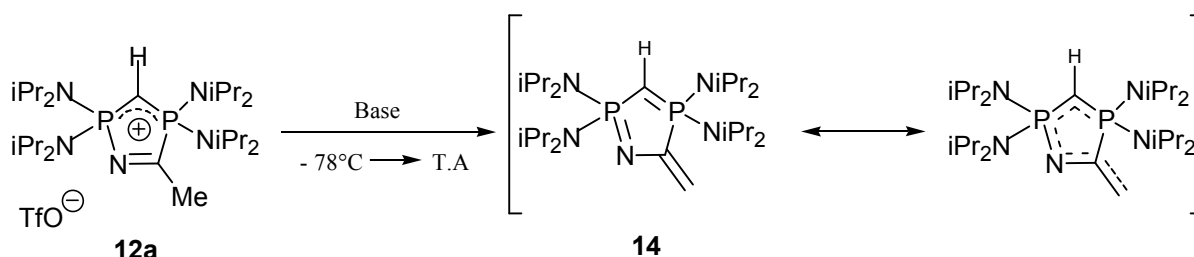


Figure 11 : déprotonation du cation **12a**

La structure de **14** a pu être confirmée par les analyses spectroscopiques classiques. En RMN ^{13}C nous distinguons très clairement un doublet de doublet correspondant au carbone du motif PCHP et centré à 17.2 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 138$ et 151 Hz) et nous notons aussi l'absence du signal du carbone de la fonction imine. A la place, nous avons un signal attribué à un CH_2 éthylénique qui résonne à 5.05 ppm sous la forme d'un doublet de doublet ($^2J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz et $^3J_{\text{HP}} = 4.5$ Hz) en RMN ^1H et à 87.8 ppm sous la forme d'un doublet de doublet ($^2J_{\text{CP}} = 34.6$ Hz et $^3J_{\text{CP}} = 29.2$ Hz) en RMN ^{13}C . Par contre toutes les tentatives pour cristalliser ce composé ont échouées.

Ainsi par la suite, nous avons choisi de travailler avec des cations α,α' -diphosphorés dont le substituant porté par le carbone de la fonction imine ne possède pas de protons labiles, comme par exemple dans la cas de substituants phényle **12c** ou diméthylamino **12d/12e**.

III-2- Choix de la base : Réactivité particulière des lithiens

Parmi les bases utilisées pour la déprotonation des cations hétérocycliques **12**, les lithiens (nBuLi, tBuli ou LDA) ont montré une réactivité particulière. D'une part, avec nBuLi et LDA, la réaction n'est pas propre et nous n'obtenons pas les carbodiphosphoranes attendus. A la place, nous observons la formation de deux composés en proportion identiques caractérisés en RMN ^{31}P par

deux systèmes AB très proches centrés sur 60.5 et 71.9 ppm ($^2J_{PP} = 202$ Hz) et sur 60.7 et 70.2 ppm ($^2J_{PP} = 203$ Hz). D'autre part, lorsque **12b** est mis en présence de tBuLi, la réaction est propre mais là aussi la formation du CDP n'est pas observée. Par contre, une cristallisation dans le solvant de réaction nous a permis de montrer que dans ce cas, le composé obtenu **15** est de type phosphazène et résulte de l'addition d'un motif tBu en position para du groupement phényle (Figure 12) :

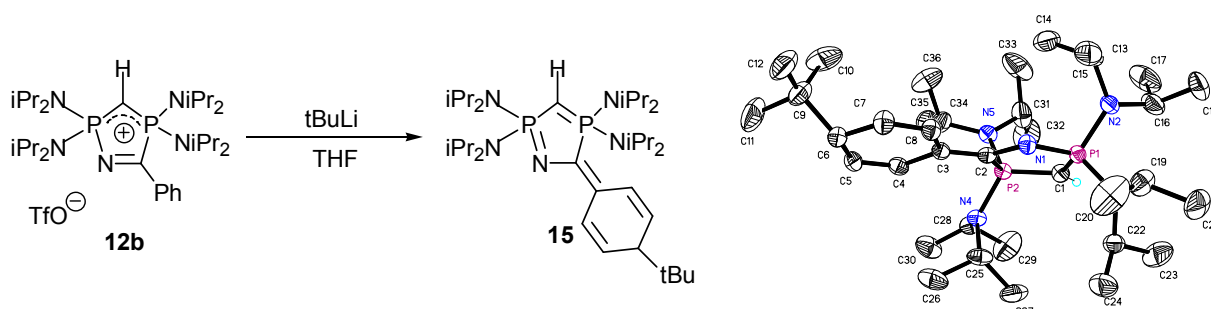


Figure 12 : Déprotonation de **12b** par tBuLi

III-3- Synthèse de CDPs cycliques par déprotonation des cations α,α' -diphosphorés :

Les carbodiphosphoranes **13** ont été générés à -78°C dans le THF par déprotonation des cations correspondants **12** avec différentes bases non lithiées: KHMDS, NaHMDS, KH/ tBuOK (90/10) et tBuOK (Figure 13).

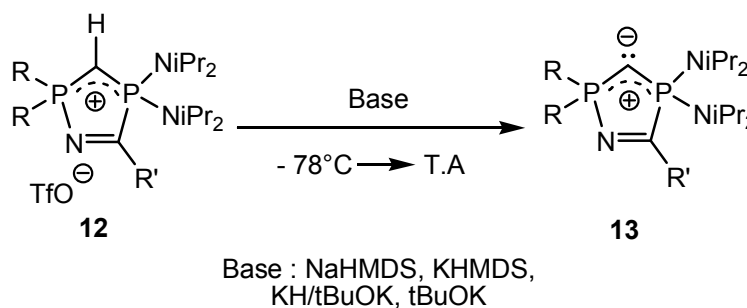


Figure 13 : Synthèse des carbodiphosphoranes **13**

Avec ces bases dont le contre-cation est K ou Na, La réaction est très propre et quantitative sauf dans le cas de **12f** pour laquelle nous observons à chaque fois la formation de produits de dégradation. Pour ce dernier composé, un des deux groupements phosphoniums est inclus dans un cycle à quatre chaînons comportant un motif -Si(Me)₂. Lors de la déprotonation, il pourrait donc y avoir une attaque nucléophile de la base sur cet atome de silicium, entraînant une rupture du cycle et une dégradation du composé. D'autre part, dans le cas du mélange d'isomères cationiques **12d** et **12e**, nous conservons la proportion 60/40 après déprotonation. Les différents CDPs cycliques synthétisés sont compilés dans le tableau suivant (Tableau 2):

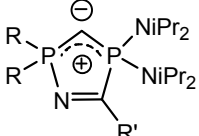
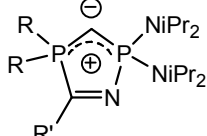
R	R'		
(iPr) ₂ N	Ph	100 % (13b) 63.3 - 73.3 ppm (² J _{PP} = 160 Hz)	-
-iPrN(CH ₂) ₂ NiPr-	Ph	100 % (13c) 60.0 - 71.5 ppm (² J _{PP} = 153 Hz)	0
-iPrN(CH ₂) ₂ NiPr-	(Me) ₂ N	60 % (13d) 59.4 - 68.5 ppm (² J _{PP} = 129.5 Hz)	40 % (13e) 35.7 - 73.4 ppm (² J _{PP} = 137 Hz)
-tBuNSi(Me) ₂ NtBu-	Ph	100 % (13f) 52.1 - 74.7 ppm (² J _{PP} = 154 Hz)	0

Tableau 2 : Synthèse des carbodiphosphoranes **13**

En RMN ³¹P, nous observons globalement pour les différents CDPs cycliques un blindage des signaux par rapport aux cations correspondants. La seule exception étant le composé **13e** pour lequel un des deux phosphore est plus blindé. En effet, le composé **13d** résonne sous la forme d'un système AB centré sur 59.4 et 68.5 ppm (²J_{PP} = 129.5 Hz) alors que son isomère **13e** résonne sous la forme d'un système AB centré sur 35.7 et 73.4 ppm (²J_{PP} = 137.3 Hz). Cette tendance globale de déblindage quand on passe des cations aux CDPs est différente de ce qui était observé dans le cas des CDPs acycliques à substituants aryle ou alkyle pour lesquels le passage des cations aux CDPs s'accompagnait d'un blindage des signaux.

En RMN ¹³C, la disparition du signal correspondant au motif PCHP est observée et nous notons par contre l'apparition d'un signal d'un C quaternaire dans la même zone. Par exemple, pour **13b** le signal du carbone central apparaît sous la forme d'un doublet de doublet centré sur 21.5 ppm (¹J_{CP} = 10.6 et 25.6 Hz) tandis que pour **13c** ce signal apparaît sous la forme d'un

doublet centré sur 15.3 ppm, ($^1J_{CP} = 12.1$ Hz). De plus, contrairement à ce qui était observé dans le cas de la déprotonation de **12a**, la fonction imine est toujours présente pour l'ensemble des composés, validant ainsi la synthèse de CDPs cycliques insaturés à cinq chaînons.

III-3- Validation chimique des CDPs synthétisés par réaction avec l'iodure de méthyle :

Afin de valider chimiquement la synthèse des carbodiphosphoranes précédents et afin de manipuler des espèces moins sensibles, nous avons fait la réaction de plusieurs CDPs avec un équivalent d'iodure de méthyle (Figure 14). En bons nucléophiles, les CDPs synthétisés réagissent de façon quantitative avec MeI

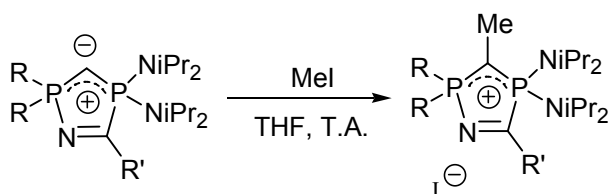


Figure 14 : Ajout de MeI aux carbodiphosphoranes **13**

Les différents composés synthétisés sont compilés dans le tableau suivant (Tableau 3):

R	R'	Structure	Chemical Shift ($^2J_{PP}$)
(iPr) ₂ N	Ph	(16b) 58.5 - 62.0 ppm ($^2J_{PP} = 232$ Hz)	-
-iPrN(CH ₂) ₂ NiPr-	(Me) ₂ N	(16d) 57.8 - 71.2 ppm ($^2J_{PP} = 210$ Hz)	(16e) 42.9 - 53.8 ppm ($^2J_{PP} = 210$ Hz)
-tBuNSi(Me) ₂ NtBu-	Ph	(16f) 45.3 - 59.5 ppm ($^2J_{PP} = 241$ Hz)	0

Tableau 3 : Synthèse de carbodiphosphoranes méthylés **16**

En RMN¹³C, le signal correspondant au Me est très caractéristique. Par exemple, pour **16b**, il résonne sous la forme d'un quadruplet centré sur 8.6 ppm ($^2J_{CP} = 3.5$ Hz) tandis que le signal correspondant au carbone quaternaire résonne à 16.5 ppm sous la forme d'un doublet de doublet ($^1J_{CP} = 159$ et 166 Hz). Dans les autres cas, nous observons le même type de signal et nous pouvons ainsi valider la formation d'un carbodiphosphorane méthylé.

Enfin, afin de compléter cette caractérisation, le composé **16b** a été cristallisé à chaud dans le THF et une étude par diffraction des rayons X a pu être effectuée (Figure 15).

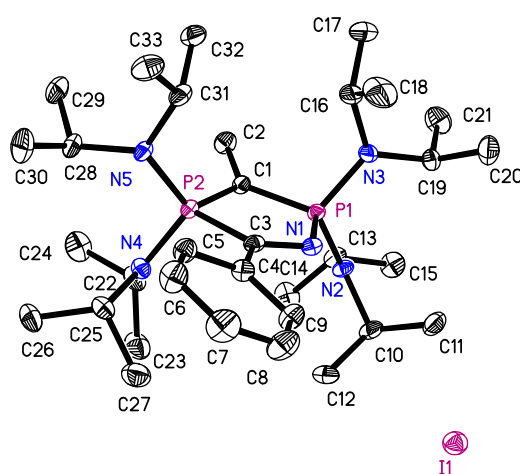


Figure 15 : Structure moléculaire du composé **16b**

III-4- Stabilité thermique des CDPs synthétisés :

Par contraste avec la plupart des carbodiphosphoranes cycliques décrits précédemment par Schmidbaur et al. qui se décomposent entre 20 et 35°C selon la taille du cycle¹³, aucune décomposition n'est observée, par exemple, lorsqu'une solution de **13b** et **13c** est chauffée à 80°C pendant quelques heures. De plus, ces deux ligands ont un point de fusion respectif de 135°C et 145°C pour lesquels la décomposition n'est pas observée. Ils peuvent être même conservés plusieurs mois sous atmosphère inerte sans aucune dégradation.

IV- Etude structurale des CDPs cycliques :

IV-1- Etude expérimentale par diffraction des rayons X :

Les structures moléculaires de **13b** et **13c** sont présentées ci-dessous (Figure 16). Dans les deux cas, le cycle à cinq chaînons central est plan et l'angle P-C-P (104.4° pour **13b** et 104.8° pour **13c**) est logiquement bien plus faible que celui des carbodiphosphoranes linéaires connus ($117-143^\circ$)¹⁴. De plus, nous pouvons noter une diminution de plus de 5° de l'angle P-C-P quand on passe des structures cationiques (110.5° pour **12b** et 112.2° pour **12c**) aux structures CDPs. Au niveau des liaisons P-C1, nous voyons aussi une diminution des longueurs de liaison quand on passe des formes cationiques ($1.69 \text{ \AA}$ pour **12b** et 1.67 et $1.69 \text{ \AA}$ pour **12c**) aux CDPs (1.65 et $1.66 \text{ \AA}$ pour **13b**, 1.64 et $1.66 \text{ \AA}$ pour **13c**). Ces deux liaisons P-C1 sont aussi courtes que des liaisons doubles P-C de type ylure ($1.63 - 1.71 \text{ \AA}$). Ceci est en parfait accord avec la délocalisation des charges négatives de l'atome central de carbone vers les motifs phosphonium.

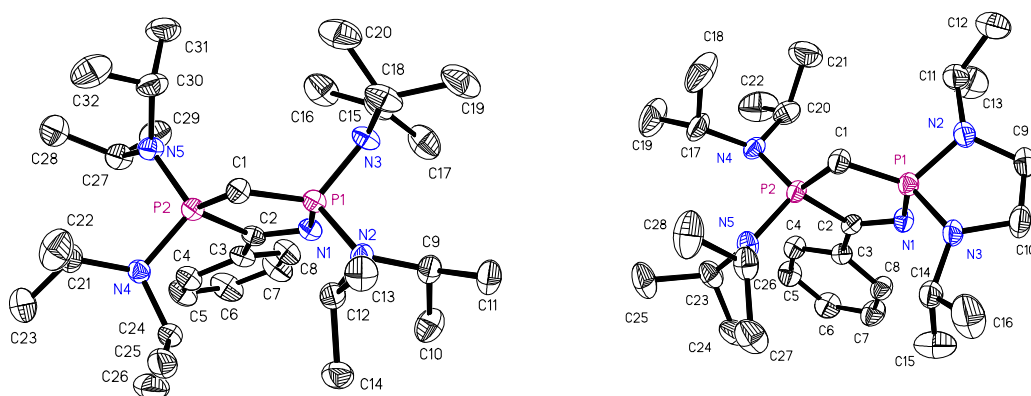


Figure 16 : Structure moléculaire de **13b** et **13c**

IV-2- Etude théorique par DFT :

Des calculs DFT (Density Functionnal Theory) ont été effectués au niveau BL3YP/6-31+G* sur un composé modèle **13*** analogue de **13c** afin d'obtenir des informations complémentaires sur les propriétés électroniques des carbodiphosphoranes cycliques synthétisés. Pour les calculs, les groupements iPr ont été remplacés par des groupements Me.

Nos résultats indiquent que **13*** présente des propriétés électroniques qui peuvent être comparables à celles d'un carbène singulet hybridé sp^2 et possédant deux électrons supplémentaires. Ainsi, la HOMO de **13*** consiste principalement en une orbitale atomique p perpendiculaire au plan de la molécule (OM équivalente à la LUMO du groupement méthylène singulet hybridé sp^2 pour les carbènes), alors que la HOMO-1 (OM équivalente à la HOMO usuelle d'un carbène singulet) correspond à la seconde paire libre du carbodiphosphorane (Figure 17).

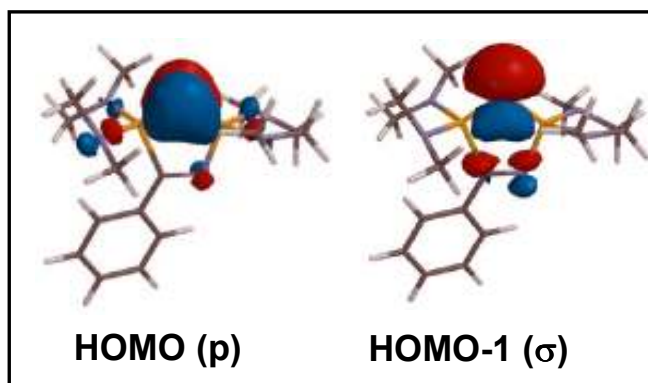


Figure 17 : HOMO et HOMO –1 de **13***

Une analyse basée sur la méthode NBO (Natural Bond Orbital) conduit aux mêmes observations. Les calculs de type NBO permettent de localiser les doublets électroniques soit sur deux centres (liaison), soit sur un centre (paire libre). Dans notre cas, la charge NBO du carbone central est de -1.45 a.u. alors que les charges correspondant aux deux atomes cycliques et acycliques de phosphore sont respectivement de 2.03 et 1.87 a.u. Enfin, le potentiel électrostatique projeté sur la densité électronique de **13*** révèle un fort potentiel négatif autour du carbone central (Figure 18).

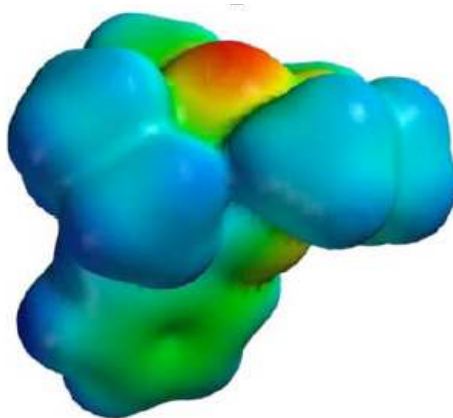


Figure 18 : Potentiel électrostatique (niveau HF/3-21G//B3LYP/6-31+G*) projeté sur la densité électronique de **13***. (isovaleur : 0.002 a.u) – Echelle de couleur de – 77.6 kcal/mol (rouge) à + 24.5 kcal/mol (bleu)

V- Coordination des CDPs cycliques synthétisés :

V-1- Réaction avec $[\text{Rh}(\text{norbor})\text{Cl}]_2$ et $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$:

Afin d'évaluer leurs propriétés de coordination, les PHPCs **13b** et **13c** ont été ajoutés à des complexes de Pd^{II} et Rh^{I} dans du THF à température ambiante. Alors que pour le ligand **13b** le plus encombré, aucune complexation n'est observée, le ligand **13c** moins encombré, réagit avec $[\text{Rh}(\text{norbor})\text{Cl}]_2$ et $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ pour donner les complexes correspondants de Pd^{II} **17** et Rh^{I} **18** avec de très bons rendements (Figure 19).

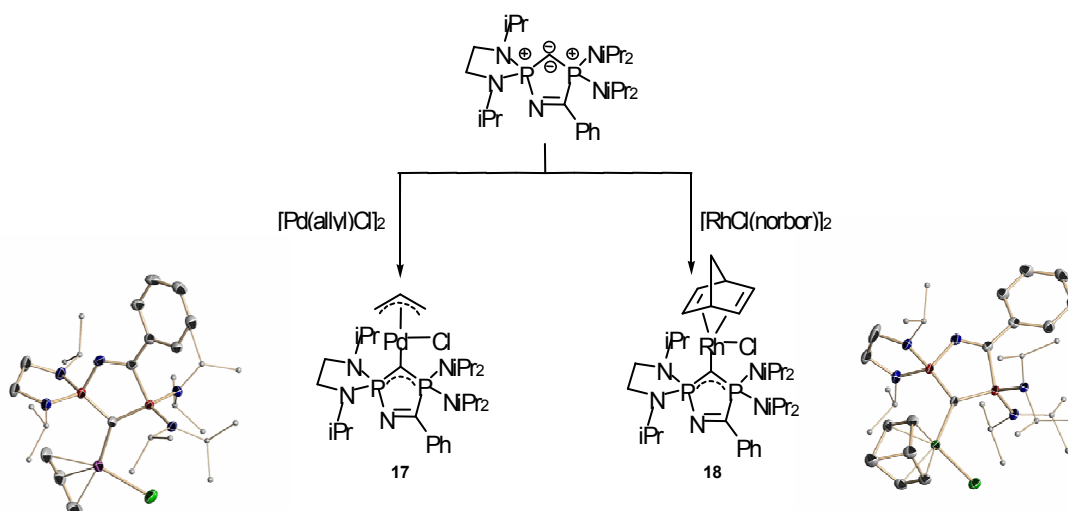


Figure 19 : Synthèse des complexes carbodiphosphoranes- Pd^{II} et Rh^{I}

Les complexes **17** et **18** sont sensibles à l'air et ne sont pas très stables en solution. Ils évoluent lentement par reprotonation pour redonner les cations α,α' -diphosphorés, précurseurs des CDPs. Malgré cette difficulté majeure pour une éventuelle utilisation en catalyse, **17** et **18** ont pu être isolés sous la forme de cristaux marrons (Figure 21).

Une étude de diffraction des rayons X confirme l'environnement quasi plan autour des atomes de Pd et Rh. Pour ces deux complexes, l'atome central de carbone du ligand **13c** est trigonal plan, la somme des angles étant de 359.9° pour **17** et de 359.8° pour **18**) et les longueurs des liaisons P-C1 se situent entre celles des liaisons simples et doubles : la paire libre restante portée par le carbone central est stabilisée par les deux groupements phosphonio adjacents. Pour **17**, la liaison Pd1-C1 (2.120 Å) est plus longue que celles rapportées pour les complexes de NHC-Pd (2.00 – 2.06 Å)¹⁵ et peut être considérée comme une liaison simple. La même tendance est observée pour **18**, qui possède une liaison simple Rh1-C1 très longue (2.115 Å) et qui sous entend une absence de π rétro-donation du centre métallique vers le carbodiphosphorane.

Il est intéressant enfin de remarquer que pour ces complexes, le carbodiphosphorane agit comme un ligand monodentate avec des substituants « inertes » vis-à-vis des métaux, alors que les complexes de carbodiphosphorane décrits avec Rh^I et Pt^{II} par Cavell et al.¹⁶ ou Petz et al.¹⁷ se présentent généralement sous la forme de complexes cycliques suite à une ou plusieurs orthométallations du groupement phényle. Au cours de nos travaux, nous avons observé un comportement similaire dans le cas de la réaction de l'hexaphénylcarbodisphosphorane avec [Pd(allyl)Cl]₂, le complexe **19** ci-dessous étant obtenu avec un très bon rendement (Figure 20).

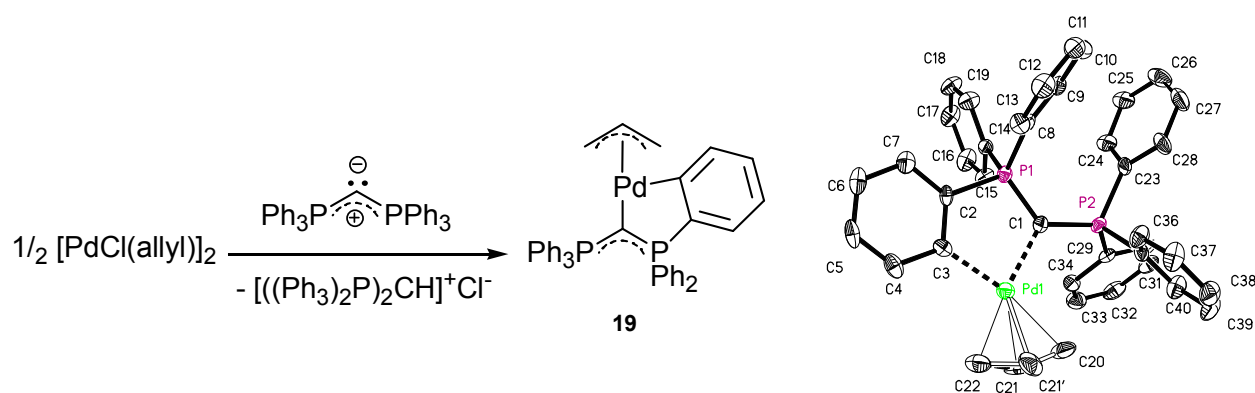


Figure 20 : Réaction de l'hexaphénylcarbodiphosphorane avec [Pd(allyl)Cl]₂

V-2- Réaction avec $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$:

Afin de quantifier plus précisément le pouvoir σ -donneur et π -accepteur de ce ligand, le complexe carbonylé **20** a été synthétisé (Figure 21).

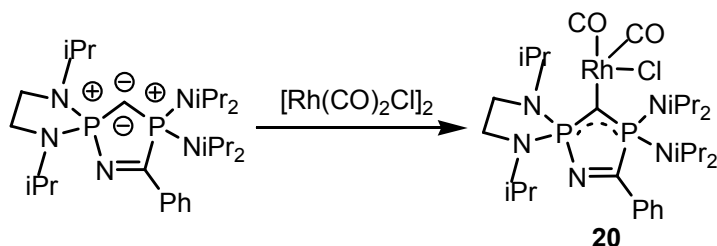


Figure 21 : Coordination de **13c** avec $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$

Les fréquences de vibration des groupements carbonyles des complexes de cis- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}]$ sont reconnus pour donner une bonne estimation du caractère donneur et accepteur du ligand L.¹⁸ En effet, le ligand carbonyle situé en trans du CDP est π -accepteur. Il va donc entrer en compétition avec le centre carboné chargé négativement du CDP pour recevoir le surplus de densité électronique du métal. Moins le CDP sera π -accepteur, plus la rétrodonation du métal dans l'orbitale π^* du ligand carbonyle sera importante. Il en résultera un affaiblissement de la liaison C=O et donc une diminution du nombre d'onde de la bande d'absorption infrarouge associée à ce groupement (Figure 22).

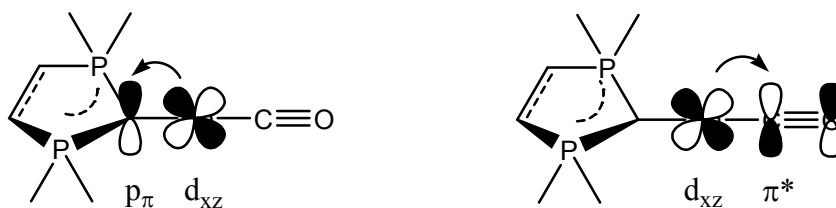


Figure 22 : Deux structures limites illustrant l'induction trans du CDP

Le spectre infra-rouge du composé **20** montre deux bandes à 2042 et 1960 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux nombres d'ondes $\nu(\text{CO})\text{I}$ et $\nu(\text{CO})\text{II}$. Par comparaison avec les données infra-rouges des complexes de cis- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}]$ avec comme ligands L les NHCs et les

PHCs, le carbodiphosphorane **13c** a un caractère σ -donneur plus important que les NHCs et les PHCs⁷ (Tableau 4).

L	ν (CO) I	ν (CO) II	L	ν (CO) I	ν (CO) II
	2042	1960		2062	1976
	2057	1984		2081	1996
	2059	1985		2076	2006

Tableau 4 : Fréquence de vibrations des groupements carbonyles pour les complexes de cis-[RhCl(CO)₂L]

V-3- Réaction avec CuCl :

Nous avons fait réagir le carbodiphosphorane **13c** avec le chlorure de cuivre dans le THF (Figure 23). En RMN ³¹P, **21** résonne sous la forme d'un système AB centré sur 62.8 et 69.8 ppm avec une constante de couplage ²J_{PP} = 194 Hz. En RMN ¹³C, nous observons un signal centré sur 7.3 ppm (t, ¹J_{CP} = 84 Hz) et correspondant au signal du PCP. Contrairement aux réactions de complexation précédentes, nous n'observons pas comme réaction secondaire la reformation du cation hétérocyclique par reprotonation du carbodiphosphorane. Au contraire, le composé **21** est formé de façon quantitative et aucune dégradation n'a été observée en solution sur 48h à T.A et pendant plusieurs heures à 60°C.

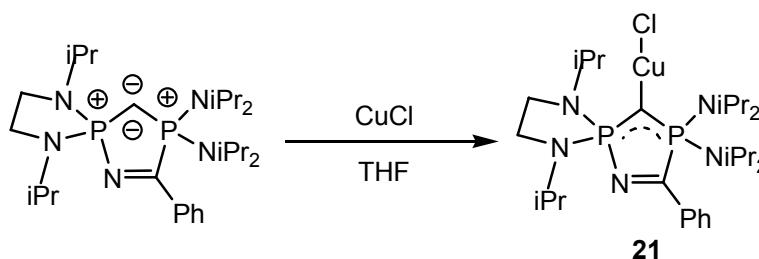


Figure 23 : Réaction du carbodiphosphorane **13c** avec le chlorure de cuivre

Cette stabilité en solution nous a incité à tester ce complexe en catalyse. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, différents tests de catalyse homogène sont en cours (addition d'amine et d'alcool sur des oléfines déficientes en électrons¹⁹, réaction de cyclopropanation des oléfines²⁰) et les premiers résultats sont particulièrement encourageants.

VI- Conclusion et perspectives :

Dans ce chapitre, nous avons développé par une approche originale la synthèse de nouveaux CDPs cycliques encombrés à 5 chaînons et stables thermiquement. Ces composés peuvent être non seulement isolés mais aussi conservés plusieurs mois en boîte à gants. De plus, l'utilisation de nos molécules comme ligands pour les métaux de transition a pu être démontrée. Nous avons obtenu des complexes monodentates avec des précurseurs métalliques de Pd^{II} , Rh^{I} et Cu^{I} . D'une part, les caractéristiques des complexes de Pd^{II} et Rh^{I} nous ont permis de montrer que nos ligands ont un fort caractère σ -donneur sans π -rétrodonation de la part du métal. D'autre part, la stabilité du complexe CDP-Cu^{I} en solution nous permet d'envisager une utilisation de nos complexes en catalyse homogène.

En terme de perspectives, il est indispensable de généraliser et de diversifier l'accès à de nouveaux ligands CDPs cycliques encombrés en jouant sur différents critères : espèces saturées, augmentation de la taille du cycle... Pour cela, nous pensons notamment mettre à profit des approches faisant intervenir les (phosphonio)phosphinocarbènes²¹ et les ylures de chlorophosphonium C-phosphorés²² comme réactifs de départ (Figure 24).

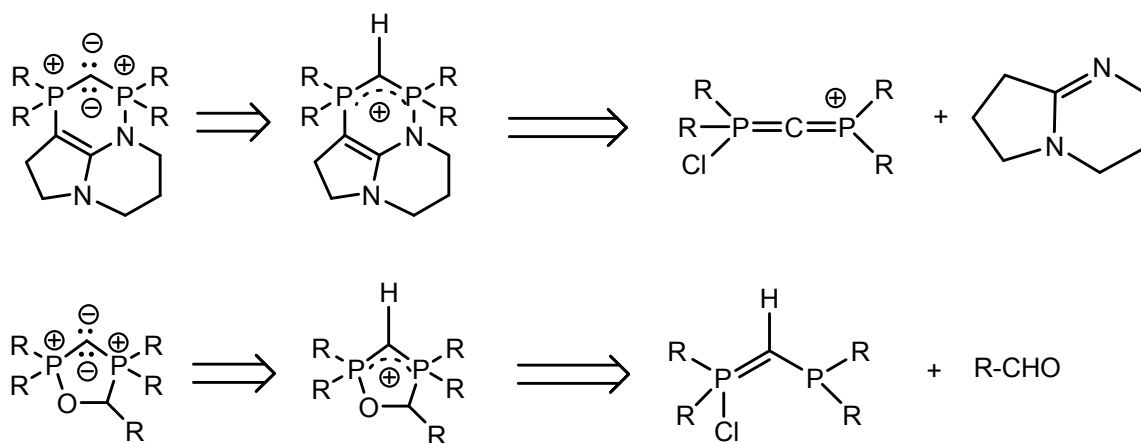
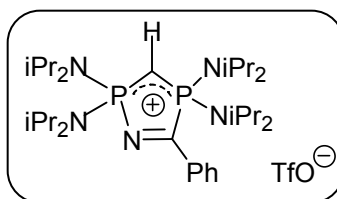


Figure 24 : Nouvelles voies de synthèse envisageables

VII – Partie expérimentale :

Cation hétérocyclique 12b :



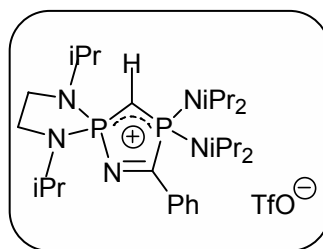
A une solution de sel de triflate de bis(diisopropylamino)phosphénium (1.74 g, 4.9 mmol) dans CH_2Cl_2 (5 ml) est ajouté goutte à goutte un mélange de bis(diisopropylamino)phosphinodiazomethane (2M solution in hexane, 1.1 ml, 5.5 mmol) et de benzonitrile (4.75 ml, 45.8 mmol) dans CH_2Cl_2 (5 ml) à 0 °C. Puis la solution est ramenée lentement à température ambiante. Le solvant est alors éliminé sous vide et le résidu est lavé à plusieurs reprises à l'éther. Le composé **12b** est alors recristallisé dans un mélange THF/Et₂O à -30 °C. (1.59 g, rendement : 48 %)

T_{fusion} : 243 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 25 °C, 80 Hz) : δ = 60.3 et 63.5 ppm ($^2J_{\text{PP}}$ = 185 Hz)

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C, 300 Hz) : δ = 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, CH_3), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, CH_3), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, CH_3), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, CH_3), 1.87 (pseudo-t, $^2J_{\text{HP}}$ = 8 Hz, 1H, PCHP), 3.90 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 11 Hz, 4H, NCH), 4.02 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 13.5 Hz, 4H, NCH), 7.54 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.66 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 1H, CH_{arom}), 8.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8 Hz, 2H, CH_{arom})

^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C, 75 Hz) : δ = 13.8 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 154 Hz et 160 Hz, PCHP), 23.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4 Hz, CH_3), 23.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4.5 Hz, CH_3), 24.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.5 Hz, CH_3), 25.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.2 Hz, CH_3), 48.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6 Hz, NCH), 48.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6 Hz, NCH), 121.6 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 319 Hz, CF_3), 129.3 (s, CH_{arom}), 129.6 (s, CH_{arom}), 134.5 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 27 Hz, C_{ipso}), 134.9 (s, CH_{arom}), 180.3 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 63, $^2J_{\text{CP}}$ = 5 Hz, $\text{C}=\text{N}$)

Cation hétérocyclique 12c :

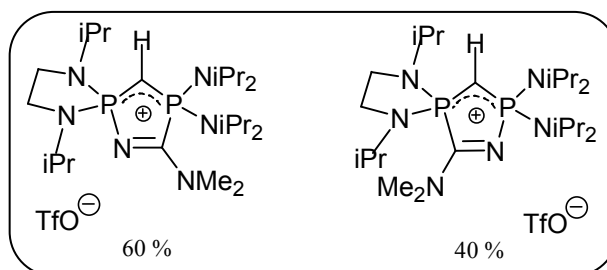
A une solution de sel de triflate de phosphénium (1.64 g, 5.1 mmol) dans CH_2Cl_2 (10 ml) est ajouté goutte à goutte un mélange de bis(diisopropylamino)phosphinodiazomethane (2M solution in hexane, 2.6 ml, 5.2 mmol) et de benzonitrile (5.2 ml, 50.8 mmol) dans CH_2Cl_2 (10 ml) à 0 °C. Puis la solution est ramenée lentement à température ambiante. Le solvant est alors éliminé sous vide et le résidu est lavé à plusieurs reprises à l'éther. Le composé **12c** est alors recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à -30 °C. (2.7 g, rendement : 79 %)

T_{fusion} : 243 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 25 °C, 80 Hz) : δ = 54.5 and 60.0 ($^2J_{\text{PP}}$ = 200 Hz)

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C, 300 Hz) : δ = 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 6H, CH_3), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 6H, CH_3), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, CH_3), 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, CH_3), 1.53 (t, $^2J_{\text{HP}}$ = 6.5 Hz, 1H, PCHP), 3.20 – 3.45 (m, 6H, NCH et CH_2), 3.96 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 12 Hz, 4H, NCH), 7.54 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.61 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 1H, CH_{arom}), 8.10 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 2H, CH_{arom})

^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C, 75 Hz) : δ = 9.53 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 156 et 164 Hz, PCHP), 20.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 5 Hz, CH_3), 21.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 5 Hz, CH_3), 23.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4 Hz, CH_3), 25.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2 Hz, CH_3), 37.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.5 Hz, NCH_2), 43.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7 Hz, NCH), 49.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6 Hz, NCH), 121.0 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 319 Hz, CF_3), 129.1 (s, CH_{arom}), 129.2 (s, CH_{arom}), 134.6 (s, CH_{arom}), 134.7 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 27 Hz, C_{ipso}), 182.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 68.5 Hz, $\text{C}=\text{N}$).

Cation hétérocycliques 12d et 12e :

A une solution de sel de triflate de phosphénium (0.90 g, 3.2 mmol) dans CH_2Cl_2 (5 ml) est ajouté goutte à goutte un mélange de bis(diisopropylamino)phosphinodiazomethane (2M solution in hexane, 1.6 ml, 3.2 mmol) et de diméthylcyanamide (2.7 ml, 32 mmol) dans CH_2Cl_2 (5 ml) à 0 °C. Puis la solution est ramenée lentement à température ambiante. L'analyse en ^{31}P RMN montre la formation de deux composés dans une proportion 60/40. Le solvant est alors éliminé sous vide et le résidu est lavé à plusieurs reprises à l'éther. **12d** et **12e** sont finalement obtenus sous la forme d'une poudre beige clair. Le composé **12d** peut être recristallisé dans le THF à -30 °C sous la forme de cristaux beige clair, mais **12e** n'a pas pu être isolé. (1.53 g, rendement global : 75 %)

12d (60 %) :

^{31}P RMN (C_6D_6 , 25 °C, 121 MHz) : 59.1 et 49.6 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 166$ Hz)

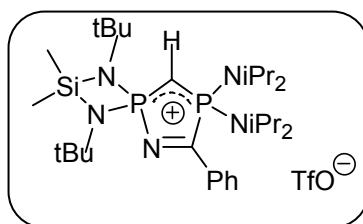
^1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 300 MHz) : 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 1.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 1.71 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 5.1$ Hz et 10.2 Hz, PCHP), 3.10 – 3.55 (m, 12H, CH_2 , NCH et NCH_3), 3.93 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, NCH)

^{13}C RMN (C_6D_6 , 25 °C, 300 MHz) : 13.4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 152$ et 158 Hz, PCHP) ; 23.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$) ; 23.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$) ; 23.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$) ; 24.2 (d, $J = 2.2$ Hz, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$) ; 37.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12$ Hz, CH_2) ; 40.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5$ Hz, NCH_3) ; 47.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, NCH) ; 48.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, NCH) ; 120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320$ Hz, CF_3) ; 169.3 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz et $^1J_{\text{CP}} = 90.7$ Hz, $\text{C}=\text{N}$)

12e (40 %)

^{31}P RMN (C_6D_6 , 25 °C, 121 MHz) : 52.3 et 44.6 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 166$ Hz)

^{13}C RMN (C_6D_6 , 25 °C, 300 MHz) : 19.3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 150$ et 161 Hz, PCHP) ; 20.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, NCH(CH₃)) ; 20.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, NCH(CH₃)) ; 20.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, NCH(CH₃)) ; 36.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12$ Hz, CH₂) ; 40.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, NCH₃) ; 43.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, NCH) ; 43.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.4$ Hz, NCH) ; 120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320$ Hz, CF₃) ; 168.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, C=N)

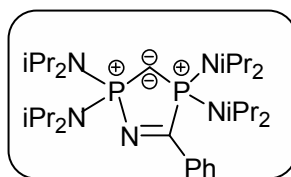
Cation hétérocyclique 12f :

A une solution de sel de triflate de phosphénium (2.44 g, 6.4 mmol) dans CH_2Cl_2 (10 ml) est ajouté goutte à goutte un mélange de bis(diisopropylamino)phosphinodiazomethane (2M solution in hexane, 3.2 ml, 6.4 mmol) et de benzonitrile (6.55 ml, 64.2 mmol) dans CH_2Cl_2 (10 ml) à 0 °C. Puis la solution est ramenée lentement à température ambiante. Le solvant est alors éliminé sous vide et le résidu est lavé à plusieurs reprises à l'éther. Le composé **12f** est alors précipité sous la forme d'une poudre orange dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à -30 °C. (2.40 g, rendement : 57 %)

^{31}P { ^1H } RMN (CDCl_3 , 25 °C, 80 Hz) : δ = 63.6 et 46.4 ($^2J_{\text{PP}}$ = 192 Hz)

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C, 300 MHz) : δ = 0.63 (s, 3H, SiCH_3), 0.67 (s, 3H, SiCH_3), 1.20 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})$), 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9 Hz, 12 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$), 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9 Hz, 12 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$), 2.01 (dd, $^2J_{\text{HP}}$ = 9 et 15 Hz, 1H, PCHP), 3.97 (sept-d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 12 Hz, 4H, NCH), 7.52 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6 et 9 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.65 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6 et 9 Hz, 1H, CH_{arom}), 8.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9 Hz, CH_{arom})

^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C, 75 MHz) : δ = 3.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.3 Hz, $\text{Si}(\text{Me})_2$), 4.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.3 Hz, $\text{Si}(\text{Me})_2$), 18.4 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 134 et 151 Hz, PCHP), 23.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6 Hz, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$), 25.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.1 Hz, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})$), 32.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6 Hz, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})$), 49.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.7 Hz, NCH), 52.5 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 120.7 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 319 Hz, CF_3), 129.2 (s, CH_{arom}), 129.4 (s, CH_{arom}), 134.5 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 27 Hz, $\text{C}_{\text{arom ipso}}$), 134.7 (s, CH_{arom}), 180.7 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.2 Hz et $^1J_{\text{CP}}$ = 70.5 Hz, C=N)

Carbodiphosphorane 13b :

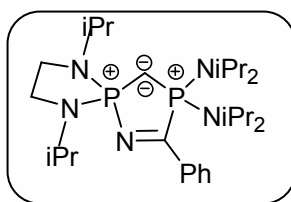
A un mélange solide de KHMDS (0.41 mmol) et de cation **12b** est ajouté du THF (5 ml) à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puis le bain froid est enlevé et le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 minutes jusqu'à atteindre la température ambiante. Une fois que le milieu devient totalement limpide, le solvant est éliminé sous vide. Du pentane (8 ml) est ajouté au résidu puis la solution obtenue est filtrée afin d'éliminer les sel de triflate. La solution pentanique est alors concentrée (2 ml) et placée à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après une nuit à cette température, des cristaux rouges sombres de **13b** sont obtenus. (Rendement : 86 %)

T_{fusion} : $135\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF d_8 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 81 MHz): $\delta = 63.1$ et 73.3 ppm ($^2J_{\text{PP}}=160$ Hz)

^1H RMN (THF d_8 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 MHz): $\delta = 1.01$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, NCHCH_3), 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, NCHCH_3), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, NCHCH_3), 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, NCHCH_3), 4.04 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, NCHCH_3), 4.26 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, NCHCH_3), 6.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, CH_{arom}), 6.71 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, CH_{arom}), 6.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, CH_{arom})

^{13}C RMN (THF d_8 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 75 MHz): $\delta = 21.5$ (dd, $J_{\text{CP}}=10.6, 25.6$ Hz; PCP), 23.4 (d, $J_{\text{CP}}=4$ Hz; CH_3), 24.2 (d, $J_{\text{CP}}=4$ Hz; CH_3), 25.0 (d, $J_{\text{CP}}=3$ Hz; CH_3), 25.7 (d, $J_{\text{CP}}=3$ Hz; CH_3), 46.1 (d, $J_{\text{CP}}=7$ Hz; NCH), 46.7 (d, $J_{\text{CP}}=6$ Hz; NCH), 128.6 (s; CH_{arom}), 129.0 (s; CH_{arom}), 129.9 (s; CH_{arom}), 130.5 (s; CH_{arom}), 131.6 (s; CH_{arom}), 131.8 (s; CH_{arom}), 138.3 (dd, $J_{\text{CP}}=13, 26$ Hz; C_{ipso}), 185.0 ppm (dd, $J_{\text{CP}}=12, 16$ Hz; CN)

Carbodiphosphorane 13c :

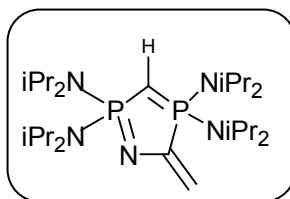
A un mélange solide de KHMDS (0.41 mmol) et de cation **12c** est ajouté du THF (5 ml) à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puis le bain froid est enlevé et le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 minutes jusqu'à atteindre la température ambiante. Une fois que le milieu devient totalement limpide, le solvant est éliminé sous vide. De l'éther (8 ml) est ajouté au résidu puis la solution obtenue est filtrée afin d'éliminer les sel de triflate. La solution étherée est alors concentrée (2 ml) et placée à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après une nuit à cette température, des cristaux rouges de **13c** sont obtenus. (Rendement : 74 %)

T_{fusion} : $145\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF d_8 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 81 Hz) : $\delta = 60.0$ et 71.5 ppm ($J_{\text{PP}}=153$ Hz)

^1H RMN (THF d_8 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 MHz) : $\delta = 1.01$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, NCHCH_3), 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, NCHCH_3), 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, NCHCH_3), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, NCHCH_3), 3.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, CH_2), 3.50 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, NCHCH_3), 4.22 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, NCHCH_3), 7.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, CH_{arom}), 7.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, CH_{arom}), 8.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, CH_{arom})

^{13}C RMN (THF d_8 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 75 Hz) : $\delta = 15.3$ (d, $J_{\text{CP}}=12.1$ Hz; PCP), 20.2 (d, $J_{\text{CP}}=5$ Hz; CH_3), 21.1 (d, $J_{\text{CP}}=4$ Hz; CH_3), 23.0 (d, $J_{\text{CP}}=4$ Hz; CH_3), 25.0 (d, $J_{\text{CP}}=2$ Hz; CH_3), 37.3 (d, $J_{\text{CP}}=6.1$ Hz; NCH_2), 42.2 (d, $J_{\text{CP}}=6$ Hz; NCH), 47.0 (d, $J_{\text{CP}}=5.5$ Hz; NCH), 127.6 (s; CH_{arom}), 129.0 (s; CH_{arom}), 130.1 (s; CH_{arom}), 138.0 (dd, $J_{\text{CP}}=12$ Hz, $J_{\text{CP}}=27$ Hz; C_{ipso}), 182.5 ppm (dd, $J_{\text{CP}}=8$, 15 Hz; CN).

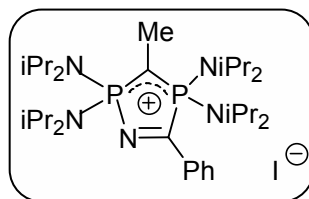
Composé 14 :

A une solution de cation **12a** (0.1 g, 0.15 mmol) dans du THF (2 ml) est ajouté à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ une solution de KH/tBuOK (90/10) (0.06 g, 0.149 mmol) dans du THF (1 ml). Le mélange réactionnel est alors placé sous agitation et ramené à température ambiante. Le solvant est évaporé. Puis le résidu est extrait au pentane (5 ml) et le solvant est éliminé sous vide. Le composé **14** est finalement obtenu sous la forme d'une huile orange stable à l'air. (52 mg, rendement : 67 %).

^{31}P RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 81 MHz) : $\delta = 66.8$ et 63.5 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 214$ Hz)

^1H RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 MHz) : $\delta = 1.15$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 12H, NCH(CH₃)), 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 12H, NCH(CH₃)), 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, NCH(CH₃)), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 12H, NCH(CH₃)), 3.90 (sept-d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz et $^3J_{\text{HP}} = 11$ Hz, 4H, NCH), 4.02 (sept-d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz et $^3J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, 4H, NCH), 5.05 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz et $^3J_{\text{HP}} = 4.5$ Hz, 2H, C=CH₂), le signal correspondant au PCHP n'a pas été observé

^{13}C RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 75 MHz) : $\delta = 17.2$ (dd, $^1J_{\text{CP}} = 138$ et 151 Hz, PCHP), 23.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, NCH(CH₃)), 23.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, NCH(CH₃)), 24.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, NCH(CH₃)), 24.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, NCH(CH₃)), 46.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, NCH), 46.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, NCH), 87.8 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 34.6$ Hz et $^3J_{\text{CP}} = 29.2$ Hz, C=CH₂), 152.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 72.3$ Hz et $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C=CH₂)

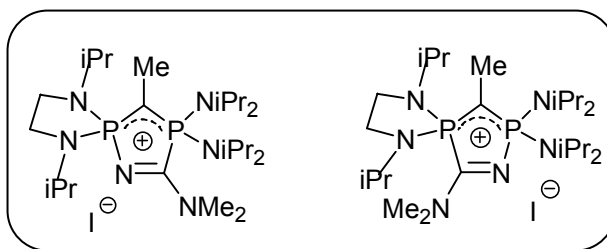
Composé 16b :

NaHMDS (38 mg, 0.20 mmol) est introduit dans un schlenk contenant un équivalent de cation **12b** (100 mg, 0.20 mmol). On ajoute 2 ml de THF. On se place sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes jusqu'à ce que le mélange devienne parfaitement limpide. Après contrôle en ^{31}P RMN, le THF est évaporé et on effectue une extraction avec 2 fois 5 ml de pentane. Le solvant est évaporé. Le carbodiphosphorane **13b** obtenu est repris dans le THF (3 ml). On ajoute goutte à goutte MeI (20 mg, 0.20 mmol) et on se place sous agitation à température ambiante pendant une heure. Le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans Et₂O (5 ml). Le précipité formé est filtré et lavé avec Et₂O (2 fois 3ml) et est dissous à chaud dans le THF puis placé au congélateur pour une nuit. Le composé **16b** est obtenu sous la forme de cristaux marrons stables à l'air. (75 mg, 0.12 mmol, rendement = 63 %)

^{31}P { ^1H } RMN (CDCl₃, 25 °C, 81 MHz) : δ = 58.5 et 62 ppm ($^2J_{\text{PP}}$ = 232 Hz)

^1H RMN (CDCl₃, 25 °C, 300 MHz) : δ = 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, NCH(CH₃)) ; 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, NCH(CH₃)) ; 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, NCH(CH₃)) ; 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12H, NCH(CH₃)) ; 1.69 (t, $^3J_{\text{HP}}$ = 14 Hz, 3H, PC(CH₃)P) ; 3.85 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 4H, NCH) ; 3.91 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 4H, NCH) ; 7.55 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8 Hz, 2H, CH_{arom}) ; 7.69 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 1H, CH_{arom}) ; 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 2H, CH_{arom})

^{13}C RMN (CDCl₃, 25 °C, 75 MHz) : δ = 8.6 (q, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.5 Hz, PC(CH₃)P) ; 16.5 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 159 et 167 Hz, PCP) ; 24.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4 Hz, NCH(CH₃)) ; 24.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4 Hz, NCH(CH₃)) ; 24.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4 Hz, NCH(CH₃)) ; 25.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4 Hz, NCH(CH₃)) ; 48.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.5 Hz, NCH) ; 48.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, NCH) ; 129.0 (s, CH_{arom}) ; 129.1 (s, CH_{arom}) ; 129.5 (s, CH_{arom}) ; 134.9 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 26 Hz, C_{arom} ipso) ; 135.1 (s, CH_{arom}) ; 181.1 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 18 Hz et $^1J_{\text{CP}}$ = 64 Hz, CN)

Composés 16d et 16e :

KHMDS (31 mg, 0.157 mmol) est introduit dans un schlenk contenant un équivalent du mélange de cation **12d** et **12e** (100 mg, 0.157 mmol). On ajoute 2 ml de THF. On se place sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes jusqu'à ce que le mélange devienne parfaitement limpide. Après contrôle en ^{31}P RMN, le THF est évaporé et on effectue une extraction avec 2 fois 5 ml de pentane. Le solvant est évaporé. Les carbodiphosphoranes **13d** et **13e** obtenus sont repris dans le THF (2 ml). On ajoute goutte à goutte MeI (27 mg, 0.18 mmol) et on se place sous agitation à température ambiante pendant une heure. Le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans Et_2O (5 ml). Le précipité formé est filtré et lavé avec Et_2O (2 fois 3ml). Les composé **16d** et **16e** sont obtenus dans une proportion 60/40 sous la forme d'un solide marron clair. (78 mg, rendement global = 76 %)

16d : (60 %)

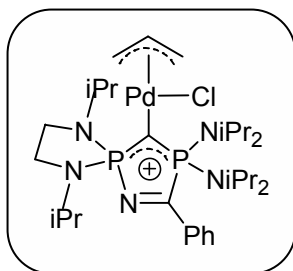
^{31}P RMN (CDCl_3 , 25 °C, 121 MHz) : δ = 57.8 et 51.2 ppm ($^2J_{\text{PP}}$ = 210 Hz)

^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C, 75 MHz) : δ = 7.2 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.2 et 7.5 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)\text{P}$), 13.5 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 153.9 et 172.8 Hz, PCP), 23.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.2 Hz, CH_3), 23.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, CH_3), 24.1 (s, CH_3), 24.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.6 Hz, CH_3), 37.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.1 Hz, CH_2), 40.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 3 Hz, NCH_3), 47.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.1 Hz, NCH), 48.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.3 Hz, NCH)

16e : (40 %)

^{31}P RMN (CDCl_3 , 25 °C, 121 MHz) : $\delta = 53.8$ et 42.9 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 210$ Hz)

^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C, 75 MHz) : $\delta = 6.9$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)\text{P}$), 13.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 153.9$ et 172.8 Hz, PCP), 20.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, CH_3), 20.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, CH_3), 21.0 (d, $J = 2.9$ Hz, CH_3), 24.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, CH_3), 37.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, CH_2), 40.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, NCH_3), 42.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, NCH), 43.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, NCH)

Complexe 17 :

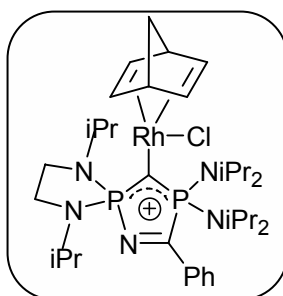
Une solution de **13c** (0.3 mmol) est ajoutée à une solution de complexe métallique (0.074 mmol) dans le THF (2 ml) à température ambiante. Après 30 minutes sous agitation, le solvant est éliminé sous vide. Le résidu est extrait à l'éther. Après avoir éliminé le solvant sous vide, le complexe **17** est purifié par cristallisation dans un mélange THF/Et₂O. (Rendement : 68 %)

T_{fusion} : 143 °C (décomposition)

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 81 MHz): δ = 61.2 et 71.9 ppm (J_{PP} =225 Hz)

¹H RMN (CDCl₃, 25 °C, 300 MHz): 0,99 (d, $^3J_{HH}$ = 9 Hz, 6H, NCHCH₃), 1,16 (d, $^3J_{HH}$ = 6,6 Hz, 6H, NCHCH₃), 1,28 (large s, 12H, NCHCH₃), 1,40 (d, $^3J_{HH}$ = 5,4 Hz, 12H, NCHCH₃), 3,15 (d, J_{HH} = 12,9 Hz, 2H, CH₂ allyl), 3,34 (d, J_{HH} = 2,1 Hz, 2H, CH₂), 3,37 (s, 2H, CH₂), 3,57 (s large, 2H, NCHCH₃), 4,05 (d, J_{HH} = 6,9 Hz, 2H, CH₂ allyl), 4,32 (sept d, $^3J_{HH}$ = 2,4 Hz et $^3J_{PH}$ = 6,5 Hz, 4H, NCHCH₃), 5,1 (m, 1H, CH_{allyl}), 7,04 (pseudo t, $^3J_{HH}$ = 6,6 Hz et 8,1 Hz, 2H, CH_{aro}), 7,48 (d, $^3J_{HH}$ = 6,9 Hz, 1H, CH_{aro}), 8,18 (pseudo d, $^3J_{HH}$ = 5 Hz, 2H, CH_{aro})

¹³C RMN (CDCl₃, 25 °C, 75 Hz): δ = 1.50 (dd, $^1J_{CP}$ = 86 et 88 Hz; PCP), 20.8 (d, $^3J_{CP}$ = 6.1 Hz; NCH(CH₃)), 21.5 (s; NCH(CH₃)), 23.6 (d, $^3J_{CP}$ = 5.1 Hz; NCH(CH₃)), 26.1 (d, $^3J_{CP}$ = 4 Hz; NCH(CH₃)), 36.9 (dd, $^4J_{CP}$ = 1.6 Hz et $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz; CH₂), 42.5 (d, $^2J_{CP}$ = 7.8 Hz; NCH), 48.6 (d, $^2J_{CP}$ = 6.1 Hz; NCH), 48.5 (s; CH₂ allyl), 72.1 (s; CH₂ allyl), 108.5 (s; CH_{allyl}), 128.1 (s; CH_{arom}), 129.9 (s; CH_{arom}), 131.5 (s; CH_{arom}), 136.8 (dd, $^3J_{CP}$ =24.8 Hz et $^2J_{CP}$ = 31.5 Hz; C_{ipso}), 185.6 ppm (dd, $^2J_{CP}$ = 7 Hz et $^1J_{CP}$ = 53 Hz; CN).

Complexe 18 :


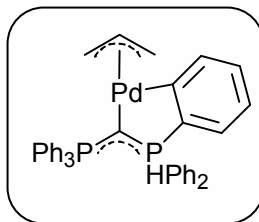
Une solution de **13c** (0.3 mmol) est ajoutée à une solution de complexe métallique (0.074 mmol) dans le THF (2 ml) à température ambiante. Après 30 minutes sous agitation, le solvant est éliminé sous vide. Le résidu est extrait à l'éther. Après avoir éliminé le solvant sous vide, le complexe **18** est purifié par cristallisation dans un mélange THF/Et₂O. (Rendement : 81 %)

T_{fusion} : 195 °C (décomposition)

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 25 °C, 81 Hz): δ = 64.6 et 75.7 ppm ($^2J_{PP}$ =230 Hz)

¹H RMN (C₆D₆, 25 °, 300 MHz) : 0,92 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz, 6H, NCHCH₃), 1,38 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz, 6H, NCHCH₃), 1,40 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz, 12H, NCHCH₃), 1,52 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz, 12H, NCHCH₃), 2,92 (d, $^3J_{HH}$ = 2 Hz, 2H, CH₂_{norbor}), 2,94 (s, 2H, CH_{norbor}), 3,60 (s large, 4H, CH₂), 3,70 (sept d, $^3J_{HH}$ = 2,4 Hz et $^3J_{PH}$ = 6,7 Hz, 2H, NCHCH₃), 3,82 (dd, J_{HH} = 2,0 Hz et 2,5 Hz, 2H, CH=CH), 4,40 (dd, J_{HH} = 1,8 Hz et 2,6 Hz, 2H, CH=CH), 4,50 (sept d, $^3J_{HH}$ = 2,5 Hz et $^3J_{PH}$ = 6,5 Hz, 4H, NCHCH₃), 7,04 (pseudo t, $^3J_{HH}$ = 5 Hz et 7 Hz, 3H, CH_{arom}), 8,25 (pseudo d, $^3J_{HH}$ = 5 Hz, 2H, CH_{arom})

¹³C RMN (C₆D₆, 25 °C, 75 Hz): δ = 9.10 (ddd, $^1J_{CP}$ = 39 et 71 Hz, $^1J_{CRh}$ = 104 Hz; CRh), 20.4 (d, $^3J_{CP}$ = 6.5 Hz; NCH(CH₃)), 21.2 (s; NCH(CH₃)), 25.7 (d, $^3J_{CP}$ = 4 Hz; NCH(CH₃)), 26.1 (d, $^3J_{CP}$ = 4 Hz; NCH(CH₃)), 37.3 (dd, $^3J_{CP}$ = 2 Hz et $^2J_{CP}$ = 6.5 Hz; CH₂), 42.8 (d, $^2J_{CP}$ = 7.5 Hz; NCH), 44.0 (d, J_{CRh} = 12 Hz; CH=CH_{nb}), 48.9 (d, $^2J_{CP}$ = 6.5 Hz; NCH), 49.2 (s; CH_{nb}), 49.3 (s; CH_{nb}), 57.8 (d, J_{CRh} = 8 Hz; CH=CH_{nb}), 61.4 (d, J_{CRh} = 6 Hz; CH₂_{nb}), 128.5 (s; CH_{arom}), 129.3 (s; CH_{arom}), 131.6 (s; CH_{arom}), 136.0 (dd, $^3J_{CP}$ = 7.5 Hz et $^2J_{CP}$ = 24 Hz; C_{ipso}), 185.4 ppm (ddd, $^1J_{CP}$ = 49 Hz et $^2J_{CP}$ = 4 Hz et $^3J_{CRh}$ = 3 Hz; CN)

Complexe 19 :

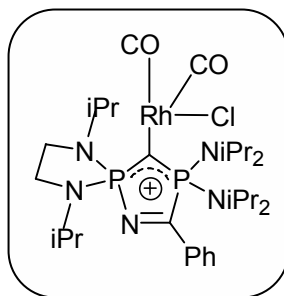
A une solution de bis-(μ -chloroallylpalladium) (45.5 mg, 0.12 mmol) dans le THF (3 ml) est ajouté une solution de hexaphénylcarbodiphosphorane (200 mg, 0.37 mmol) dans le THF à température ambiante. Après 30 minutes d'agitation, le solvant est éliminé sous vide. Le résidu est alors extrait à l'éther. Après élimination du solvant sous vide, **19** est obtenu sous la forme de cristaux jaune par cristallisation dans un mélange THF/Et₂O à -30 °C (51 mg, rendement : 58 %).

T_{fusion} : 218 °C (decomposition)

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 81 MHz) : δ = 39.8 et 9.9 ppm ($^2J_{PP}$ = 54 Hz)

¹H RMN (CDCl₃, 25 °C, 300 MHz) : δ = 1.37 (d, J_{HH} = 13.2 Hz, 1H, CH_{allyl}), 1.16 (dd, J_{HH} = 2.0 and 7.5 Hz, 1H, CH_{allyl}), 2.75 (d, J_{HH} = 12 Hz, 1H, CH_{allyl}), 1.40 (dd, J_{HH} = 2.0 et 6.9 Hz, 1H, CH_{allyl}), 4.93 (pseudo-tdd, J_{HH} = 7.2, 12 et 13.2 Hz, 1H, CH_{allyl}), 6.7-8.1 (m, 29H, CH_{arom})

¹³C (CDCl₃, 25 °C, 75 MHz) : δ = 2.9 (dd, $^1J_{CP}$ = 76.0 et 85.0 Hz, PCP), 54.3 (s, CH₂ allyl), 62.2 (s, CH₂allyl), 114.1 (s, CH_{allyl}), 122.4 (d, J_{CP} = 12.8 Hz, C_{arom}), 127.4 (s, C_{arom}), 127.6 (s, C_{arom}), 127.7 (d, J_{CP} = 3.3 Hz, C_{arom}), 128.9 (pseudo-t, C_{arom}), 129.6 (dd, J_{CP} = 2.7 et 10.3 Hz, C_{arom}), 130.2 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, C_{arom}), 132.3 (dd, J_{CP} = 4.9 et 9.6 Hz, C_{arom}), 133.4 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, C_{arom}), 134.2 (dd, J_{CP} = 5.0 et 87.4 Hz, C_{arom}), 135.9 (dd, J_{CP} = 12 et 71 Hz, C_{arom}), 143.2 (d, J_{CP} = 18.6 Hz, C_{arom}), 153.5 (dd, J_{CP} = 15.6 et 133.9 Hz, C_{arom}), 171.1 (dd, J_{CP} = 1.8 et 37.6 Hz, C_{arom}).

Complexe 20 :

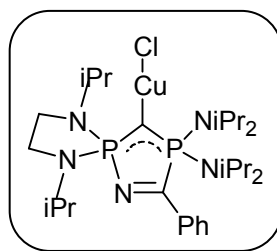
Une solution de **13c** (0.3 mmol) est ajoutée à une solution de complexe métallique (0.074 mmol) dans le THF (2 ml) à température ambiante. Après 30 minutes sous agitation, le solvant est éliminé sous vide. Le résidu est extrait à l'éther. Après avoir éliminé le solvant sous vide, le complexe **18** est obtenu sous la forme d'une huile orange. (Rendement : 59 %)

IR (CaF₂): $\nu(\text{CO}) = 2042, 1960 \text{ cm}^{-1}$

³¹P{¹H} RMN (CDCl₃, 25 °C, 81 MHz) : $\delta = 68.2$ et 75.6 ppm ($^2J_{\text{PP}}=224 \text{ Hz}$)

¹H RMN (CDCl₃, 25 °C, 300 MHz) : $\delta = 0.98$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 6H, NCHCH₃), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 6H, NCHCH₃), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 12H, NCHCH₃), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 12H, NCHCH₃), 3.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, 4H, CH₂), 3.55 (sept d, $^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ et $^3J_{\text{PH}} = 7 \text{ Hz}$, 2H, NCHCH₃), 4.21 (sept d, $^3J_{\text{HH}} = 2 \text{ Hz}$ et $^3J_{\text{PH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 4H, NCHCH₃), 7.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH_{aro}), 7.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 1H, CH_{aro}), 8.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 2H, CH_{aro})

¹³C RMN (CDCl₃, 25 °C, 75 MHz) : $\delta = 16.9$ (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 32$ et 87 Hz , $^1J_{\text{CRh}} = 44 \text{ Hz}$; CRh), 19.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5 \text{ Hz}$; NCH(CH₃)), 21.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5 \text{ Hz}$; NCH(CH₃)), 23.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4 \text{ Hz}$; NCH(CH₃)), 25.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3 \text{ Hz}$; NCH(CH₃)), 36.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 2.8 \text{ Hz}$; NCH₂), 42.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6 \text{ Hz}$; NCH), 49.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6 \text{ Hz}$; NCH), 128.1 (s; CH_{arom}), 129.0 (s; CH_{arom}), 131.9 (s; CH_{arom}), 136.7 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.6 \text{ Hz}$ et $^2J_{\text{CP}} = 26 \text{ Hz}$; C_{ipso}), 184.4 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 6.75 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{CRh}} = 49 \text{ Hz}$; RhCO), 185.5 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 57 \text{ Hz}$ et $^2J_{\text{CP}} = 4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CRh}} = 3 \text{ Hz}$; CN), 186.2 ppm (dd, $^2J_{\text{CP}} = 8 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{CRh}} = 76 \text{ Hz}$; RhCO).

Complexe 21 :

tBuOK (369 mg, 3.28 mmol) et CuCl (108 mg, 1.10 mmol) sont introduit dans un schlenk contenant du cation **12c** (736 mg, 1.10 mmol). On ajoute 5 ml de THF. On se place sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Après contrôle en ^{31}P RMN, le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans un mélange Toluène/Pentane (80/20) (5 ml) et on effectue une filtration pour éliminer les sels de triflate. Le solvant est évaporé et le complexe **21** est obtenu sous la forme d'un solide rouge vin. (380 mg, rendement = 52 %)

^{31}P { ^1H } RMN (C_6D_6 , 25 °C, 121 MHz) : 69.8 et 62.8 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 194$ Hz)

^1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 300 MHz) : 0.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 12H, CH_3), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, 12H, CH_3), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 2.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H, CH_2), 3.5 (sept-d, $^3J_{\text{HH}} = ?$ Hz, 2H, NCH), 4.19 (sept-d, $^3J_{\text{HH}} = ?$ Hz, 4H, NCH), 7.06 (m, 3H, CH_{arom}), 8.28 (d, $J = 6.6$ Hz, CH_{arom})

^{13}C RMN (C_6D_6 , 25 °C, 75 MHz) : 7.3 (t, $^1J_{\text{CP}} = 84$ Hz, PCP), 21.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, CH_3), 21.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, CH_3), 24.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, CH_3), 26.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, CH_3), 37.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, CH_2), 42.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, NCH), 48.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, NCH), 128.2 (s, CH_{arom}), 129.1 (s, CH_{arom}), 131.8 (s, CH_{arom}), 137.1 (dd, $J = 26.2$ et 32.2 Hz, $\text{C}_{\text{arom ispo}}$), 184.3 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 6.75$ Hz et $^1J_{\text{CP}} = 52.5$ Hz, $\text{C}=\text{N}$)

VIII – Références bibliographiques :

- [1] (a) G. Y. Li, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1561-1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1513-1516; (b) L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2497-2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2444-2447.
- [2] W. Su, S. Urgaonkar, P. A. McLaughlin, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16433-16439.
- [3] (a) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1421-1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1363-1365; (b) J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9889-9890; (c) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. von Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 229-248.
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342-1362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309.
- [5] (a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851-5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705-5709; (b) V. Lavallo, Y. Canac, A. Dehope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7402-7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7236-7239.
- [6] S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2973-2977.
- [7] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1728-1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700-1703.
- [8] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 557-558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 555-556.
- [9] R. Reed, G. Bertrand, *Phosphorous-31 NMR spectral properties in compound characterization and structural analysis* (Eds : L.D. Quin, J.G. Verkade), VCH, New York, **1994**, pp. 189-200
- [10] [13] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 3567-3579
- [11] T. Kato, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2506-2512.
- [12] M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf, *Multiple Bonds and Low coordination in Phosphorous Chemistry* (Eds : M. Regitz, O. J. Scherer), VCH, New York, **1990**, pp 129-157
- [13] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 3567-3579
- [14] E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 567, 23-38.
- [15] (a) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219-224; (b) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. von Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 235-248;

(c) A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 173-196; (d) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772-780; (e) D. Enders, H. Gielen, J. Runsink, K. Breuer, S. Brode, K. Boehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 913-919.

[16] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. MacDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5314-5315.

[17] W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, 24, 5038-5043.

[18] (a) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219-224; (b) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. von Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 235-248; (c) M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1256-1266; (d) C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10182-10183.

[19] C. Munro-Leighton, E.D. Blue, T.B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1446-1447

[20] M. C. Keyes, B. M. Chamberlain, S. A. Caltagirone, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *Organometallics*, **1998**, 17, 1984-1992

[21] P. Dyer, O. Guerret, F. Dahan, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 2339

[22] David Martin - Thèse de l'Université Paul Sabatier (Sciences) – *Rôle du phosphore dans la stabilisation des cations et des carbènes – Synthèse de nouveaux cumulènes organophosphorés* - **2004**

Chapitre IV :
Carbodiphosphoranes cycliques :
Un nouveau type de carbénoïde

Le terme carbénoïde est couramment employé pour la description d'espèces considérées comme des équivalents synthétiques de carbènes et qui ont souvent l'avantage d'être beaucoup plus stables que ces derniers.¹ Parmi ceux-ci, les carbénoïdes organométalliques de formule générale $R_2C(MLn)X$ ont connu un essor considérable depuis les années 60.¹⁻³ Ces composés dont le carbone est hybridé sp^3 sont des réactifs qui ont un comportement ambiphile et qui sont ainsi utilisés dans de multiples réactions (création de liaisons carbone-carbone, activation C-H, homologation...). En effet, ils peuvent se comporter non seulement comme des nucléophiles, mais ils peuvent aussi montrer un caractère électrophile par un contrôle judicieux de la liaison carbone-métal (C-M). De plus, l'incorporation de ligands chiraux L a permis de développer des réactions hautement énantiosélectives. Parmi les exemples les plus connus d'utilisation des carbénoïdes en synthèse organique, nous pouvons citer la réaction de Simmons-Smith, pour laquelle le réactif carbénoïde est un complexe organozincique $I-CH_2-ZnI^4$. Ce complexe est reconnu pour réagir avec les alcènes pour former un cyclopropane comme pourrait le faire un carbène (Figure 1).

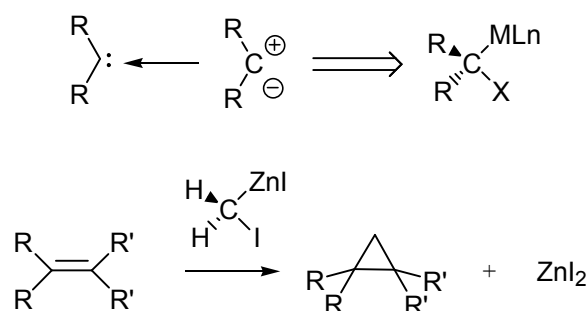


Figure 1 : Carbénoïdes organométalliques et Réaction de Simmons-Smith

Il existe aussi des carbénoïdes non métalliques, parmi lesquels nous pouvons citer à titre d'exemple les ylures. D'une part, les ylures de formule générale, $RnX=CR_1R_2$, peuvent être obtenus par réaction entre des hétéroatomes possédant des paires d'électrons non liantes et des carbènes électrophiles. Des ylures stables ont été isolés pour $X = N, S, P, I$. De plus, les réactions faisant intervenir ces composés incluent la conversion des cétones en alcènes ($X = P$) et en oxiranes ($X = S$) ainsi que la conversion des alcènes en cyclopropane⁵ (Figure 2).

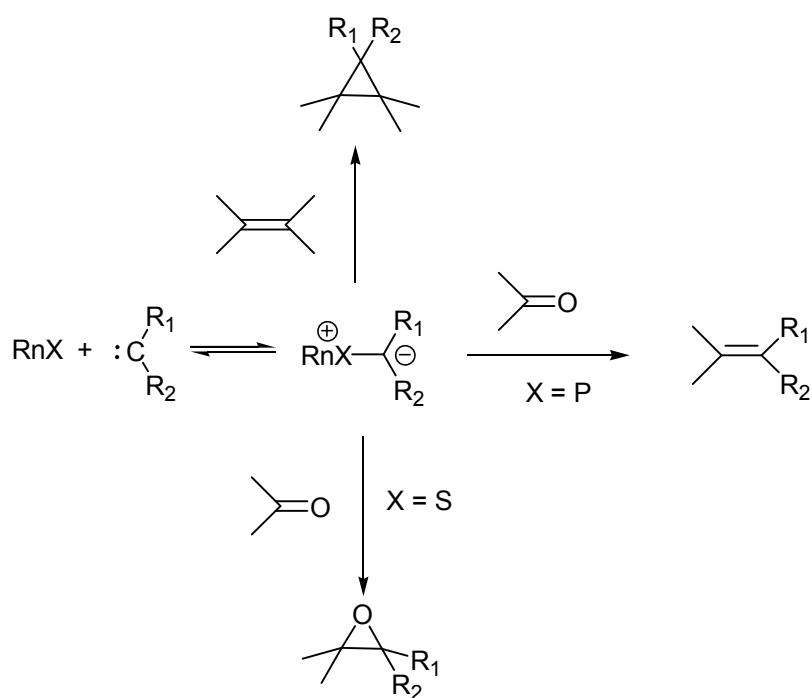


Figure 2 : exemples de carbénoïdes non métalliques

Nous avons vu dans le chapitre d'introduction bibliographique que les carbodiphosphoranes acycliques pouvaient aussi être considérés comme des carbénoïdes ou comme des équivalents synthétiques de carbone élémentaire (Figure 3). Aussi, dans cette partie notre but était d'étudier en profondeur la réactivité des CDPs cycliques synthétisés au laboratoire en s'appuyant d'une part sur des réactions de thermolyse et d'autre part en évaluant les propriétés nucléophiles de ces CDPs en chimie organique.

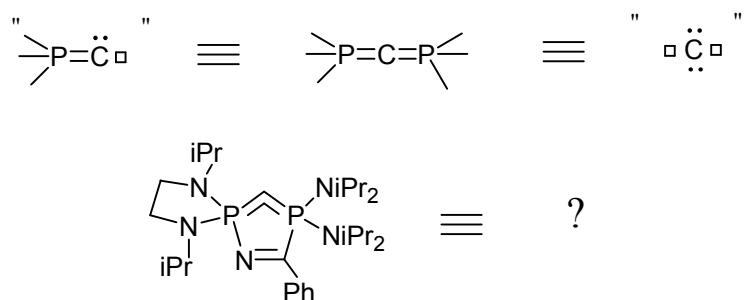


Figure 3 : Quelle réactivité pour les carbodiphosphoranes cycliques ?

I- Interconversion CDPs – Diphosphinocarbènes :

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser et d'isoler plusieurs CDPs cycliques encombrés à 5 chaînons qui présentent une stabilité thermique inhabituelle pour ce type d'espèces⁶ (Figure 4).

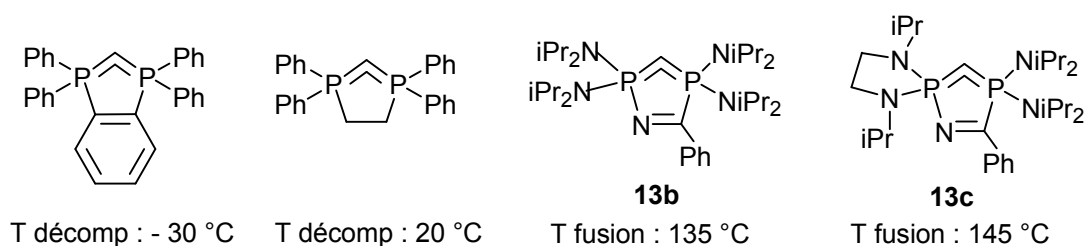


Figure 4 : Stabilité thermique des CDPs cycliques à 5 chaînons

En effet, aucune dégradation significative n'a été observée lorsque nous avons chauffé une solution de carbodiphosphorane **13b** ou **13c** à 80°C dans le benzène pendant quelques heures. Cependant, nous allons voir maintenant qu'il en est tout autre pour des périodes plus longues.

I-1- Transformation du CDP cyclique **13c** en 1,2λ⁵-azaphosphète par thermolyse :

Lorsqu'une solution de carbodiphosphorane cyclique **13c** dans le benzène est chauffée à 80 °C pendant 60 heures, **13c** est transformé de façon quantitative et régiosélective en 1,2λ⁵-azaphosphète **22** (Figure 5).

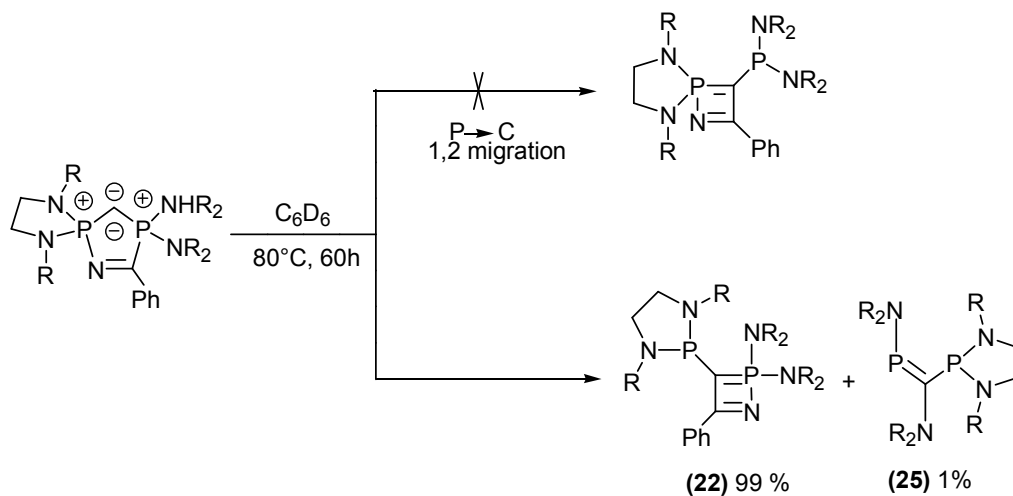


Figure 5 : Contraction de cycle de **13c**

En RMN ^{31}P , le signal de **22** résonne sous la forme d'un système AB centré sur 57.1 et 76.3 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 11.2$ Hz). En RMN ^{13}C , le carbone central du motif PCP résonne à 95.9 ppm sous la forme d'un doublet de doublet ($^1J_{\text{CP}} = 31$ et 40 Hz) et la fonction imine à 190.6 ppm sous la forme d'un doublet de doublet ($^2J_{\text{CP}} = 24.8$ et 33.2 Hz). Ces données spectrométriques sont très similaires de celles des azaphosphètes obtenus par réaction des phosphinosilylcarbènes avec le benzonitrile⁷ (Figure 6).

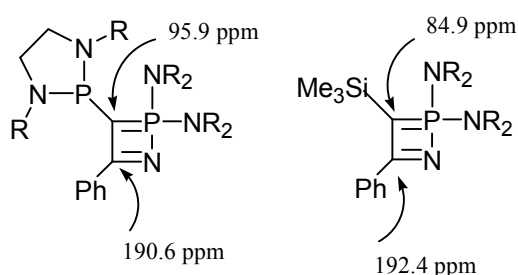


Figure 6 : Comparaison des déplacements en RMN ^{13}C des azaphosphètes formés à partir des CDPs et des phosphinosilylcarbènes

De plus, nous pouvons noter que ce type de réarrangement par contraction de cycle avait déjà été observé par Schmidbaur et al. pour un CDP cyclique **23** où le motif $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ était incorporé dans une structure tricyclique insaturée⁸. Dans son cas cependant, avec des groupements méthyles peu encombrés, le CDP **23** était instable et évoluait spontanément à température ambiante pour donner un composé de type 9,9-diméthyl-9 λ^5 -phosphaphénanthrène **24** (Figure 7).

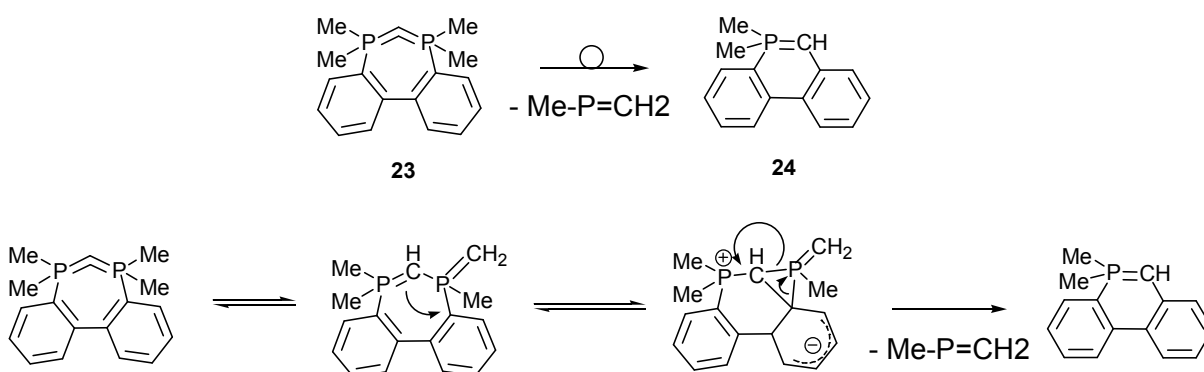


Figure 7 : Réarrangement d'un CDP cyclique par contraction de cycle

Dans notre cas, il est important de noter que l'atome d'azote de la fonction imine de **22** est maintenant lié au fragment bis(diisopropylamino)phosphonio, ce qui indique que la contraction de cycle ne procède pas selon une simple migration 1,2 P→C de l'atome de carbone de la fonction imine (Figure 5). La position de l'atome d'azote est confirmé spectroscopiquement par le déplacement chimique d'un des deux phosphore en RMN ^{31}P ($\delta = 57.1$ ppm) et par la large constante de couplage P,H ($^3J_{\text{PH}} = 15$ Hz), constante typique pour une atome de phosphore tétravalent en RMN ^{31}P couplé proton⁹. La structure de **22** a été confirmée par une analyse par diffraction des rayons X (Figure 8).

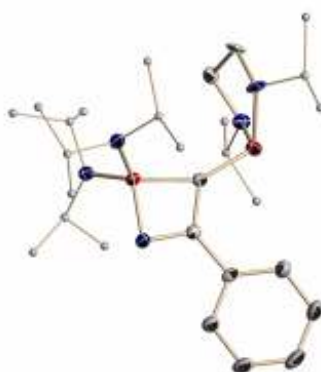


Figure 8 : Structure moléculaire de **22**

En analysant attentivement les spectres RMN ^{31}P pour cette réaction, nous avons observé une très faible quantité (environ 1 %) de C-phosphino phosphaalène **25** (^{31}P RMN : $\delta = 206.3$ et 105.3 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 265$ Hz), ce qui laisse supposer la formation d'un diphosphinocarbène pendant la réaction (Figure 5). En effet, des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont montré que les C-phosphino phosphaalènes étaient des produits de réarrangement des diphosphinocarbènes formés lors de la thermolyse des diphosphinodiazométhanes¹⁰ (Figure 9).

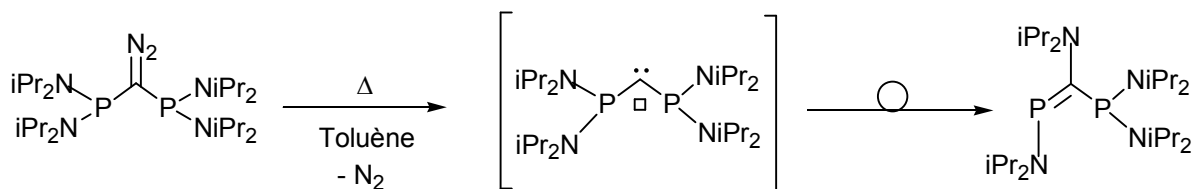


Figure 9 : Réarrangement des diphosphinocarbènes

I-2- Mise en évidence d'une interconversion carbodiphosphorane – diphosphinocarbène :

Afin de prouver notre hypothèse, le diphosphinocarbène **27** a été généré à partir du diphosphinodiazométhane **26** par une réaction de thermolyse dans le toluène à 80°C. Comme attendu, en l'absence d'agent de piégeage, le C-phosphino phosphaalcène **25** est isolé de façon quasi quantitative (Figure 6). Par contre, quand la réaction est réalisée en présence de benzonitrile (un équivalent), un mélange de C-Phosphino phosphaalcène **25** (75 %), d'azaphosphète **22** (25 %) et de carbodiphosphorane **13c** (5 %) est obtenu (Figure 10).

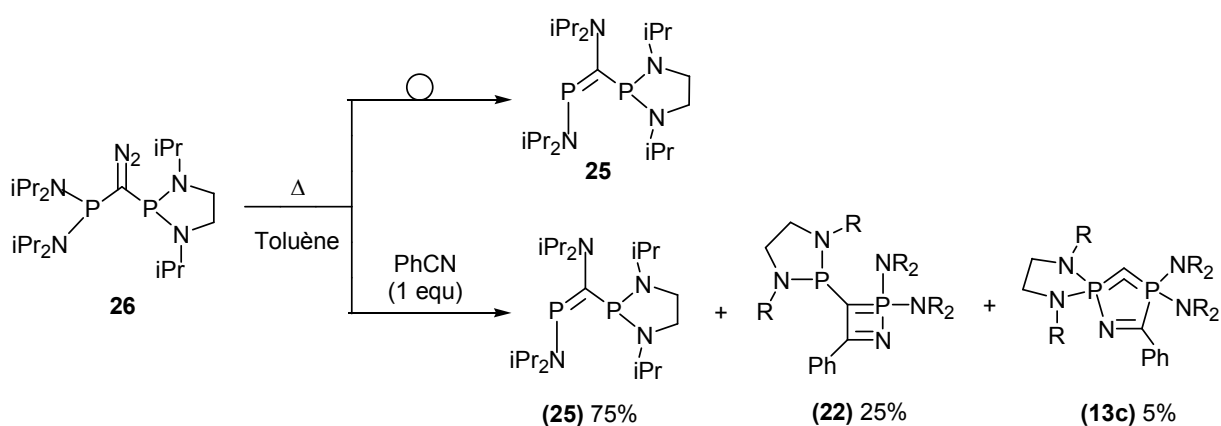


Figure 10 : Thermolyse du diphosphinodiazométhane **26**

Comme nous l'avons observé lors de la transformation de **13c**, seul un régioisomère est détecté pour **22**. Et même quand **22** est exclusivement obtenu à partir de **26** en présence d'un excès de benzonitrile (15 équivalents), aucune trace d'un autre régioisomère n'est détectée. Ces différentes observations nous permettent de conclure que le diphosphinocarbène **27** est formé lors de la thermolyse du carbodiphosphorane **13c** et que ces deux composés sont en interconversion (Figure 11).

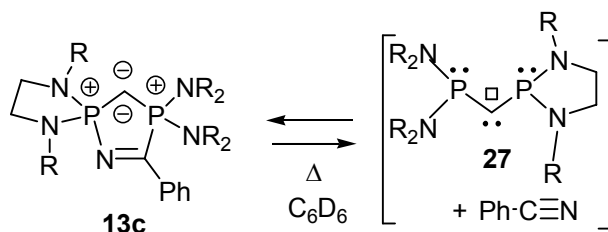


Figure 11 : Interconversion carbodiphosphorane – diphosphinocarbène

I-3- Piégeage du diphosphinocarbène **27** par le ter-butylisonitrile :

La décomposition thermique de **13c** a été menée en présence d'un équivalent de tert-butyl isonitrile, qui est connu pour réagir avec les phosphinocarbènes¹¹. Dans ce cas, la réaction donne un mélange d'azaphosphète **22** (95 %) et de cétène imine **28** (5 %), ce qui confirme chimiquement la formation transitoire du diphosphinocarbène **27** lors de la thermolyse de **13c** (Figure 12). En présence d'un excès de tert-butyl isonitrile, la réaction n'est pas propre.

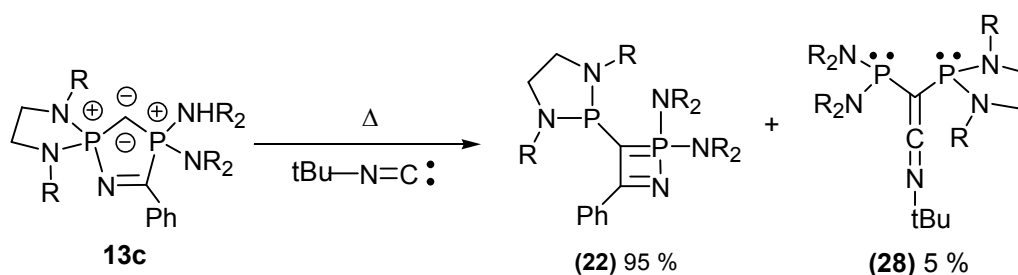


Figure 12 : Réaction de piégeage du diphosphinocarbène par le tert-butyl isonitrile

II- Etude théorique de l'interconversion :

Des calculs DFT ont été menés dans le but de mieux comprendre le mécanisme de la transformation du CDP **13c** en azaphosphète **22**. Le composé modèle **13*** a été choisi pour l'étude de la transformation en **22*** (les groupements *iPr* sont remplacés par des Me). Le mécanisme de réaction trouvé sur la surface potentiel-énergie au niveau B3LYP/6-31 + G* lors de la conversion de **13*** en **22*** est reporté sur la figure ci dessous (Figure 13) :

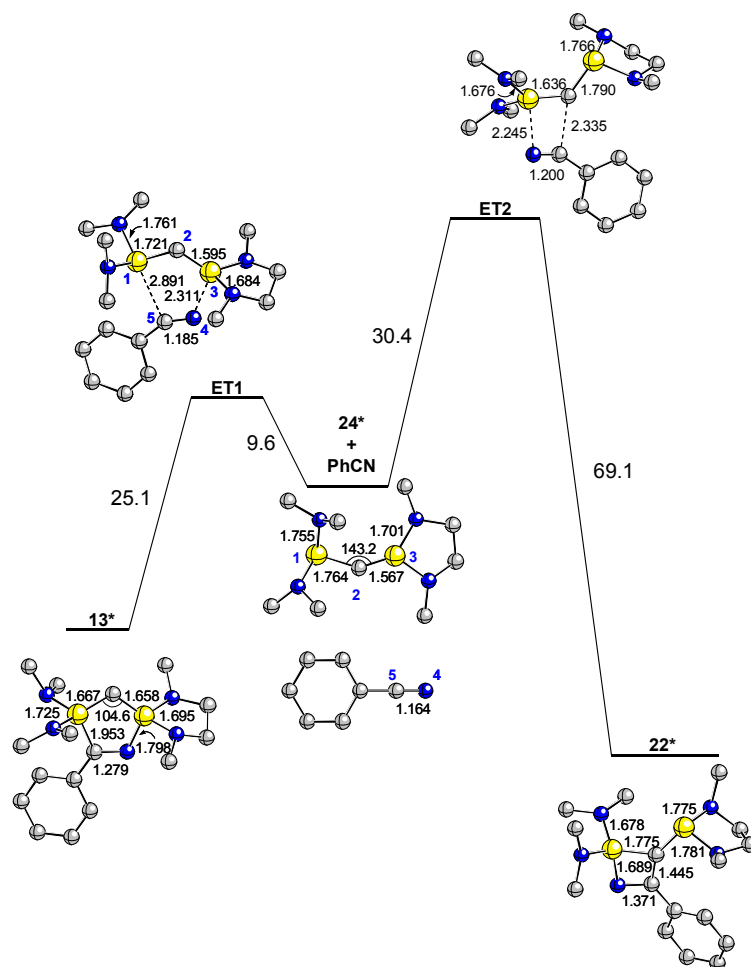


Figure 13: Données géométriques des structures impliquées dans le réarrangement de 13* en 22* (niveau B3LYP/6-31+G*). Les longueurs de liaisons sont données en Å et les angles en degrés. Les atomes de C sont en gris, N en noir et P en blanc. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour gagner en clarté. Les énergies sont données en kcal/mol (niveau B3LYP/6-31+G*+ Δ ZPVE).

Un état de transition **ET1** a été localisé et est associé à une rétrocyclisation thermique [3+2]. Cette première étape conduit à la formation d'un équivalent de benzonitrile et de carbène **27*** (R = Me). De plus, il est intéressant de noter que le carbène **27*** est séparé de 15 kcal.mol⁻¹ de **13***. Ce résultat est ainsi compatible avec l'observation expérimentale de la formation d'une faible quantité de **13c** quand la thermolyse du diphosphinodiazométhane **26** est effectuée avec un équivalent de benzonitrile. Lors de la seconde étape, le carbène **27*** peut réagir avec PhCN selon une cyclisation [2+2] en passant par un état de transition **ET2** pour mener à la formation de **22***. Au niveau de cet état de transition, les réactifs interagissent de façon suprafaciale selon un développement synchrone des liaisons C₂-C₅ et N₄-P₁ (Figure 13). De plus, l'analyse NBO (Natural

Bond Orbital) de l'état de transition met en évidence un caractère pseudo péricyclique pour lequel les paires libres, les liaisons π et les liaisons σ échangent leur rôle.

En outre, un état de transition **ET2'**, isomère de **ET2**, a été trouvé. Celui-ci est plus haut en énergie que **ET2** de 0.6 kcal/mol dans la phase gaz et en solution benzénique. Cette différence en énergie correspond à la formation cinétique de **22*** à 71 % et de son régioisomère **22'*** à 29 %. Il faut enfin noter que **22'*** est plus haut en énergie que **22*** de 3.9 kcal/mol seulement dans la phase gaz (Figure 14). Ceci explique pourquoi, expérimentalement, avec des substituants isopropyl plus encombrés, un seul régioisomère est obtenu.

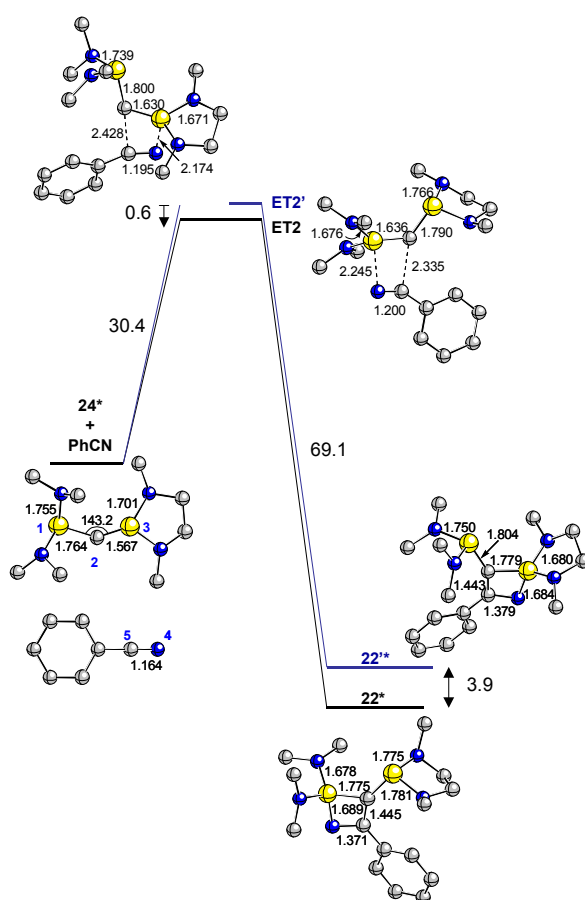


Figure 14 : Données géométriques optimisées pour les structures **ET2'** et **22'*** (niveau B3LYP/6-31+G*) Les longueurs de liaison sont données en Å et les angles en degrés. Les atomes de C sont en gris, N en noir et P en blanc. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour gagner en clarté. Les énergies sont données en kcal/mol (niveau B3LYP/6-31+G*+ΔZPVE).

Pour résumer, ces calculs sont compatibles avec une séquence rétro [3+2]/pseudo [2+2] dans lesquelles les carbènes **27*** rentrent en jeu, le procédé total étant exothermique de 13 kcal/mol. Comme attendu, la barrière énergétique de la transformation rétro [3+2] est relativement basse et même plus basse que celle de la cycloaddition suivante. Ces résultats théoriques viennent ainsi renforcer notre première hypothèse : l'effet de la haute tension de cycle du composé **13c** peut être la force motrice de sa transformation en carbène transitoire **27**. De plus, la proximité des énergies entre **13*** et **27*** et les barrières faibles confirment l'interconversion entre ces deux différents types d'espèces carbonées divalentes (dianioniques et carbéniques) que sont les carbodiphosphoranes et les diphosphinocarbènes.

III- Réactivité des carbodiphosphoranes en présence de nitriles :

III-1- Compétition des réactions de réarrangement :

Nous avons vu précédemment que la thermolyse du diphosphinodiazométhane **26** en présence de benzonitrile pouvait conduire à la formation d'une faible quantité de carbodiphosphorane **13c**. Nous avons alors voulu savoir si la thermolyse de **13c** en présence de nitrile avec différents substituants pouvait nous permettre de former un autre carbodiphosphorane (Figure 15).

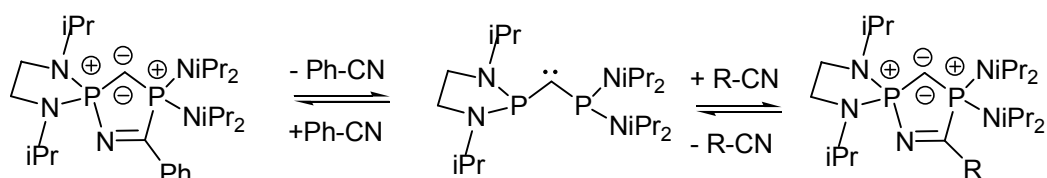


Figure 15 : Thermolyse de **13c** en présence de nitrile

Pour cela, la thermolyse du carbodiphosphorane **13c** a été effectuée en présence d'un équivalent de para-diméthylamino-benzonitrile ou de para-trifluorotolunitrile dans le THF à 70°C. La réaction a été suivie en RMN ^{31}P , et à aucun moment nous n'observons la formation des carbodiphosphoranes **29** et **30** (Figure 16). Avec le para-diméthylamino-benzonitrile, les deux azaphosphètes **22** et **31** sont obtenus dans une proportion 75/25. De plus, même en présence d'un large excès (10 equ), le composé **31** n'a pas pu être obtenu de façon quantitative. Par contre, la

réaction avec un équivalent de para-trifluorotolunitrile dans les mêmes conditions suffit pour former le seul azaphosphète **32**.

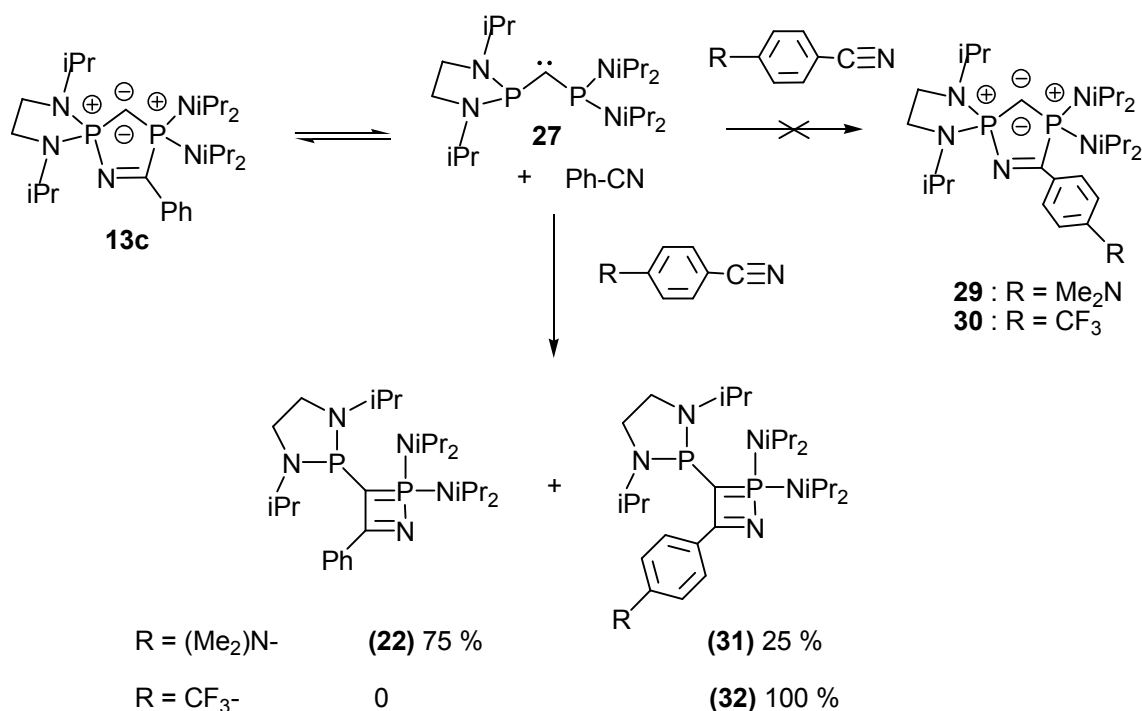


Figure 16 : Réarrangement en présence de dérivés du benzonitrile

En parallèle nous avons fait la thermolyse du diphosphinodiazométhane **26** en présence de trois équivalents de para-diméthylamino-benzonitrile dans le toluène à 70°C. Après une heure à cette température, la réaction est complète et nous ne formons uniquement que du C-phosphino phosphaalène **25** ! Alors que la même réaction en présence de trois équivalents de para-trifluorotolunitrile conduit comme attendu à la formation de 70 % d'azaphosphète **32** et de 30 % de C-phosphino phosphaalène **25** (Figure 17).

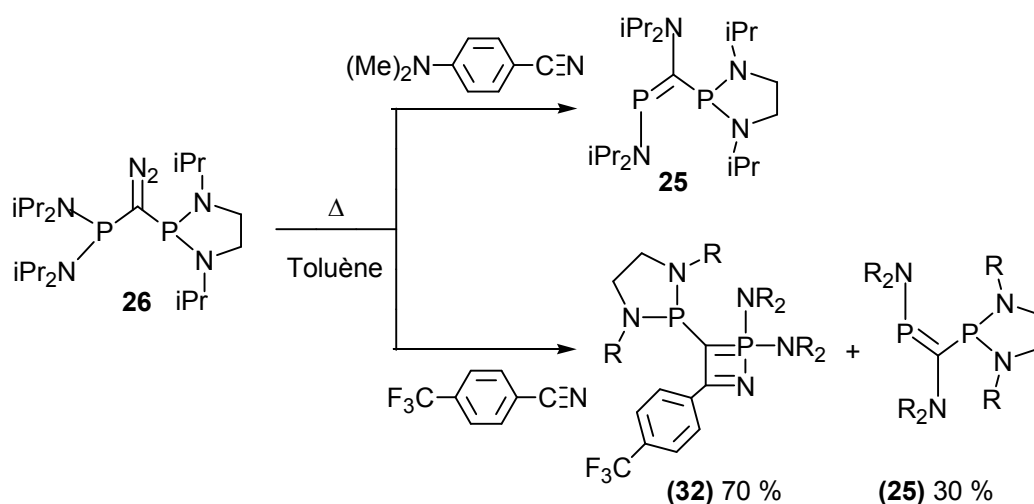


Figure 17 : Thermolyse du disphosphinodiazométhane en présence de dérivés du benzonitrile

Ces différentes observations soulèvent des interrogations sur le mécanisme de ces réactions. En effet, dans le premier cas, tout laisse croire que la formation de l'azaphosphète **31** est due à la seule attaque nucléophile du carbodiphosphorane sur le para-diméthylamino-benzonitrile et non pas à la cyclisation [2+2] du diphosphinocarbène formé lors de la thermolyse. Par contre, nous pouvons penser que pour le mécanisme de réaction avec le para-trifluorotolunitrile, il y a compétition entre l'attaque du CDP sur le nitrile et la cyclisation [2+2] entre le diphosphinocarbène et le para-trifluorotolunitrile (Figure 18).

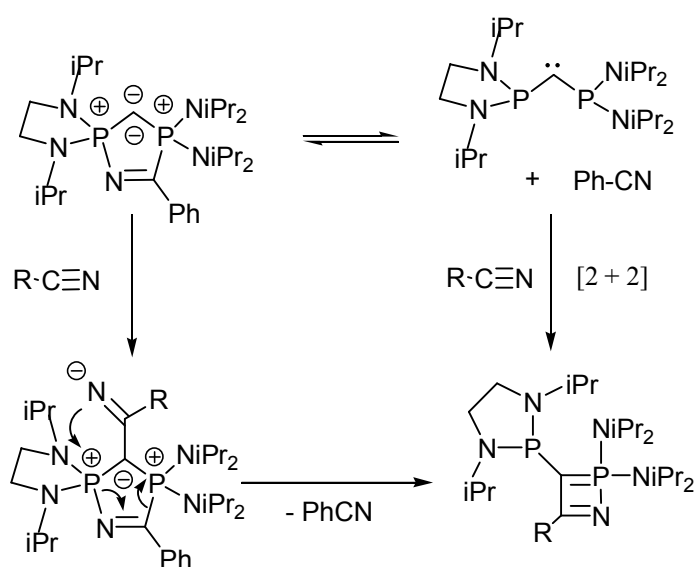


Figure 18 : Mécanisme

III-2- Réaction de thermolyse en présence de diméthylcyanamide :

Afin de vérifier ce mécanisme et pour éviter de se placer dans des conditions de thermolyse, nous avons choisi un nitrile très réactif qui réagit avec les carbodiphosphoranes à T.A.

Ainsi, la réaction de **13c** avec le diméthylcyanamide a été effectuée dans un premier temps dans le THF à T.A. La réaction est complète après 24 heures mais le milieu réactionnel n'est pas propre. A 70°C, la réaction est propre et rapide (4 h) par rapport à la réaction de décomposition totale du CDP. Dans les deux cas, nous observons la formation d'un composé qui résonne en RMN ^{31}P sous la forme d'un système AB centré sur 80.5 et 51.3 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 88.7$ Hz). Ces déplacements pourraient très bien correspondre à une structure de type azaphosphète.

Pour le vérifier, nous avons effectué la réaction de thermolyse du diphosphinodiazométhane **25** dans le toluène à 70°C en présence de trois équivalents de diméthylcyanamide. Cette réaction est complète après quelques heures à cette température et montre la présence de trois composés dont le majoritaire est attribué au 1,2λ⁵-azaphosphète **33** après une analyse spectroscopique approfondie du mélange (Figure 19). Une analyse RMN ^{31}P couplé proton montre la présence d'un multiplet caractéristique d'un P^{IV} à 49 ppm et d'un singulet caractéristique d'un P^{III} à 40 ppm. En RMN ^{13}C nous observons très clairement le signal correspondant au motif $\text{C}=\text{N}$ à 190 ppm (dd, $^2J_{\text{CP}} = 54.6$ et 7.5 Hz) ainsi que le signal de la fonction ylure $\text{P}=\text{C}$ à 97.5 ppm (dd, $^1J_{\text{CP}} = 20.9$ et 10.6 Hz).

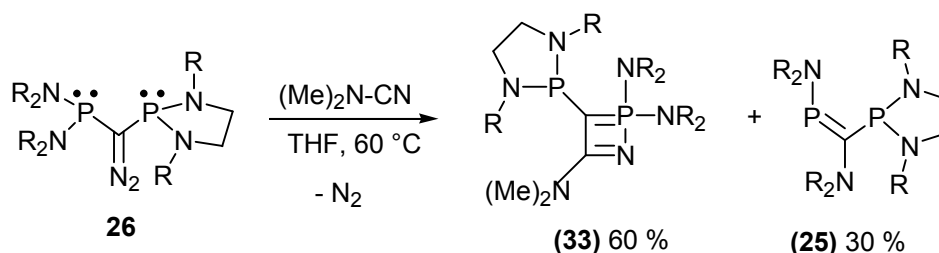


Figure 19 : Thermolyse du diphosphinodiazométhane en présence de diméthylcyanamide

Ainsi, le produit de la réaction du CDP **13c** avec la diméthylcyanamide n'est pas l'azaphosphète **33**. Cependant, la RMN ^{31}P couplée proton nous permet de voir que le phosphore à 80.5 ppm est de type P^{III} et que celui à 51.3 ppm est de type P^{IV} . De plus, la RMN ^1H montre

l'absence de signaux correspondant au PhCN indiquant son départ lors de la réaction. Aussi, même si nous manquons de preuves, nous pouvons supposer qu'il se forme le composé **34** (Figure 20).

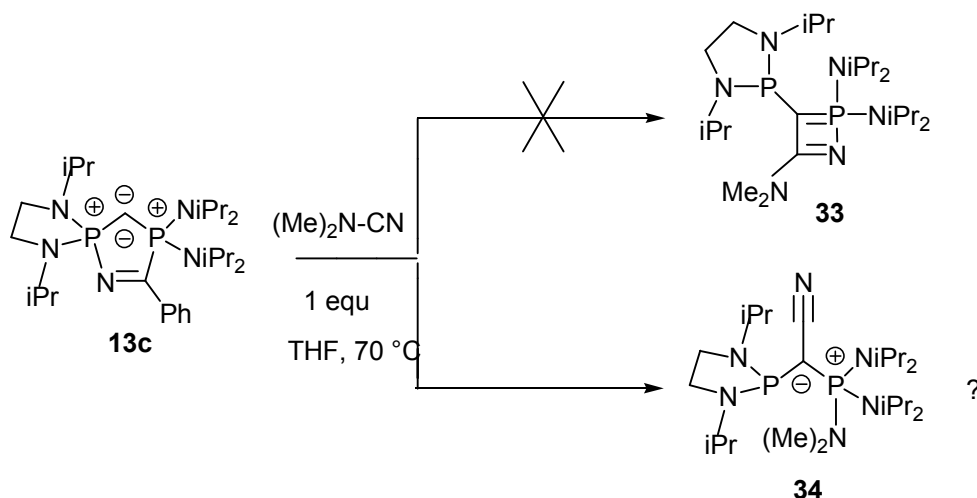


Figure 20 : Réaction du CDP **13c** avec la diméthylcyanamide

Au niveau du mécanisme, nous pouvons logiquement penser que la première étape consiste en une attaque nucléophile du CDP sur le carbone électrophile du nitrile pour former un composé de type bétaine. Puis, la migration du groupement diméthylamino sur un atome de phosphore et le départ d'une molécule de benzonitrile conduit à **34** (Figure 21).

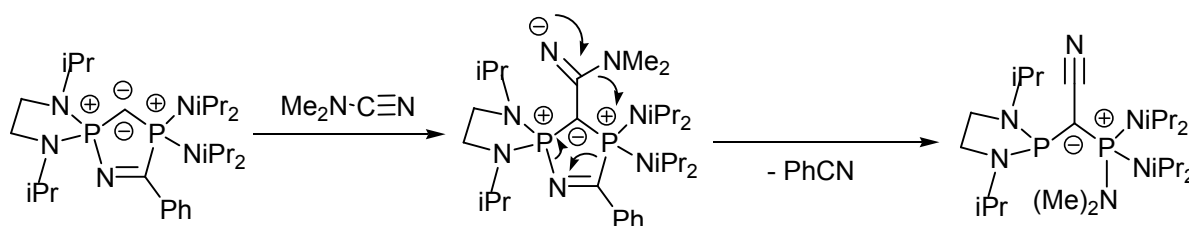


Figure 21 : Mécanisme

Il nous est très difficile de conclure sans aucune ambiguïté sur le mécanisme de réaction des carbodiphosphoranes en présence de nitrile (nécessité de chauffer, compétition avec les réactions de décomposition...). Nous avons alors souhaité changer d'approche. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la réactivité des CDPs vis à vis du benzaldéhyde.

IV- Réactivité des carbodiphosphoranes en présence de benzaldéhyde :

Nous avons vu dans le chapitre d'introduction bibliographique que la réaction de l'hexaphénylcarbodiphosphorane avec différents dérivés carbonylés (aldéhydes, cétones, ...) a été décrite et conduit généralement à la formation d'oxaphosphétanes cycliques à 4 chaînons stables qui évoluent par chauffage, et en présence d'un équivalent supplémentaire de carbonyles, vers un allène tétra-substitué¹². Globalement, nous avons là une double réaction de Wittig (Figure 22).

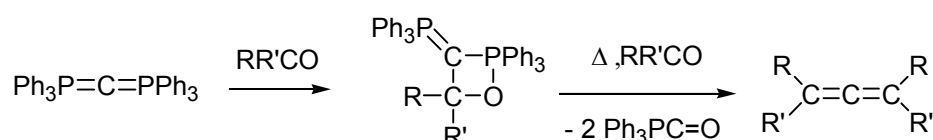


Figure 22 : Réactivité de l'hexafluoroacétone avec l'hexaphénylcarbodiphosphorane

Dans notre cas, la réaction de **13b** avec le benzaldéhyde a été menée à température ambiante dans le THF. La réaction est immédiate et conduit à la formation de deux produits dans une proportion 97/3. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, nous observons pour le composé majoritaire **35** un système AB centré sur 29.0 et 76.1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 108$ Hz). Le composé minoritaire **36** résonne sous la forme d'un système AB centré sur 34.7 et 61.4 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 23.5$ Hz). Une analyse en RMN ^{31}P couplé proton, nous donne des informations supplémentaires sur la structure de **35**. Nous observons un singulet centré sur 76.1 ppm et caractéristique d'un P^{III} , ainsi qu'un multiplet centré sur 29.0 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 47.1$ Hz) et caractéristique d'un P^{V} avec une liaison $\text{P}=\text{O}$. En RMN ^1H , nous observons un signal à 7.71 ppm (dd, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$ et 47.1 Hz, 1H) correspondant à un proton éthylénique. Enfin, en RMN ^{13}C nous observons notamment un signal correspondant à un CH centré sur 129.8 ppm (dd, $J = 1.65$ et 2.47 Hz) et un signal correspondant à un C quaternaire centré sur 143.3 ppm (dd, $J = 67.65$ et 125.77 Hz). Ces différentes informations spectroscopiques nous permettent d'écrire le schéma réactionnel suivant (Figure 23) :

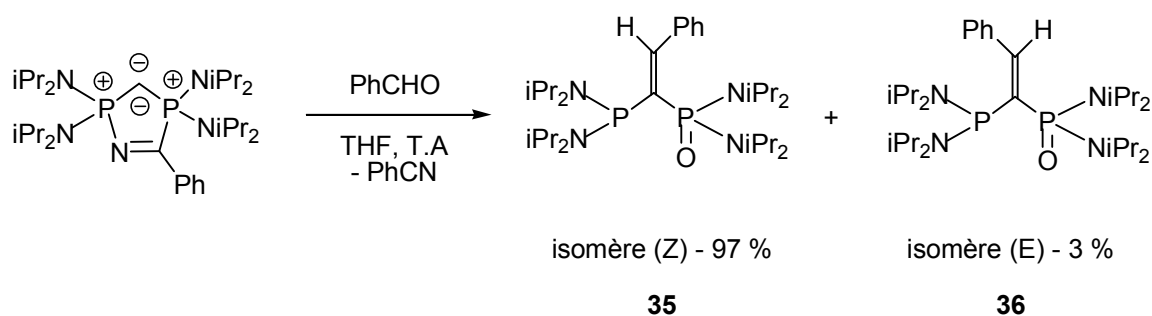


Figure 23 : Réaction du carbodiphosphorane symétrique **13b** avec le benzaldéhyde

Afin de confirmer la configuration de l'isomère majoritaire, la cristallisation du composé **35** a été effectuée à chaud dans l'éther. Des monocristaux ont été obtenus et une analyse par diffraction des rayons X nous a permis de mettre en évidence la stéréosélectivité de cette réaction : l'isomère (Z) est l'isomère majoritaire (Figure 24).

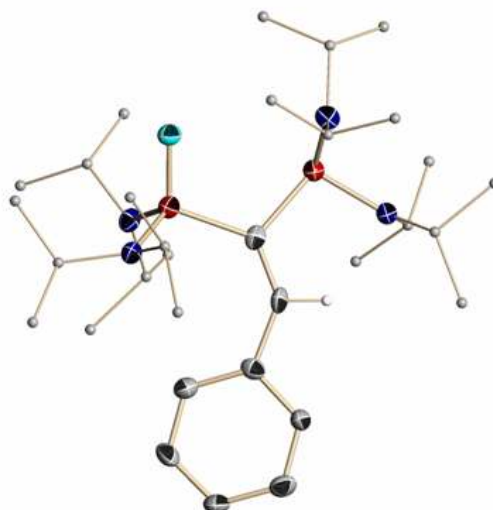


Figure 24 : Structure moléculaire du composé **35**

Nous avons effectué, dans les mêmes conditions opératoires, la réaction de **13c** avec le benzaldéhyde. La réaction est là encore immédiate et quantitative. Par contre, nous observons la formation de deux composés **37** et **38** en proportion 40/60 ; cette variation de ratio pouvant s'expliquer par la diminution de l'encombrement stérique des substituants portés par un des deux atomes de phosphore. En RMN ^{31}P , **37** résonne sous la forme d'un système AB centré sur 24.0 et 64.8 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 100.4$ Hz) et **38** résonne sous la forme d'un système AB centré sur 32.8 et 54.5 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 26.0$ Hz).

Ces données spectroscopiques sont très proches de celles obtenus précédemment. Les deux phosphores étant différents, nous pourrions nous attendre à la formation de 4 isomères. Dans notre cas, nous avons juste deux isomères de configuration dont le majoritaire (60 %) est de configuration (E) et le minoritaire (40 %) est de configuration (Z). Avec ces informations, nous proposons le schéma réactionnel suivant (Figure 25) :

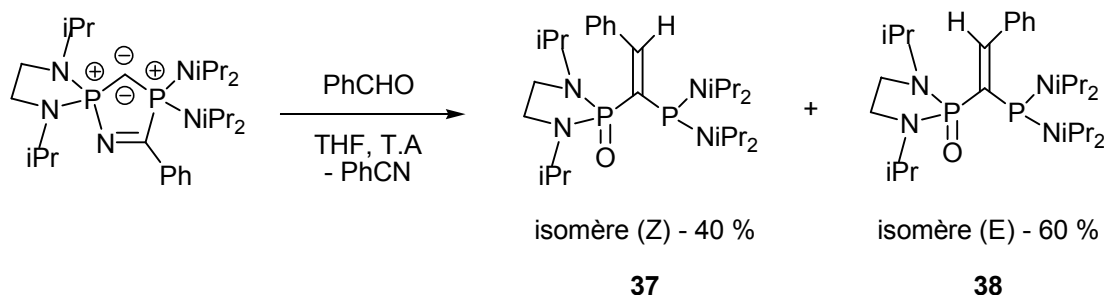


Figure 25 : Réaction du carbodiphosphorane disymétrique **13c** avec le benzaldéhyde

De plus, il est important de remarquer que la thermolyse du diphosphinodiazométhane **26** en présence de benzaldéhyde (3 equ) à 60 °C dans le toluène pendant 2 heures conduit à la formation de quatre composés dans des proportions 60/20/15/5 ! Parmi ce mélange, nous pouvons surtout noter la présence des composés **37** et **38** avec un ratio comparable à ce qui a été observé précédemment (Figure 26).

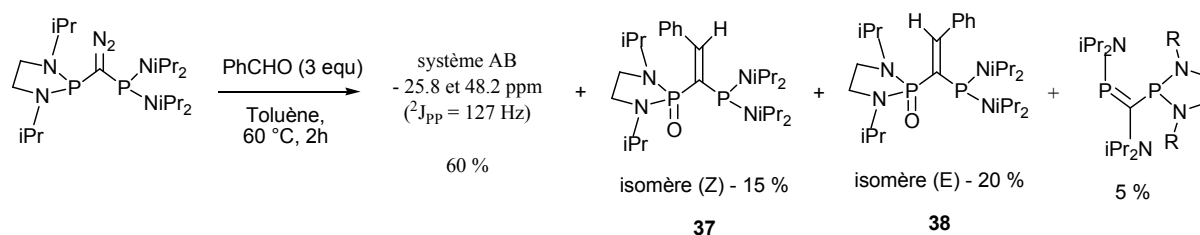


Figure 26 : Thermolyse du diphosphinodiazométhane en présence de benzaldéhyde

Ce type de réactivité est en fait comparable avec ce qui avait été observé lors de travaux antérieurs au laboratoire sur la réaction d'un diphosphinocarbène cyclique avec le benzaldéhyde. Il avait été montré que cette réaction conduisait sélectivement à la synthèse d'un diphosphafulvène¹³ (Figure 27).

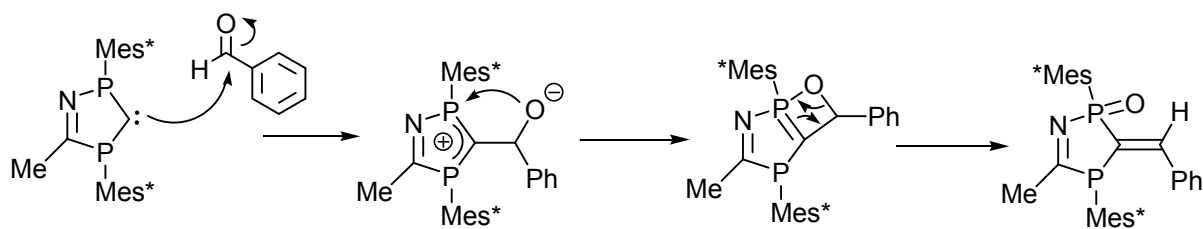


Figure 27 : Réactivité des diphosphinocarbènes avec le benzaldéhyde

Ces différentes observations démontrent d'une part que nos CDPs cycliques réagissent comme des diphosphinocarbènes plutôt que comme des ylures (réaction de Wittig) ou comme des CDPs acycliques (synthèse d'allènes) vis-à-vis du benzaldéhyde. D'autre part, la réaction avec les CDPs cycliques est propre contrairement à la réaction avec les diphosphinodiazométhanes pour lesquels nous obtenons plusieurs produits. Nous voyons ainsi tout l'intérêt d'utiliser par la suite les carbodiphosphoranes cycliques comme des carbénoïdes de diphosphinocarbènes.

V- Conclusion et perspectives :

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la transformation du CDP cyclique **13c** en 1,2λ⁵-azphosphète par thermolyse. Nous avons montré à la fois d'un façon théorique et expérimentale que cette transformation procédait selon une séquence rétro [3+2]/pseudo [2+2] dans laquelle un diphosphinocarbène **27** rentrait en jeu. La proximité des énergies entre **13c** et **27** et la présence d'une faible quantité de **13c** lorsque **27** est mis en présence de benzonitrile confirment l'interconversion entre ces deux types d'espèces carbonées divalentes (dianioniques et carbéniques) que sont les carbodiphosphoranes et les diphosphinocarbènes.

De plus, différentes études de thermolyse nous ont permis de montrer à la fois toute la richesse et la diversité mais aussi la complexité de ces réactions en présence de carbodiphosphoranes. Enfin, les propriétés nucléophiles des carbodiphosphoranes ont pu être mis en valeur par réaction avec le benzaldéhyde. Les résultats obtenus montrent que nos CDPs cycliques réagissent comme des diphosphinocarbènes plutôt que comme des ylures ou des CDPs acycliques.

En terme de perspectives, nous proposons d'exploiter l'interconversion carbodiphosphorane-diphosphinocarbène pour généraliser l'accès à des diphosphinocarbènes acycliques encombrés et stables, espèces n'ayant pas pu être isolées jusqu'à présent (Figure 28).

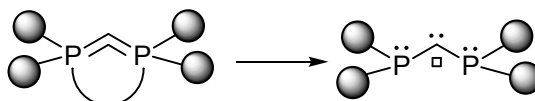
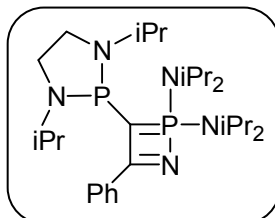


Figure 28

VI- Partie expérimentale :

1,2λ⁵ azaphosphete 22 :



Une solution de carbodiphosphoane **13c** (0.05 g, 0.1 mmol) dans du benzène (1 ml) est chauffée à 80 °C pendant 60 h. Après évaporation des volatiles sous vide, le résidu est lavé à trois reprises avec du pentane. Le solide marron résultant est dissous dans un minimum de toluène et est placé à – 30 °C pour une nuit. L'azaphosphète **X** est finalement obtenu sous la forme de cristaux blancs (1.46g, rendement : 76 %).

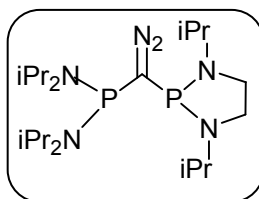
T_{fusion} : 71-73 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 81 MHz): δ = 57.1 et 76.3 ($^2J_{\text{PP}}$ = 11.2 Hz).

^1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 300 MHz): δ = 0.94 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 6 H; CH_3), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 6 H; CH_3), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12 H; CH_3), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 12 H; CH_3), 2.79 (m, 2 H; CH_2), 2.92 (m, 2 H; CH_2), 3.31 (sept-d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 9.0 Hz, 2 H; NCH), 3.95 (sept-d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 15 Hz, 4 H; NCH), 7.15 (m, 1 H; CH_{arom}), 7.26 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2 H; CH_{arom}), 8.82 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 2 H; CH_{arom}).

^{13}C RMN (C_6D_6 , 25 °C, 75 MHz): δ = 22.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.4 Hz; CH_3), 22.7 (s; CH_3), 23.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.2 Hz; CH_3), 23.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz; CH_3), 43.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.5 Hz; NCH), 48.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.7 Hz; NCH₂), 50.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 29.8 Hz; NCH), 95.9 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 40.0 et 31.0 Hz; PCP), 127.6 (s; CH_{arom}), 130.0 (dd, J_{PC} = 3.3 et < 1 Hz; CH_{arom}), 131.7 (dd, J_{PC} = 3.3 et < 1 Hz; CH_{arom}), 137.8 (dd, J_{CP} = 3.0 et 49.8 Hz; C_{ipso}), 190.6 (dd, J_{CP} = 24.8 et 33.2 Hz; C=N).

Diphosphino-diazométhane **26** :



A une solution de bis(diisopropylamino)phosphinodiazomethane (1.46 g, 5.36 mmol) dans l'éther (15 ml) est ajouté goutte à goutte à -80 °C une solution de LDA (5.36 mmol) dans l'éther (10 ml). Après 10 minutes d'agitation à cette température, une solution de chloro-(diamino)phosphine (1.12 g, 5.36 mmol) dans l'éther (10 ml) est ajoutée. Le milieu réactionnel est remonté à température ambiante et après une heure d'agitation, une filtration est effectuée afin d'éliminer les sels de lithium. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le dérivé diazoïque **26** est finalement obtenu sous la forme d'une huile rouge (2.02 g, rendement : 85 %).

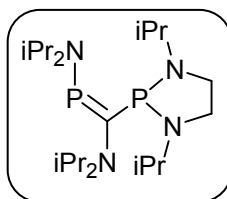
IR (THF): 2007 cm⁻¹ .

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 121 MHz): δ = 53.2 et 106.2 (²J_{PP} = 189 Hz).

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 300 MHz): δ = 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12 H, NCH(CH₃)), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, NCH(CH₃)), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H; NCH(CH₃)), 1.32 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H; NCH(CH₃)), 2.78-2.85 (m, 2 H; CH₂), 3.17-3.24 (m, 2 H; CH₂), 3.41 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4 H, NCH), 3.46 (sept-d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ³J_{HP} = 11.4 Hz, 4 H; NCH).

¹³C NMR (C₆D₆, 25 °C, 75 MHz): δ = 22.3 (dd, J_{CP} = 8.6 et < 1 Hz, CH₃), 22.6 (dd, J_{CP} = 8.6 et 2.7 Hz, CH₃), 23.9 (d, J_{CP} = 6.6 Hz; CH₃), 24.6 (dd, J_{CP} = 7.8 et 2.64 Hz, CH₃), 46.4 (d, J_{CP} = 7.9 Hz, NCH₂), 47.7 (d, ²J_{CP} = 12.2 Hz, NCH), 48.6 (d, ²J_{CP} = 21.0 Hz, NCH), le signal correspondant au PCP n'a pas pu être observé.

Phospha-alcène 25 :

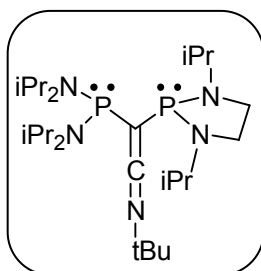


Une solution de diphosphino-diazomethane **26** (0.10 g, 0.22mmol) dans le toluene (1 ml) est chauffée à 80 °C pendant 1 h. Un fort dégagement de N₂ est observé, et la réaction est suivie en ³¹P RMN. Après évaporation du solvant sous vide, et sans autre traitement, le phospha-alcène **25** est obtenu sous la forme d'une huile orange (86 mg, rendement : 94 %).

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 121 MHz): δ = 105.4 et 206.4 (²J_{PP} = 264 Hz).

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 300 MHz): δ = 1.19 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 24 H; CH₃), 1.33 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 12 H, CH₃), 2.75-2.85 (m, 2 H; CH₂), 3.15-3.25 (m, 2 H; CH₂), 3.47 (sept-d, J_{HH} = 6.6 Hz, J_{HP} = 11.7 Hz, 2 H; NCH), 3.96 (sept-d, J_{HH} = 6.6 Hz, J_{HP} = 11.4 Hz, 2 H; NCH)

¹³C RMN (C₆D₆, 25 °C, 75 MHz): δ = 21.5 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz, CH₃), 21.9 (d, ³J_{CP} = 10.5 Hz, CH₃), 24.1 (dd, ⁴J_{CP} < 1 Hz, CH₃), 24.1 (d, ³J_{CP} = 7.6 Hz, CH₃), 45.3 (dd, J_{CP} = 3.2 et 6.77 Hz, NCH₂), 46.7 (d, J_{CP} = 5.1 Hz, NCH), 50.0 (m, NCH), 168.1 (d, J_{CP} = 65.6 et 82.6 Hz, PCP).

Cétène-imine 28 :

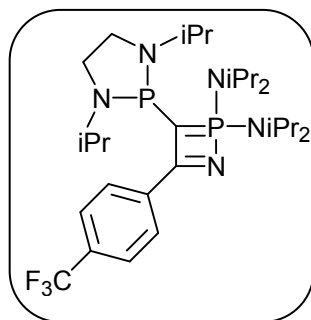
(Méthode A) A une solution du carbodiphosphorane **13c** (0.05 g, 0.1 mmol) dans le THF (1ml) est ajouté goutte à goutte une solution de tert-butylisonitrile (13 μ l, 0.1 mmol) dans le THF(1ml). Le mélange est chauffé à 80 °C et l'évolution de la réaction est suivie en RMN ^{31}P . Après 16h à cette température, la réaction est terminée et le composé **22** et la cétène-imine **28** sont observées dans une proportion 95/5. Les composés **22** et **28** ne sont pas isolés.

(Méthode B) A une solution de diphosphino-diazométhane **26** (0.1 g, 0.224 mmol) dans le toluène (0.5 ml) est ajoutée une solution de tert-butylisonitrile (0.1 g, 0.674 mmol) dans le toluène (0.5 ml). Le mélange est chauffé à 50 °C. Après 16h de réaction à cette température, la réaction est complète. Les volatiles sont alors éliminés sous vide et le composé **28** est obtenu de façon quasi quantitative sous la forme d'une huile orange (0.10 g, rendement : 98 %).

^{31}P { ^1H } RMN (C_6D_6 , 25 °C, 121 MHz): δ = 52.8 et 106.1 ($^2J_{\text{PP}}$ = 249 Hz).

^1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 300 MHz): δ = 1.20 (d, J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H; CH_3), 1.29(d, J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H; CH_3), 1.30 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H; CH_3), 1.31 (s, 9 H; tBu), 1.34(d, J_{HH} = 6.6 Hz, 12 H; CH_3), 2.86 (m, 2 H; CH_2), 3.22 (m, 2 H; CH_2), 3.34 (sept-d, J_{HH} = 6.6 Hz, J_{HP} = 9 Hz, 2 H; CH), 3.52 (sept-d, J_{HH} = 6.6 Hz, J_{HP} = 11.7 Hz, 4 H; CH).

^{13}C RMN (C_6D_6 , 25 °C, 75 MHz): δ = 22.5 (d, J_{CP} = 11 Hz; CH_3), 23.0 (dd, J_{CP} = 2.8Hz et 8.8 Hz; CH_3), 23.8 (d, J_{CP} = 6.5 Hz; CH_3), 24.8 (dd, J_{CP} = 2.2 Hz et 7.6 Hz; CH_3), 30.5 (s; tBu), 47.5 (s; CH), 47.6 (s; CH_2), 47.7 (s; CH), 50.1 (dd, J_{CP} = 1.5 Hz et 22.2 Hz; CH), 56.8 (t, J_{CP} = 1.9 Hz; CH_3C), 60.4 (dd, J_{CP} = 42.9 Hz et 70.1 Hz; PCP), 171.4 (s; tBuNC)

1,2λ⁵ azaphosphete 32 :

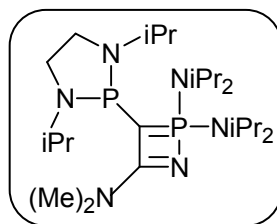
(Méthode A) Une solution de carbodiphosphorane **13c** (50 mg, 0.1 mmol) dans du THF (1 ml) est chauffée à 70 °C pendant 16 h en présence de p-trifluoro-tolunitrile (17 mg, 0.1 mmol). Après évaporation des volatiles sous vide, le résidu est lavé à trois reprises avec du pentane. L'azaphosphète **32** est finalement obtenu sous la forme d'un solide marron (49.5 mg, rendement : 80 %).

(Méthode B) A une solution de diphosphino-diazométhane **26** (100 mg, 0.22 mmol) dans le toluène (0.5 ml) est ajoutée une solution de p-trifluoro-tolunitrile (111 mg, 0.66 mmol) dans le toluène (0.5 ml). Le mélange est chauffé à 50 °C. Après 16h de réaction à cette température, la réaction est complète. Deux composés sont obtenus. Le composé **32** est le produit majoritaire (70 %) et le sous-produit est le phosphaalène **25** (30 %). Le mélange obtenu a été analysé sans tentative de traitement et de séparation des deux composés.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 81 MHz): δ = 56.9 et 76.0 (²J_{PP} = 10.9 Hz).

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 300 MHz):

¹³C RMN (C₆D₆, 25 °C, 75 MHz): δ = 21.9 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz; CH₃), 22.7 (d; ³J_{CP} = 12.2 Hz, CH₃), 23.3 (d, ³J_{CP} = 2.4 Hz; CH₃), 24.1 (d, ³J_{CP} = 7.5 Hz; CH₃), 47.9 (d, ²J_{CP} = 5.6 Hz; NCH), 48.6 (d, ²J_{CP} = 5.7 Hz; CH₂), 50.7 (d, ²J_{CP} = 29.4 Hz; NCH), 97.7 (dd, ¹J_{CP} = 30.1 et 54.0 Hz; P=C), 124.5 (q, ¹J_{CF} = 271 Hz, CF₃), 124.2 (dd, J = 3.45 et 7.05 Hz, CH_{arom}), 130.1 (dd, J_{PC} = 12.1 et 1.1 Hz; CH_{arom}), 131.1 (q, J_{PC} = 32.1 Hz; C_{arom} ipso), 140.8 (d, J_{CP} = 56.1 Hz; C_{arom} ipso), 188.2 (dd, J_{CP} = 24.9 et 33.1 Hz; C=N).

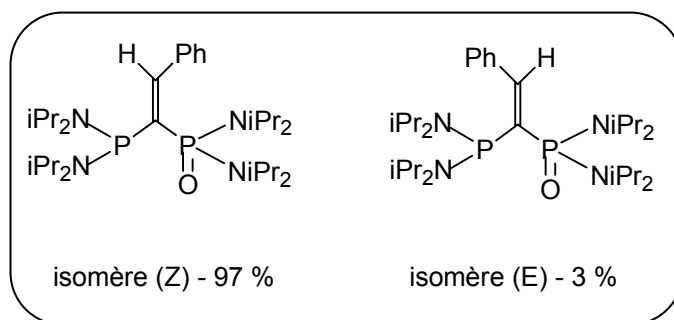
1,2λ⁵ azaphosphate 33 :


A une solution de diphosphino-diazométhane **26** (0.1 g, 0.224 mmol) dans le toluène (0.5 ml) est ajoutée une solution de diméthylcyanamide (16 mg, 0.224 mmol) dans le toluène (0.5 ml). Le mélange est chauffé à 50 °C. Après 16h de réaction à cette température, la réaction est complète. Un mélange de trois composés est obtenu. Le produit majoritaire (60 %) est le composé **33**. Le phospho-alcène **25** est aussi observé (25 %). Le mélange n'est pas traité et a été utilisé tel quel pour les analyses.

³¹P RMN (C₆D₆, 25 °C, 81 MHz): δ = 40.2 (q, J_{PH} = 17 Hz, P^{IV}) et 49.5 (s, P^{III})

¹³C RMN (C₆D₆, 25 °C, 75 MHz): δ = 20.0 (d, ³J_{CP} = 5.0 Hz; CH₃), 22.4 (d; ³J_{CP} = 2.0 Hz, CH₃), 23.0 (d, ³J_{CP} = 1.9 Hz; CH₃), 24.1 (d, ³J_{CP} = 7.5 Hz; CH₃), 36.4 (d, ²J_{CP} = 10.5 Hz; CH₂), 41.1 (s, NCH₃), 42.5 (d, ²J_{CP} = 7.9 Hz; NCH), 45.5 (d, ²J_{CP} = 5.1 Hz; NCH), 97.4 (dd, ¹J_{CP} = 10.6 et 20.9 Hz; P=C), 195.6 (dd, J_{CP} = 7.5 et 54.7 Hz; C=N).

Composés 35-36 : Isomère Z (97 %) + Isomère E (3 %)



Le cation hétérocyclique **12b** (0.6 g, 0.824 mmol) et KHMDS (0.16 g, 0.824 mmol) sont pesés en boîte à gants dans le même schlenk. On ajoute ensuite à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ du THF (5 ml). On place alors le milieu sous agitation et on laisse remonter à température ambiante jusqu'à ce que la solution devienne totalement limpide. On ajoute alors du benzaldéhyde (67 μl , 0.824 mmol) et on reste sous agitation pendant dix minutes. La solution initialement rouge sang devient jaune moutarde. Le solvant est ensuite évaporé. Le résidu est repris dans du pentane (5 ml). La solution pentanique est évaporée et les composés **35** et **36** sont alors précipités et lavés avec des petits volumes d'éther froid. Le composé **35** peut être recristallisé dans une solution d'éther à chaud de façon quasi quantitative. (300 mg, rendement : 88 %).

Isomère Z :

T_{fusion} : $124 - 125\text{ }^{\circ}\text{C}$

^{31}P RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 121 MHz) : $\delta = 76.1$ et 29.0 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 109\text{ Hz}$)

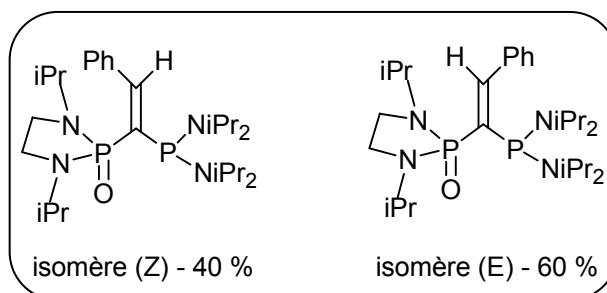
^1H RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 MHz) : $\delta = 1.14$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 12 H, CH_3) ; 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 12 H, CH_3) ; 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 12 H, CH_3) ; 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 12 H, CH_3) ; 3.54 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ et 4.5 Hz , 4 H, CH) ; 3.88 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ et 1.2 Hz , 4 H, CH) ; 6.90 (m, 1 H, CH_{arom}) ; 7.03 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, 2 H, CH_{arom}) ; 7.57 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, 2 H, CH_{arom}) ; 7.71 (dd, $J_{\text{HH}} = 47.1$ et 5.4 Hz , 1 H, $\text{CH}_{\text{ethylenique}}$)

^{13}C (C_6D_6 , 25 °C, 75 MHz) : δ = 24.2 (d, J = 6.6 Hz, CH₃) ; 24.5 (d, J = 3.3 Hz, CH₃) ; 24.8 (d, J = 2.7 Hz, CH₃) ; 24.9 (d, J = 2.9 Hz, CH₃) ; 25.0 (d, J = 4.5 Hz, CH₃) ; 46.9 (d, J = 5.7 Hz, CH) ; 48.0 (d, J = 13.8 Hz, CH) ; 126.9 (s, CH aro) ; 127.8 (s, CH aro) ; 129.8 (dd, J = 2.47 et 1.65 Hz, PhCH=CR₂) ; 138.9 (d, J = 7.57 Hz, Caro ipso) ; 143.2 (dd, J = 67.65 et 125.77 Hz, R₂PC(R₂)POR₂) ; 145.6 (d, J = 9.45 Hz, CH aro)

Isomère E :

^{31}P (C_6D_6 , 25 °C, 121 MHz) : 61.4 et 34.6 ppm ($^2J_{\text{PP}}$ = 22.4 Hz)

Composés 37-38 : Isomère Z (40 %) et isomère E (60 %)



Le cation hétérocyclique **12c** (0.2 g, 0.29 mmol) et KHMDS (0.06 g, 0.29 mmol) sont pesés en boîte à gants dans le même schlenk. On ajoute ensuite à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ du THF (2 ml). On place alors le milieu sous agitation et on laisse remonter à température ambiante jusqu'à ce que la solution devienne totalement limpide. On ajoute alors du benzaldéhyde (25 μl , 0.29 mmol) et on reste sous agitation pendant dix minutes. La solution initialement rouge sang devient orange. Le solvant est ensuite évaporé. Le résidu est repris dans du pentane (5 ml). La solution pentanique est évaporée et les composés **37** et **38** sont obtenus sous la forme d'une huile orange dans une proportion 60/40. (84 mg, rendement global : 72 %)

Isomère Z :

^{31}P RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 121 MHz) : $\delta = 64.8$ et 24.0 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 100$ Hz)

^{13}C RMN (C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 MHz) : $\delta = 24.1$ (d, $J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, CH_3) ; 24.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, CH_3) ; 24.3 (d, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, CH_3) ; 24.4 (d, $J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, CH_3) ; 37.9 (d, $J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, CH_2) ; 47.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, CH) ; 48.5 (d, $J_{\text{CP}} = 15.3$ Hz, CH) ; 126.5 (s, CH_{arom}) ; 126.9 (s, CH_{arom}) ; 128.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 2.02$ et 3.37 Hz, PhCH=C) ; 140.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9.22$ Hz, Caro ipso) ; 147.48 (dd, $J_{\text{CP}} = 49.57$ et 100.95 Hz, PCP=O) ; 148.39 (dd, $J_{\text{CP}} = 6.75$ et 38.92 Hz, CH_{arom})

Isomère E :

^{31}P RMN (C_6D_6 , 25 °C, 121 MHz) : $\delta = 54.5$ et 32.8 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 26$ Hz)

^{13}C (C_6D_6 , 25 °C, 75 MHz) : $\delta = 20.2$ (d, $J_{\text{CP}} = 4.87$ Hz, CH_3) ; 20.5 (d, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, CH_3) ; 20.6 (d, $J_{\text{CP}} = 2.77$ Hz, CH_3) ; 20.8 (d, $J_{\text{CP}} = 1.72$ Hz, CH_3) ; 37.2 (d, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, CH_2) ; 42.9 (d, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, CH) ; 44.1 (d, $J_{\text{CP}} = 6$ Hz, CH) ; 125.3 (s, CH_{arom}) ; 127.9 (s, CH_{arom}) ; 128.9 (s, CH_{arom}) ; 129.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 1.57$ et 12.22 Hz, $\text{Ph}\underline{\text{CH}}=\text{C}$) ; 138.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 7.5$ et 21.85 Hz, $\text{C}_{\text{arom ipso}}$) ; 143.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 54$ et 128.25 Hz, $\text{P}\underline{\text{C}}\text{P}=\text{O}$) ; 145.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11.55$ Hz, CH_{arom})

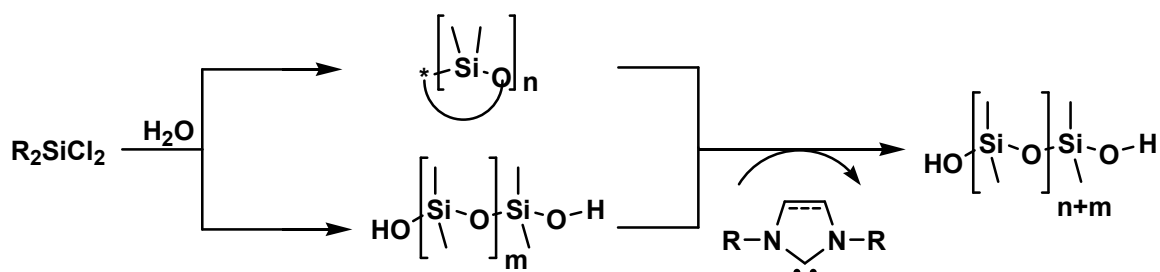
VII- Références bibliographiques :

- [1] G. Boche, J.C.W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 697-756 et références citées
- [2] H.L. Davies, R.E.J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2861-2903 et références citées
- [3] I. Marek, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 9463-9475 et références citées
- [4] H.E. Simmons, R.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5323
- [5] W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 237-260 et références citées
- [6] (a) H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 557-558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 555-556; (b) G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3567-3579.
- [7] (a) G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1358-1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995** 34, 1246-1248; (b) V. Piquet, A. Baceiredo, H. Gornitzka, F. Dahan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1757-1764.
- [8] T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 1367-1373
- [9] R. Reed, G. Bertrand, *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* (Eds: L. D. Quin, J. G. Verkade), VCH, New York, **1994**, pp. 189-200.
- [10] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7868-7869.
- [11] revue sur les diphosphinocarbènes (a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1799-1801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1767-1769; (b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-92.
- [12] K. W. Ratts, D. B. Partos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6112
- [13] David Martin – Thèse de l'Université Paul Sabatier – Septembre **2004**

Conclusion générale

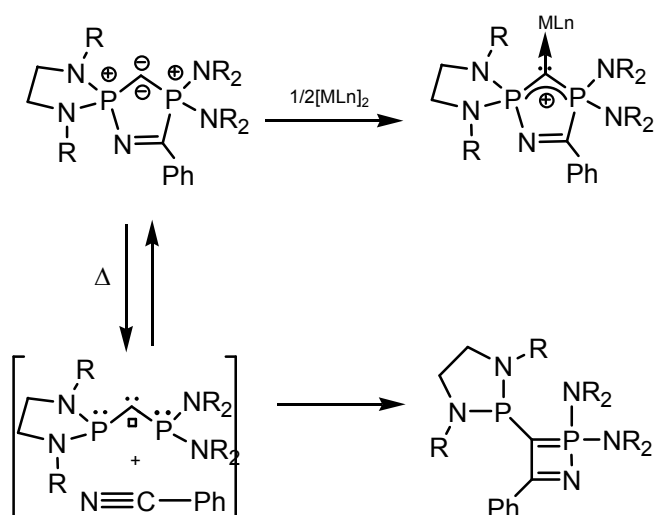
Jusqu'à aujourd'hui, toutes les réactions catalytiques reportées avec les carbènes N-Hétérocycliques correspondaient à des transformations de composés carbonylés. Ce travail de thèse nous a permis de dépasser cette restriction en mettant en évidence l'activité de ces composés organiques nucléophiles pour la polymérisation inorganique des polysiloxanes. Tout d'abord, en polymérisation par ouverture de chaînes, nous avons pu montrer qu'en présence d'un amorceur et d'une quantité catalytique de NHC, un contrôle des longueurs de chaînes était possible. De plus, ce système catalytique est toujours actif en fin de manipulation et des synthèses de copolymères par blocs sont désormais envisageables. Enfin, en réaction de polycondensation, l'utilisation des NHCs est tout aussi intéressante avec des taux de conversion de plus de 90 % et des applications en synthèse de polysiloxanes à partir d'oligomères non réactifs.

Pour cette partie, les points à approfondir et les perspectives sont nombreux. Néanmoins, nous pouvons insister sur l'intérêt que pourraient représenter les carbènes comme catalyseurs organiques non polluants et performants pour la synthèse de silicones à partir de mélanges complexes de monomères cycliques et de disilanol ; mélanges obtenus industriellement en amont par réaction d'hydrolyse des chlorosilanes et nécessitant jusqu'à présent une étape finale de séparation des différents composés pour la mise en œuvre des réactions de polymérisation.



Avec la seconde thématique développée dans ce mémoire, nous avons pu montrer que les carbodiphosphanes, espèces connues depuis les années 60 mais très peu étudiées jusqu'à présent, présentaient un fort potentiel comme composés riches en électrons. Tout d'abord, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des composés cycliques encombrés et stables thermiquement. Puis, nous avons mis en évidence leurs propriétés de ligands σ -donneurs en synthétisant des complexes métalliques de Rh, Pd et Cu.

Ensuite, des réactions de thermolyse nous ont permis de mettre en évidence le réarrangement d'un CDP en 1,2λ⁵-azaphosphète via une interconversion entre les carbodiphosphoranes et les diphosphinocarbènes. Enfin, différentes études sur la réactivité de ces composés ont clairement démontré que les carbodiphosphoranes synthétisés pouvaient être considérés comme des carbénoïdes de diphosphinocarbènes.



Il reste maintenant à développer de nouveaux carbodiphosphoranes cycliques encombrés pour envisager non seulement des applications en chimie organométallique et en catalyse homogène mais aussi en synthèse avec notamment une voie d'accès potentielle à des diphosphinocarbènes acycliques stables.

Annexes :

Données cristallographiques

Composé 12b

Empirical formula : C₃₃ H₆₂ F₃ N₅ O₃ P₂ S

Formula weight : 727.88

Temperature : 133(2) K

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)

Unit cell dimensions :

a = 9.7852(6) Å α = 90°.

b = 17.8165(11) Å β = 112.9000(10)°.

c = 12.1710(8) Å γ = 90°.

Volume : 1954.6(2) Å³

Z : 2

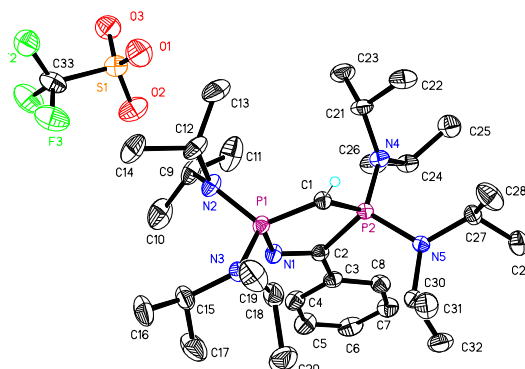
Density (calculated) : 1.237 Mg/m³

Reflections collected : 11492

Independent reflections : 7308 [R(int) = 0.0208]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0359, wR2 = 0.0810

R indices (all data) : R1 = 0.0436, wR2 = 0.0849

Largest diff. peak and hole : 0.266 and -0.225 e.Å⁻³

Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(2) : 1.645(2)	N(3)-C(15) : 1.493(3)	C(9)-C(11) : 1.512(4)	C(27)-C(29) : 1.517(4)
P(1)-N(3) : 1.649(19)	N(4)-C(24) : 1.498(3)	C(9)-C(10) : 1.520(4)	C(27)-C(28) : 1.529(3)
P(1)-C(1) : 1.696(2)	N(4)-C(21) : 1.504(3)	C(12)-C(13) : 1.516(4)	C(30)-C(32) : 1.525(4)
P(1)-N(1) : 1.697(2)	N(5)-C(30) : 1.492(3)	C(12)-C(14) : 1.524(4)	C(30)-C(31) : 1.526(3)
P(2)-N(4) : 1.657(2)	N(5)-C(27) : 1.495(3)	C(15)-C(16) : 1.530(3)	S(1)-O(1) : 1.428(2)
P(2)-N(5) : 1.665(2)	C(2)-C(3) : 1.483(3)	C(15)-C(17) : 1.531(4)	S(1)-O(2) : 1.435(2)
P(2)-C(1) : 1.696(2)	C(3)-C(8) : 1.395(3)	C(18)-C(20) : 1.524(4)	S(1)-O(3) : 1.435(2)
P(2)-C(2) : 1.891(2)	C(3)-C(4) : 1.397(3)	C(18)-C(19) : 1.527(4)	S(1)-C(33) : 1.830(3)
N(1)-C(2) : 1.278(3)	C(4)-C(5) : 1.389(3)	C(21)-C(23) : 1.518(3)	C(33)-F(1) : 1.332(3)
N(2)-C(12) : 1.489(3)	C(5)-C(6) : 1.377(4)	C(21)-C(22) : 1.524(4)	C(33)-F(3) : 1.336(3)
N(2)-C(9) : 1.491(3)	C(6)-C(7) : 1.385(4)	C(24)-C(25) : 1.529(3)	C(33)-F(2) : 1.340(3)
N(3)-C(18) : 1.487(3)	C(7)-C(8) : 1.383(3)	C(24)-C(26) : 1.535(3)	

Angles (°)

N(2)-P(1)-N(3) : 106.11(10)	C(18)-N(3)-C(15) : 121.78(19)	C(5)-C(4)-C(3) : 120.2(2)
N(2)-P(1)-C(1) : 121.16(11)	C(18)-N(3)-P(1) : 120.96(15)	C(6)-C(5)-C(4) : 120.2(2)
N(3)-P(1)-C(1) : 112.33(10)	C(15)-N(3)-P(1) : 116.42(16)	C(5)-C(6)-C(7) : 120.2(2)
N(2)-P(1)-N(1) : 104.47(9)	C(24)-N(4)-C(21) : 122.30(18)	C(8)-C(7)-C(6) : 120.1(2)
N(3)-P(1)-N(1) : 109.05(10)	C(24)-N(4)-P(2) : 120.54(15)	C(7)-C(8)-C(3) : 120.4(2)
C(1)-P(1)-N(1) : 102.96(10)	C(21)-N(4)-P(2) : 117.16(15)	N(2)-C(9)-C(11) : 114.3(2)
N(4)-P(2)-N(5) : 108.00(9)	C(30)-N(5)-C(27) : 122.15(18)	N(2)-C(9)-C(10) : 112.0(2)
N(4)-P(2)-C(1) : 114.07(10)	C(30)-N(5)-P(2) : 113.27(14)	C(11)-C(9)-C(10) : 111.9(2)
N(5)-P(2)-C(1) : 117.86(9)	C(27)-N(5)-P(2) : 119.90(15)	N(2)-C(12)-C(13) : 112.7(2)
N(4)-P(2)-C(2) : 111.08(10)	P(1)-C(1)-P(2) : 110.49(12)	N(2)-C(12)-C(14) : 111.3(2)
N(5)-P(2)-C(2) : 108.97(10)	N(1)-C(2)-C(3) : 119.1(2)	C(13)-C(12)-C(14) : 111.7(2)
C(1)-P(2)-C(2) : 96.26(10)	N(1)-C(2)-P(2) : 113.77(16)	N(3)-C(15)-C(16) : 113.6(2)
C(2)-N(1)-P(1) : 115.42(16)	C(3)-C(2)-P(2) : 127.08(17)	N(3)-C(15)-C(17) : 113.2(2)
C(12)-N(2)-C(9) : 115.74(19)	C(8)-C(3)-C(4) : 118.9(2)	C(16)-C(15)-C(17) : 111.0(2)
C(12)-N(2)-P(1) : 113.50(15)	C(8)-C(3)-C(2) : 123.3(2)	N(3)-C(18)-C(20) : 114.6(2)
C(9)-N(2)-P(1) : 128.48(16)	C(4)-C(3)-C(2) : 117.8(2)	N(3)-C(18)-C(19) : 112.7(2)

Annexes : Données Cristallographiques

C(20)-C(18)-C(19) : 111.4(2)
N(4)-C(21)-C(23) : 114.4(2)
N(4)-C(21)-C(22) : 112.8(2)
C(23)-C(21)-C(22) : 111.4(2)
N(4)-C(24)-C(25) : 114.5(2)
N(4)-C(24)-C(26) : 113.1(2)
C(25)-C(24)-C(26) : 110.6(2)
N(5)-C(27)-C(29) : 113.3(2)
N(5)-C(27)-C(28) : 114.61(19)

C(29)-C(27)-C(28) : 111.0(2)
N(5)-C(30)-C(32) : 114.81(19)
N(5)-C(30)-C(31) : 114.2(2)
C(32)-C(30)-C(31) : 110.5(2)
O(1)-S(1)-O(2) : 115.10(14)
O(1)-S(1)-O(3) : 115.67(14)
O(2)-S(1)-O(3) : 115.16(13)
O(1)-S(1)-C(33) : 102.64(13)
O(2)-S(1)-C(33) : 102.58(14)

O(3)-S(1)-C(33) : 102.87(13)
F(1)-C(33)-F(3) : 107.2(2)
F(1)-C(33)-F(2) : 106.9(3)
F(3)-C(33)-F(2) : 107.1(2)
F(1)-C(33)-S(1) : 112.29(18)
F(3)-C(33)-S(1) : 111.5(2)
F(2)-C(33)-S(1) : 111.62(18)

Composé 12c

Empirical formula : C₂₉ H₅₂ F₃ N₅ O₃ P₂ S

Formula weight : 669.76

Temperature : 133(2) K

Crystal system : Orthorhombic

Space group : Pna2(1)

Unit cell dimensions

a = 23.7700(15) Å α = 90°.

b = 14.9447(10) Å β = 90°.

c = 9.7923(6) Å γ = 90°.

Volume : 3478.6(4) Å³

Z : 4

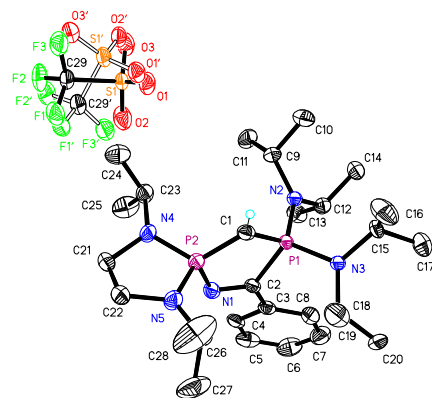
Density (calculated) : 1.279 Mg/m³

Reflections collected : 19811

Independent reflections : 5841 [R(int) = 0.0336]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0487, wR2 = 0.1191

R indices (all data) : R1 = 0.0598, wR2 = 0.1258

Largest diff. peak and hole : 0.757 and -0.259 e.Å⁻³

Longueurs de liaison (Å)

C(1)-P(2) : 1.677(4)	C(5)-C(6) : 1.402(7)	C(18)-C(19) : 1.514(6)	S(1)-O(1) : 1.436(4)
C(1)-P(1) : 1.694(4)	C(6)-C(7) : 1.371(7)	C(18)-C(20) : 1.533(6)	S(1)-C(29) : 1.817(4)
P(1)-N(2) : 1.651(3)	C(7)-C(8) : 1.390(6)	C(21)-N(4) : 1.467(5)	C(29)-F(1) : 1.322(5)
P(1)-N(3) : 1.658(3)	N(2)-C(12) : 1.494(4)	C(21)-C(22) : 1.537(5)	C(29)-F(2) : 1.332(5)
P(1)-C(2) : 1.892(4)	N(2)-C(9) : 1.498(4)	C(22)-N(5) : 1.470(5)	C(29)-F(3) : 1.336(5)
P(2)-N(5) : 1.629(3)	C(9)-C(11) : 1.526(5)	N(4)-C(23) : 1.479(4)	S(1')-O(2') : 1.412(14)
P(2)-N(4) : 1.634(3)	C(9)-C(10) : 1.526(6)	C(23)-C(24) : 1.514(5)	S(1')-O(3') : 1.420(14)
P(2)-N(1) : 1.709(3)	C(12)-C(13) : 1.528(6)	C(23)-C(25) : 1.519(6)	S(1')-O(1') : 1.436(13)
C(2)-N(1) : 1.294(5)	C(12)-C(14) : 1.533(6)	N(5)-C(26) : 1.470(4)	S(1')-C(29') : 1.797(16)
C(2)-C(3) : 1.469(5)	N(3)-C(15) : 1.494(5)	C(26)-C(28) : 1.480(6)	C(29')-F(3') : 1.313(14)
C(3)-C(8) : 1.398(5)	N(3)-C(18) : 1.498(4)	C(26)-C(27) : 1.505(7)	C(29')-F(1') : 1.327(14)
C(3)-C(4) : 1.411(5)	C(15)-C(17) : 1.512(6)	S(1)-O(3) : 1.422(4)	C(29')-F(2') : 1.332(14)
C(4)-C(5) : 1.369(6)	C(15)-C(16) : 1.521(6)	S(1)-O(2) : 1.430(4)	

Angles (°)

P(2)-C(1)-P(1) : 112.2(2)	C(2)-N(1)-P(2) : 116.0(3)	N(2)-C(12)-C(14) : 114.6(3)
N(2)-P(1)-N(3) : 107.74(16)	C(8)-C(3)-C(4) : 118.8(3)	C(13)-C(12)-C(14) : 109.5(3)
N(2)-P(1)-C(1) : 114.00(15)	C(8)-C(3)-C(2) : 122.5(4)	C(15)-N(3)-C(18) : 122.0(3)
N(3)-P(1)-C(1) : 118.09(16)	C(4)-C(3)-C(2) : 118.7(3)	C(15)-N(3)-P(1) : 117.9(2)
N(2)-P(1)-C(2) : 109.56(15)	C(5)-C(4)-C(3) : 120.4(4)	C(18)-N(3)-P(1) : 115.1(2)
N(3)-P(1)-C(2) : 110.76(15)	C(4)-C(5)-C(6) : 119.9(4)	N(3)-C(15)-C(17) : 113.6(3)
C(1)-P(1)-C(2) : 96.05(18)	C(7)-C(6)-C(5) : 120.5(4)	N(3)-C(15)-C(16) : 115.4(3)
N(5)-P(2)-N(4) : 94.85(16)	C(6)-C(7)-C(8) : 120.1(4)	C(17)-C(15)-C(16) : 110.3(4)
N(5)-P(2)-C(1) : 120.68(18)	C(7)-C(8)-C(3) : 120.3(4)	N(3)-C(18)-C(19) : 115.0(3)
N(4)-P(2)-C(1) : 120.31(17)	C(12)-N(2)-C(9) : 121.9(3)	N(3)-C(18)-C(20) : 112.8(3)
N(5)-P(2)-N(1) : 107.85(16)	C(12)-N(2)-P(1) : 118.3(2)	C(19)-C(18)-C(20) : 110.2(4)
N(4)-P(2)-N(1) : 110.88(16)	C(9)-N(2)-P(1) : 119.7(2)	N(4)-C(21)-C(22) : 104.9(3)
C(1)-P(2)-N(1) : 102.05(17)	N(2)-C(9)-C(11) : 113.2(3)	N(5)-C(22)-C(21) : 105.4(3)
N(1)-C(2)-C(3) : 120.4(3)	N(2)-C(9)-C(10) : 113.5(3)	C(21)-N(4)-C(23) : 120.8(3)
N(1)-C(2)-P(1) : 113.1(3)	C(11)-C(9)-C(10) : 111.9(3)	C(21)-N(4)-P(2) : 111.4(2)
C(3)-C(2)-P(1) : 126.2(3)	N(2)-C(12)-C(13) : 113.9(3)	C(23)-N(4)-P(2) : 124.3(3)

Annexes : Données Cristallographiques

N(4)-C(23)-C(24) : 110.3(3)	O(2)-S(1)-O(1) : 115.3(2)	O(2')-S(1')-O(1') : 115.1(17)
N(4)-C(23)-C(25) : 112.2(3)	O(3)-S(1)-C(29) : 103.9(2)	O(3')-S(1')-O(1') : 112.0(15)
C(24)-C(23)-C(25) : 111.9(3)	O(2)-S(1)-C(29) : 103.3(2)	O(2')-S(1')-C(29') : 107.4(17)
C(26)-N(5)-C(22) : 122.4(3)	O(1)-S(1)-C(29) : 103.3(2)	O(3')-S(1')-C(29') : 104.7(13)
C(26)-N(5)-P(2) : 123.6(3)	F(1)-C(29)-F(2) : 105.5(4)	O(1')-S(1')-C(29') : 103.8(13)
C(22)-N(5)-P(2) : 113.9(2)	F(1)-C(29)-F(3) : 107.0(4)	F(3')-C(29')-F(1') : 105.9(16)
N(5)-C(26)-C(28) : 112.0(3)	F(2)-C(29)-F(3) : 105.8(4)	F(3')-C(29')-F(2') : 113.9(17)
N(5)-C(26)-C(27) : 111.5(4)	F(1)-C(29)-S(1) : 113.8(3)	F(1')-C(29')-F(2') : 106.8(17)
C(28)-C(26)-C(27) : 112.7(5)	F(2)-C(29)-S(1) : 112.8(3)	F(3')-C(29')-S(1') : 111.4(14)
O(3)-S(1)-O(2) : 113.7(3)	F(3)-C(29)-S(1) : 111.4(3)	F(1')-C(29')-S(1') : 110.3(14)
O(3)-S(1)-O(1) : 115.2(3)	O(2')-S(1')-O(3') : 112.7(16)	F(2')-C(29')-S(1') : 108.4(14)

Composé 15

Empirical formula : C₃₆ H₇₁ N₅ P₂

Formula weight : 635.92

Temperature : 173(2) K

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)/c

Unit cell dimensions :

a = 13.9550(10) Å α = 90°.

b = 18.0134(13) Å β = 107.5580(10)°.

c = 16.4192(12) Å γ = 90°.

Volume : 3935.1(5) Å³

Z : 4

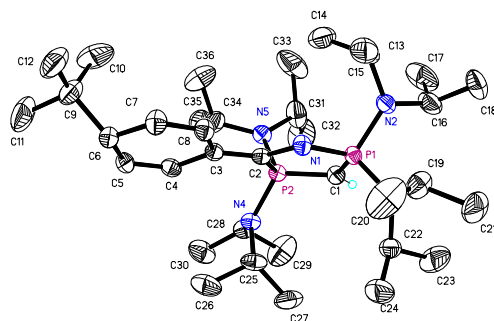
Density (calculated) : 1.073 Mg/m³

Reflections collected : 19640

Independent reflections : 6648 [R(int) = 0.0368]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0484, wR2 = 0.1237

R indices (all data) : R1 = 0.0636, wR2 = 0.1352

Largest diff. peak and hole : 0.413 and -0.277 e.Å⁻³

Longueurs des liaisons (Å)

P(1)-N(1) : 1.6127(17)	N(3)-C(22) : 1.479(3)	C(7)-C(8) : 1.333(3)	C(25)-C(27) : 1.528(3)
P(1)-N(2) : 1.6657(18)	N(4)-C(28) : 1.485(3)	C(9)-C(10) : 1.526(4)	C(25)-C(26) : 1.531(4)
P(1)-N(3) : 1.6796(17)	N(4)-C(25) : 1.495(3)	C(9)-C(11) : 1.531(4)	C(28)-C(30) : 1.505(3)
P(1)-C(1) : 1.705(2)	N(5)-C(31) : 1.478(3)	C(9)-C(12) : 1.532(4)	C(28)-C(29) : 1.540(3)
P(2)-N(5) : 1.6791(17)	N(5)-C(34) : 1.489(3)	C(13)-C(15) : 1.514(4)	C(31)-C(32) : 1.499(5)
P(2)-N(4) : 1.6861(17)	C(2)-C(3) : 1.376(3)	C(13)-C(14) : 1.521(4)	C(31)-C(33) : 1.534(4)
P(2)-C(1) : 1.695(2)	C(3)-C(4) : 1.448(3)	C(16)-C(17) : 1.519(4)	C(34)-C(36) : 1.514(4)
P(2)-C(2) : 1.860(2)	C(3)-C(8) : 1.453(3)	C(16)-C(18) : 1.528(4)	C(34)-C(35) : 1.531(4)
N(1)-C(2) : 1.370(3)	C(4)-C(5) : 1.338(3)	C(19)-C(21) : 1.525(4)	
N(2)-C(16) : 1.479(3)	C(5)-C(6) : 1.503(3)	C(19)-C(20) : 1.528(4)	
N(2)-C(13) : 1.489(3)	C(6)-C(7) : 1.503(3)	C(22)-C(24) : 1.514(3)	
N(3)-C(19) : 1.479(3)	C(6)-C(9) : 1.565(3)	C(22)-C(23) : 1.527(4)	

Angles (°)

N(1)-P(1)-N(2) : 107.13(9)	C(16)-N(2)-P(1) : 117.14(15)	C(3)-C(2)-P(2) : 126.49(15)
N(1)-P(1)-N(3) : 115.88(9)	C(13)-N(2)-P(1) : 125.06(14)	C(2)-C(3)-C(4) : 126.26(19)
N(2)-P(1)-N(3) : 102.00(9)	C(19)-N(3)-C(22) : 120.94(18)	C(2)-C(3)-C(8) : 119.66(18)
N(1)-P(1)-C(1) : 104.94(10)	C(19)-N(3)-P(1) : 118.12(14)	C(4)-C(3)-C(8) : 114.04(17)
N(2)-P(1)-C(1) : 118.00(10)	C(22)-N(3)-P(1) : 118.73(14)	C(5)-C(4)-C(3) : 123.5(2)
N(3)-P(1)-C(1) : 109.39(9)	C(28)-N(4)-C(25) : 121.48(16)	C(4)-C(5)-C(6) : 124.33(19)
N(5)-P(2)-N(4) : 105.53(9)	C(28)-N(4)-P(2) : 119.63(14)	C(7)-C(6)-C(5) : 109.93(17)
N(5)-P(2)-C(1) : 112.41(9)	C(25)-N(4)-P(2) : 114.11(14)	C(7)-C(6)-C(9) : 114.08(19)
N(4)-P(2)-C(1) : 117.65(9)	C(31)-N(5)-C(34) : 121.21(18)	C(5)-C(6)-C(9) : 112.46(19)
N(5)-P(2)-C(2) : 113.73(9)	C(31)-N(5)-P(2) : 118.86(15)	C(8)-C(7)-C(6) : 124.4(2)
N(4)-P(2)-C(2) : 109.95(8)	C(34)-N(5)-P(2) : 119.91(14)	C(7)-C(8)-C(3) : 123.6(2)
C(1)-P(2)-C(2) : 97.77(10)	P(2)-C(1)-P(1) : 109.33(12)	C(10)-C(9)-C(11) : 109.7(3)
C(2)-N(1)-P(1) : 115.77(14)	N(1)-C(2)-C(3) : 121.86(18)	C(10)-C(9)-C(12) : 110.0(2)
C(16)-N(2)-C(13) : 116.36(17)	N(1)-C(2)-P(2) : 111.56(13)	C(11)-C(9)-C(12) : 108.4(2)

Annexes : Données Cristallographiques

C(10)-C(9)-C(6) : 109.9(2)	C(21)-C(19)-C(20) : 111.8(2)	N(5)-C(31)-C(33) : 114.2(2)
C(11)-C(9)-C(6) : 108.8(2)	N(3)-C(22)-C(24) : 116.7(2)	C(32)-C(31)-C(33) : 110.3(3)
C(12)-C(9)-C(6) : 110.0(2)	N(3)-C(22)-C(23) : 111.6(2)	N(5)-C(34)-C(36) : 113.9(2)
N(2)-C(13)-C(15) : 112.0(2)	C(24)-C(22)-C(23) : 111.0(2)	N(5)-C(34)-C(35) : 114.9(2)
N(2)-C(13)-C(14) : 114.3(2)	N(4)-C(25)-C(27) : 115.4(2)	C(36)-C(34)-C(35) : 110.6(2)
C(15)-C(13)-C(14) : 111.7(2)	N(4)-C(25)-C(26) : 114.5(2)	
N(2)-C(16)-C(17) : 112.8(2)	C(27)-C(25)-C(26) : 109.3(2)	
N(2)-C(16)-C(18) : 112.6(2)	N(4)-C(28)-C(30) : 113.9(2)	
C(17)-C(16)-C(18) : 111.4(2)	N(4)-C(28)-C(29) : 114.6(2)	
N(3)-C(19)-C(21) : 113.8(2)	C(30)-C(28)-C(29) : 110.9(2)	
N(3)-C(19)-C(20) : 113.7(2)	N(5)-C(31)-C(32) : 115.2(2)	

Composé 13bEmpirical formula : C₃₂ H₆₁ N₅ P₂

Formula weight : 577.80

Temperature : 173(2) K

Crystal system : Triclinic

Space group : P-1

Unit cell dimensions :

a = 9.8610(6) Å α = 90.7200(10)°.

b = 12.0550(7) Å β = 91.1610(10)°.

c = 16.0149(10) Å γ = 112.1180(10)°.

Volume : 1762.88(18) Å³

Z : 2

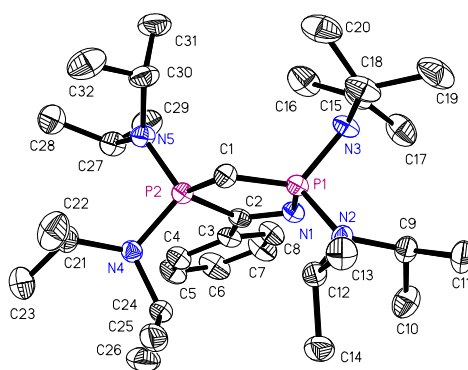
Density (calculated) : 1.089 Mg/m³

Reflections collected : 10430

Independent reflections : 7127 [R(int) = 0.0194]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0432, wR2 = 0.1050

R indices (all data) : R1 = 0.0652, wR2 = 0.1168

Largest diff. peak and hole : 0.471 and -0.271 e.Å⁻³**Longueurs des liaisons (Å)**

C(1)-P(2) : 1.6515(18)	N(2)-C(9) : 1.482(2)	C(5)-C(6) : 1.383(3)	C(21)-C(23) : 1.511(3)
C(1)-P(1) : 1.6567(19)	N(3)-C(15) : 1.478(2)	C(6)-C(7) : 1.381(3)	C(21)-C(22) : 1.549(3)
P(1)-N(2) : 1.6747(16)	N(3)-C(18) : 1.482(2)	C(7)-C(8) : 1.386(3)	C(24)-C(25) : 1.527(3)
P(1)-N(3) : 1.6777(15)	N(4)-C(21) : 1.486(2)	C(9)-C(11) : 1.530(3)	C(24)-C(26) : 1.528(3)
P(1)-N(1) : 1.7505(16)	N(4)-C(24) : 1.493(2)	C(9)-C(10) : 1.531(3)	C(27)-C(28) : 1.530(3)
P(1)-P(2) : 2.6151(7)	N(5)-C(27) : 1.483(2)	C(12)-C(14) : 1.525(3)	C(27)-C(29) : 1.533(3)
P(2)-N(5) : 1.6925(16)	N(5)-C(30) : 1.490(3)	C(12)-C(13) : 1.535(3)	C(30)-C(32) : 1.521(4)
P(2)-N(4) : 1.7068(15)	C(2)-C(3) : 1.494(2)	C(15)-C(16) : 1.517(3)	C(30)-C(31) : 1.534(3)
P(2)-C(2) : 1.9163(19)	C(3)-C(4) : 1.394(3)	C(15)-C(17) : 1.526(3)	
N(1)-C(2) : 1.287(2)	C(3)-C(8) : 1.395(3)	C(18)-C(20) : 1.518(3)	
N(2)-C(12) : 1.477(2)	C(4)-C(5) : 1.386(3)	C(18)-C(19) : 1.527(3)	

Angles (°)

P(2)-C(1)-P(1) : 104.47(10)	N(5)-P(2)-C(2) : 110.16(8)	C(24)-N(4)-P(2) : 112.51(12)
C(1)-P(1)-N(2) : 113.66(9)	N(4)-P(2)-C(2) : 104.02(8)	C(27)-N(5)-C(30) : 121.42(16)
C(1)-P(1)-N(3) : 121.79(9)	C(1)-P(2)-P(1) : 37.84(7)	C(27)-N(5)-P(2) : 121.27(13)
N(2)-P(1)-N(3) : 101.86(8)	N(5)-P(2)-P(1) : 124.66(6)	C(30)-N(5)-P(2) : 117.23(13)
C(1)-P(1)-N(1) : 110.41(8)	N(4)-P(2)-P(1) : 131.02(6)	N(1)-C(2)-C(3) : 118.81(16)
N(2)-P(1)-N(1) : 106.51(8)	C(2)-P(2)-P(1) : 64.94(6)	N(1)-C(2)-P(2) : 112.18(13)
N(3)-P(1)-N(1) : 100.96(8)	C(2)-N(1)-P(1) : 110.03(13)	C(3)-C(2)-P(2) : 128.90(14)
C(1)-P(1)-P(2) : 37.70(6)	C(12)-N(2)-C(9) : 122.53(15)	C(4)-C(3)-C(8) : 118.40(18)
N(2)-P(1)-P(2) : 128.62(6)	C(12)-N(2)-P(1) : 119.34(12)	C(4)-C(3)-C(2) : 122.71(17)
N(3)-P(1)-P(2) : 129.18(6)	C(9)-N(2)-P(1) : 117.93(12)	C(8)-C(3)-C(2) : 118.88(17)
N(1)-P(1)-P(2) : 72.78(5)	C(15)-N(3)-C(18) : 115.34(15)	C(5)-C(4)-C(3) : 120.74(19)
C(1)-P(2)-N(5) : 114.95(9)	C(15)-N(3)-P(1) : 127.45(13)	C(6)-C(5)-C(4) : 120.1(2)
C(1)-P(2)-N(4) : 120.20(9)	C(18)-N(3)-P(1) : 114.26(13)	C(7)-C(6)-C(5) : 119.8(2)
N(5)-P(2)-N(4) : 104.18(8)	C(21)-N(4)-C(24) : 120.27(15)	C(6)-C(7)-C(8) : 120.3(2)
C(1)-P(2)-C(2) : 102.66(9)	C(21)-N(4)-P(2) : 117.93(13)	C(7)-C(8)-C(3) : 120.6(2)

Annexes : Données Cristallographiques

N(2)-C(9)-C(11) : 114.30(17)
N(2)-C(9)-C(10) : 113.75(17)
C(11)-C(9)-C(10) : 110.97(18)
N(2)-C(12)-C(14) : 114.23(17)
N(2)-C(12)-C(13) : 113.90(16)
C(14)-C(12)-C(13) : 110.68(17)
N(3)-C(15)-C(16) : 114.99(18)
N(3)-C(15)-C(17) : 112.40(18)
C(16)-C(15)-C(17) : 111.7(2)
N(3)-C(18)-C(20) : 113.03(19)
N(3)-C(18)-C(19) : 111.46(19)
C(20)-C(18)-C(19) : 112.01(19)

N(4)-C(21)-C(23) : 113.69(19)
N(4)-C(21)-C(22) : 115.41(18)
C(23)-C(21)-C(22) : 110.2(2)
N(4)-C(24)-C(25) : 115.22(17)
N(4)-C(24)-C(26) : 114.33(18)
C(25)-C(24)-C(26) : 109.10(18)
N(5)-C(27)-C(28) : 115.06(18)
N(5)-C(27)-C(29) : 113.53(17)
C(28)-C(27)-C(29) : 109.79(18)

N(5)-C(30)-C(32) : 112.86(19)
N(5)-C(30)-C(31) : 115.3(2)
C(32)-C(30)-C(31) : 110.3(2)

Composé 13d

Empirical formula : C₃₂ H₆₁ N₅ P₂

Formula weight : 577.80

Temperature : 173(2) K

Crystal system : Triclinic

Space group : P-1

Unit cell dimensions :

a = 9.8610(6) Å α = 90.7200(10)°.

b = 12.0550(7) Å β = 91.1610(10)°.

c = 16.0149(10) Å γ = 112.1180(10)°.

Volume : 1762.88(18) Å³

Z : 2

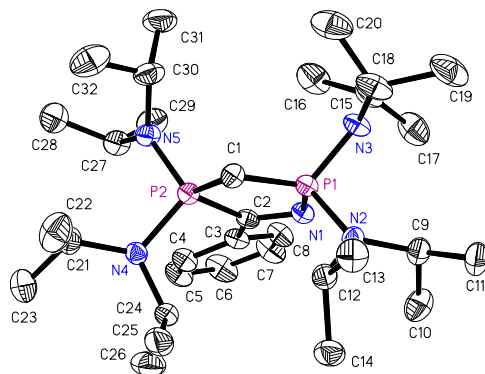
Density (calculated) : 1.089 Mg/m³

Reflections collected : 10430

Independent reflections : 7127 [R(int) = 0.0194]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0432, wR2 = 0.1050

R indices (all data) : R1 = 0.0652, wR2 = 0.1168

Largest diff. peak and hole : 0.471 and -0.271 e.Å⁻³

Longueurs des liaisons (Å)

C(1)-P(2) : 1.6515(18)	N(2)-C(9) : 1.482(2)	C(5)-C(6) : 1.383(3)	C(21)-C(23) : 1.511(3)
C(1)-P(1) : 1.6567(19)	N(3)-C(15) : 1.478(2)	C(6)-C(7) : 1.381(3)	C(21)-C(22) : 1.549(3)
P(1)-N(2) : 1.6747(16)	N(3)-C(18) : 1.482(2)	C(7)-C(8) : 1.386(3)	C(24)-C(25) : 1.527(3)
P(1)-N(3) : 1.6777(15)	N(4)-C(21) : 1.486(2)	C(9)-C(11) : 1.530(3)	C(24)-C(26) : 1.528(3)
P(1)-N(1) : 1.7505(16)	N(4)-C(24) : 1.493(2)	C(9)-C(10) : 1.531(3)	C(27)-C(28) : 1.530(3)
P(1)-P(2) : 2.6151(7)	N(5)-C(27) : 1.483(2)	C(12)-C(14) : 1.525(3)	C(27)-C(29) : 1.533(3)
P(2)-N(5) : 1.6925(16)	N(5)-C(30) : 1.490(3)	C(12)-C(13) : 1.535(3)	C(30)-C(32) : 1.521(4)
P(2)-N(4) : 1.7068(15)	C(2)-C(3) : 1.494(2)	C(15)-C(16) : 1.517(3)	C(30)-C(31) : 1.534(3)
P(2)-C(2) : 1.9163(19)	C(3)-C(4) : 1.394(3)	C(15)-C(17) : 1.526(3)	
N(1)-C(2) : 1.287(2)	C(3)-C(8) : 1.395(3)	C(18)-C(20) : 1.518(3)	
N(2)-C(12) : 1.477(2)	C(4)-C(5) : 1.386(3)	C(18)-C(19) : 1.527(3)	

Angles (°)

P(2)-C(1)-P(1) : 104.47(10)	N(4)-P(2)-C(2) : 104.02(8)	C(27)-N(5)-P(2) : 121.27(13)
C(1)-P(1)-N(2) : 113.66(9)	C(1)-P(2)-P(1) : 37.84(7)	C(30)-N(5)-P(2) : 117.23(13)
C(1)-P(1)-N(3) : 121.79(9)	N(5)-P(2)-P(1) : 124.66(6)	N(1)-C(2)-C(3) : 118.81(16)
N(2)-P(1)-N(3) : 101.86(8)	N(4)-P(2)-P(1) : 131.02(6)	N(1)-C(2)-P(2) : 112.18(13)
C(1)-P(1)-N(1) : 110.41(8)	C(2)-P(2)-P(1) : 64.94(6)	C(3)-C(2)-P(2) : 128.90(14)
N(2)-P(1)-N(1) : 106.51(8)	C(2)-N(1)-P(1) : 110.03(13)	C(4)-C(3)-C(8) : 118.40(18)
N(3)-P(1)-N(1) : 100.96(8)	C(12)-N(2)-C(9) : 122.53(15)	C(4)-C(3)-C(2) : 122.71(17)
C(1)-P(1)-P(2) : 37.70(6)	C(12)-N(2)-P(1) : 119.34(12)	C(8)-C(3)-C(2) : 118.88(17)
N(2)-P(1)-P(2) : 128.62(6)	C(9)-N(2)-P(1) : 117.93(12)	C(5)-C(4)-C(3) : 120.74(19)
N(3)-P(1)-P(2) : 129.18(6)	C(15)-N(3)-C(18) : 115.34(15)	C(6)-C(5)-C(4) : 120.1(2)
N(1)-P(1)-P(2) : 72.78(5)	C(15)-N(3)-P(1) : 127.45(13)	C(7)-C(6)-C(5) : 119.8(2)
C(1)-P(2)-N(5) : 114.95(9)	C(18)-N(3)-P(1) : 114.26(13)	C(6)-C(7)-C(8) : 120.3(2)
C(1)-P(2)-N(4) : 120.20(9)	C(21)-N(4)-C(24) : 120.27(15)	C(7)-C(8)-C(3) : 120.6(2)
N(5)-P(2)-N(4) : 104.18(8)	C(21)-N(4)-P(2) : 117.93(13)	N(2)-C(9)-C(11) : 114.30(17)
C(1)-P(2)-C(2) : 102.66(9)	C(24)-N(4)-P(2) : 112.51(12)	N(2)-C(9)-C(10) : 113.75(17)
N(5)-P(2)-C(2) : 110.16(8)	C(27)-N(5)-C(30) : 121.42(16)	C(11)-C(9)-C(10) : 110.97(18)

Annexes : Données Cristallographiques

N(2)-C(12)-C(14) : 114.23(17)	N(4)-C(21)-C(23) : 113.69(19)	N(5)-C(30)-C(32) : 112.86(19)
N(2)-C(12)-C(13) : 113.90(16)	N(4)-C(21)-C(22) : 115.41(18)	N(5)-C(30)-C(31) : 115.3(2)
C(14)-C(12)-C(13) : 110.68(17)	C(23)-C(21)-C(22) : 110.2(2)	C(32)-C(30)-C(31) : 110.3(2)
N(3)-C(15)-C(16) : 114.99(18)	N(4)-C(24)-C(25) : 115.22(17)	
N(3)-C(15)-C(17) : 112.40(18)	N(4)-C(24)-C(26) : 114.33(18)	
C(16)-C(15)-C(17) : 111.7(2)	C(25)-C(24)-C(26) : 109.10(18)	
N(3)-C(18)-C(20) : 113.03(19)	N(5)-C(27)-C(28) : 115.06(18)	
N(3)-C(18)-C(19) : 111.46(19)	N(5)-C(27)-C(29) : 113.53(17)	
C(20)-C(18)-C(19) : 112.01(19)	C(28)-C(27)-C(29) : 109.79(18)	

Composé 13c

Empirical formula : C₂₈ H₅₁ N₅ P₂

Formula weight : 519.68

Temperature : 193(2) K

Crystal system : Triclinic

Space group : P-1

Unit cell dimensions :

a = 9.3839(7) Å α = 96.9360(10)°.

b = 9.6882(7) Å β = 90.3600(10)°.

c = 18.4432(12) Å γ = 114.0520(10)°.

Volume : 1517.09(19) Å³

Z : 2

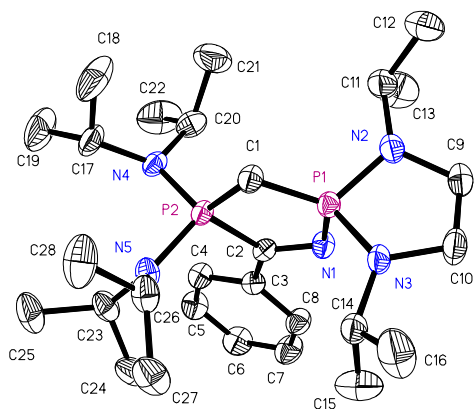
Density (calculated) : 1.138 Mg/m³

Reflections collected : 9003

Independent reflections : 6120 [R(int) = 0.0192]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0432, wR2 = 0.1074

R indices (all data) : R1 = 0.0617, wR2 = 0.1171

Largest diff. peak and hole : 0.426 and -0.251 e.Å⁻³

Longueurs des liaisons (Å)

C(1)-P(1) : 1.6444(19)	N(2)-C(9) : 1.455(3)	C(3)-C(4) : 1.396(3)	C(17)-C(19) : 1.523(3)
C(1)-P(2) : 1.6566(17)	N(2)-C(11) : 1.459(3)	C(4)-C(5) : 1.389(3)	C(17)-C(18) : 1.524(3)
P(1)-N(2) : 1.6539(16)	N(3)-C(10) : 1.452(2)	C(5)-C(6) : 1.378(3)	C(20)-C(21) : 1.527(3)
P(1)-N(3) : 1.6627(15)	N(3)-C(14) : 1.460(2)	C(6)-C(7) : 1.388(3)	C(20)-C(22) : 1.528(3)
P(1)-N(1) : 1.7589(15)	N(4)-C(17) : 1.487(3)	C(7)-C(8) : 1.380(3)	C(23)-C(24) : 1.526(3)
P(1)-P(2) : 2.6158(6)	N(4)-C(20) : 1.487(3)	C(9)-C(10) : 1.511(3)	C(23)-C(25) : 1.534(3)
P(2)-N(5) : 1.6835(15)	N(5)-C(23) : 1.486(2)	C(11)-C(13) : 1.522(3)	C(26)-C(28) : 1.527(3)
P(2)-N(4) : 1.7017(15)	N(5)-C(26) : 1.489(2)	C(11)-C(12) : 1.527(3)	C(26)-C(27) : 1.529(3)
P(2)-C(2) : 1.9167(18)	C(2)-C(3) : 1.486(2)	C(14)-C(16) : 1.516(3)	
N(1)-C(2) : 1.285(2)	C(3)-C(8) : 1.396(3)	C(14)-C(15) : 1.522(3)	

Angles (°)

P(1)-C(1)-P(2) : 104.82(10)	C(1)-P(2)-P(1) : 37.43(6)	N(1)-C(2)-C(3) : 119.56(16)
C(1)-P(1)-N(2) : 120.01(9)	N(5)-P(2)-P(1) : 122.37(6)	N(1)-C(2)-P(2) : 110.36(13)
C(1)-P(1)-N(3) : 123.22(9)	N(4)-P(2)-P(1) : 133.91(6)	C(3)-C(2)-P(2) : 129.93(13)
N(2)-P(1)-N(3) : 92.15(8)	C(2)-P(2)-P(1) : 66.00(5)	C(8)-C(3)-C(4) : 118.53(17)
C(1)-P(1)-N(1) : 109.16(8)	C(2)-N(1)-P(1) : 112.00(13)	C(8)-C(3)-C(2) : 118.85(16)
N(2)-P(1)-N(1) : 106.67(8)	C(9)-N(2)-C(11) : 120.66(16)	C(4)-C(3)-C(2) : 122.62(17)
N(3)-P(1)-N(1) : 103.18(8)	C(9)-N(2)-P(1) : 112.46(13)	C(5)-C(4)-C(3) : 120.28(18)
C(1)-P(1)-P(2) : 37.75(6)	C(11)-N(2)-P(1) : 123.53(14)	C(6)-C(5)-C(4) : 120.65(19)
N(2)-P(1)-P(2) : 137.49(6)	C(10)-N(3)-C(14) : 119.98(16)	C(5)-C(6)-C(7) : 119.38(19)
N(3)-P(1)-P(2) : 130.14(6)	C(10)-N(3)-P(1) : 113.39(12)	C(8)-C(7)-C(6) : 120.5(2)
N(1)-P(1)-P(2) : 71.64(5)	C(14)-N(3)-P(1) : 124.13(12)	C(7)-C(8)-C(3) : 120.68(19)
C(1)-P(2)-N(5) : 113.59(8)	C(17)-N(4)-C(20) : 121.07(16)	N(2)-C(9)-C(10) : 106.70(16)
C(1)-P(2)-N(4) : 119.86(8)	C(17)-N(4)-P(2) : 115.15(13)	N(3)-C(10)-C(9) : 107.90(16)
N(5)-P(2)-N(4) : 103.20(8)	C(20)-N(4)-P(2) : 114.69(12)	N(2)-C(11)-C(13) : 112.48(19)
C(1)-P(2)-C(2) : 103.22(8)	C(23)-N(5)-C(26) : 121.92(15)	N(2)-C(11)-C(12) : 110.56(18)
N(5)-P(2)-C(2) : 110.05(8)	C(23)-N(5)-P(2) : 120.53(12)	C(13)-C(11)-C(12) : 111.9(2)
N(4)-P(2)-C(2) : 106.66(8)	C(26)-N(5)-P(2) : 117.49(12)	N(3)-C(14)-C(16) : 110.85(17)

Annexes : Données Cristallographiques

N(3)-C(14)-C(15) : 113.24(18)
C(16)-C(14)-C(15) : 110.8(2)
N(4)-C(17)-C(19) : 113.98(19)
N(4)-C(17)-C(18) : 115.71(18)
C(19)-C(17)-C(18) : 110.1(2)
N(4)-C(20)-C(21) : 116.10(19)
N(4)-C(20)-C(22) : 113.75(19)
C(21)-C(20)-C(22) : 109.07(19)
N(5)-C(23)-C(24) : 114.08(17)
N(5)-C(23)-C(25) : 114.63(17)
C(24)-C(23)-C(25) : 110.05(18)
N(5)-C(26)-C(28) : 113.73(18)
N(5)-C(26)-C(27) : 113.57(17)
C(28)-C(26)-C(27) : 111.92(19)

Composé 17

Empirical formula : C₃₅ H₆₆ Cl N₅ O P₂ Pd

Formula weight : 776.72

Temperature : 133(2) K

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)/c

Unit cell dimensions :

a = 18.0026(17) Å $\alpha = 90^\circ$.b = 10.2618(9) Å $\beta = 111.460(2)^\circ$.c = 22.707(2) Å $\gamma = 90^\circ$.Volume : 3904.1(6) Å³

Z : 4

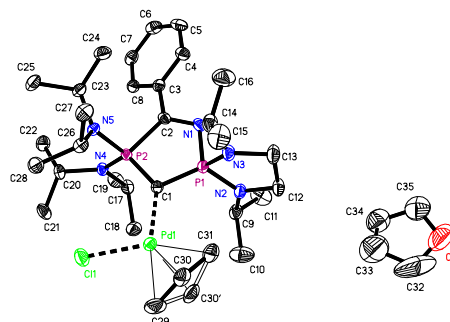
Density (calculated) : 1.321 Mg/m³

Reflections collected : 22283

Independent reflections : 7984 [R(int) = 0.0342]

Final R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0326, wR2 = 0.0763

R indices (all data) : R1 = 0.0464, wR2 = 0.0821

Largest diff. peak and hole : 0.649 and -0.901 e.Å⁻³

Longueurs des liaisons (Å)

Pd(1)-C(1) : 2.120(2)	N(1)-C(2) : 1.280(3)	C(6)-C(7) : 1.388(4)	C(26)-C(28) : 1.531(4)
Pd(1)-C(30) : 2.125(4)	N(2)-C(12) : 1.460(3)	C(7)-C(8) : 1.392(4)	C(29)-C(30') : 1.249(10)
Pd(1)-C(31) : 2.130(3)	N(2)-C(9) : 1.464(3)	C(9)-C(10) : 1.511(4)	C(29)-C(30) : 1.387(5)
Pd(1)-C(30') : 2.132(9)	N(3)-C(14) : 1.468(3)	C(9)-C(11) : 1.518(4)	C(30)-C(31) : 1.370(5)
Pd(1)-C(29) : 2.169(3)	N(3)-C(13) : 1.471(3)	C(12)-C(13) : 1.524(4)	C(31)-C(30') : 1.448(10)
Pd(1)-Cl(1) : 2.3681(7)	N(4)-C(17) : 1.491(3)	C(14)-C(16) : 1.522(4)	O(1)-C(35) : 1.371(6)
C(1)-P(1) : 1.673(2)	N(4)-C(20) : 1.492(3)	C(14)-C(15) : 1.524(4)	O(1)-C(32) : 1.443(9)
C(1)-P(2) : 1.694(2)	N(5)-C(23) : 1.485(3)	C(17)-C(19) : 1.526(3)	C(32)-C(33) : 1.504(9)
P(1)-N(2) : 1.636(2)	N(5)-C(26) : 1.492(3)	C(17)-C(18) : 1.536(4)	C(33)-C(34) : 1.473(7)
P(1)-N(3) : 1.650(2)	C(2)-C(3) : 1.484(3)	C(20)-C(21) : 1.531(4)	C(34)-C(35) : 1.447(7)
P(1)-N(1) : 1.730(2)	C(3)-C(8) : 1.400(3)	C(20)-C(22) : 1.535(4)	
P(2)-N(5) : 1.670(2)	C(3)-C(4) : 1.402(4)	C(23)-C(25) : 1.526(3)	
P(2)-N(4) : 1.680(2)	C(4)-C(5) : 1.385(4)	C(23)-C(24) : 1.537(4)	
P(2)-C(2) : 1.915(2)	C(5)-C(6) : 1.381(4)	C(26)-C(27) : 1.528(3)	

Angles (°)

C(1)-Pd(1)-C(30) : 134.63(13)	C(31)-Pd(1)-Cl(1) : 160.28(8)	N(5)-P(2)-N(4) : 107.23(10)
C(1)-Pd(1)-C(31) : 101.83(10)	C(30')-Pd(1)-Cl(1) : 121.6(3)	N(5)-P(2)-C(1) : 115.26(11)
C(30)-Pd(1)-C(31) : 37.57(13)	C(29)-Pd(1)-Cl(1) : 92.27(9)	N(4)-P(2)-C(1) : 119.85(11)
C(1)-Pd(1)-C(30') : 135.6(3)	P(1)-C(1)-P(2) : 106.66(13)	N(5)-P(2)-C(2) : 107.13(10)
C(30)-Pd(1)-C(30') : 32.1(3)	P(1)-C(1)-Pd(1) : 117.32(12)	N(4)-P(2)-C(2) : 106.13(10)
C(31)-Pd(1)-C(30') : 39.7(3)	P(2)-C(1)-Pd(1) : 135.85(13)	C(1)-P(2)-C(2) : 99.91(11)
C(1)-Pd(1)-C(29) : 169.23(11)	N(2)-P(1)-N(3) : 94.21(11)	C(2)-N(1)-P(1) : 113.37(17)
C(30)-Pd(1)-C(29) : 37.67(14)	N(2)-P(1)-C(1) : 120.68(12)	C(12)-N(2)-C(9) : 122.7(2)
C(31)-Pd(1)-C(29) : 68.02(12)	N(3)-P(1)-C(1) : 120.97(12)	C(12)-N(2)-P(1) : 114.41(17)
C(30')-Pd(1)-C(29) : 33.7(3)	N(2)-P(1)-N(1) : 105.88(11)	C(9)-N(2)-P(1) : 122.68(17)
C(1)-Pd(1)-Cl(1) : 97.82(7)	N(3)-P(1)-N(1) : 106.16(11)	C(14)-N(3)-C(13) : 121.5(2)
C(30)-Pd(1)-Cl(1) : 124.63(11)	C(1)-P(1)-N(1) : 107.24(11)	C(14)-N(3)-P(1) : 120.62(17)

Annexes : Données Cristallographiques

C(13)-N(3)-P(1) : 111.13(18)	N(2)-C(9)-C(11) : 112.4(2)	C(30')-C(29)-C(30) : 52.7(6)
C(17)-N(4)-C(20) : 122.12(19)	C(10)-C(9)-C(11) : 111.2(2)	C(30')-C(29)-Pd(1) : 71.5(5)
C(17)-N(4)-P(2) : 113.37(15)	N(2)-C(12)-C(13) : 106.5(2)	C(30)-C(29)-Pd(1) : 69.43(19)
C(20)-N(4)-P(2) : 122.89(16)	N(3)-C(13)-C(12) : 106.0(2)	C(31)-C(30)-C(29) : 121.5(3)
C(23)-N(5)-C(26) : 122.43(19)	N(3)-C(14)-C(16) : 113.1(2)	C(31)-C(30)-Pd(1) : 71.45(18)
C(23)-N(5)-P(2) : 118.08(16)	N(3)-C(14)-C(15) : 110.8(2)	C(29)-C(30)-Pd(1) : 72.9(2)
C(26)-N(5)-P(2) : 119.33(16)	C(16)-C(14)-C(15) : 111.6(3)	C(30)-C(31)-C(30') : 49.2(5)
N(1)-C(2)-C(3) : 117.6(2)	N(4)-C(17)-C(19) : 114.6(2)	C(30)-C(31)-Pd(1) : 70.99(19)
N(1)-C(2)-P(2) : 112.33(18)	N(4)-C(17)-C(18) : 113.6(2)	C(30')-C(31)-Pd(1) : 70.2(4)
C(3)-C(2)-P(2) : 130.02(18)	C(19)-C(17)-C(18) : 110.2(2)	C(35)-O(1)-C(32) : 107.5(4)
C(8)-C(3)-C(4) : 118.6(2)	N(4)-C(20)-C(21) : 115.0(2)	O(1)-C(32)-C(33) : 106.2(4)
C(8)-C(3)-C(2) : 122.7(2)	N(4)-C(20)-C(22) : 113.2(2)	C(34)-C(33)-C(32) : 102.6(5)
C(4)-C(3)-C(2) : 118.6(2)	C(21)-C(20)-C(22) : 109.8(2)	C(35)-C(34)-C(33) : 102.8(5)
C(5)-C(4)-C(3) : 120.5(3)	N(5)-C(23)-C(25) : 114.2(2)	O(1)-C(35)-C(34) : 109.8(4)
C(6)-C(5)-C(4) : 120.5(3)	N(5)-C(23)-C(24) : 113.5(2)	C(29)-C(30')-C(31) : 126.0(8)
C(5)-C(6)-C(7) : 119.8(2)	C(25)-C(23)-C(24) : 110.3(2)	C(29)-C(30')-Pd(1) : 74.8(5)
C(6)-C(7)-C(8) : 120.2(3)	N(5)-C(26)-C(27) : 113.8(2)	C(31)-C(30')-Pd(1) : 70.1(4)
C(7)-C(8)-C(3) : 120.4(2)	N(5)-C(26)-C(28) : 113.9(2)	
N(2)-C(9)-C(10) : 112.0(2)	C(27)-C(26)-C(28) : 109.8(2)	

Composé 18

Empirical formula : C₃₇ H₆₃ Cl₅ N₅ P₂ Rh

Formula weight : 920.02

Temperature : 133(2) K

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)/n

Unit cell dimensions :

a = 11.2373(6) Å α = 90°

b = 17.0364(9) Å β = 95.5360(10)°

c = 22.6864(12) Å γ = 90°

Volume : 4322.9(4) Å³

Z : 4

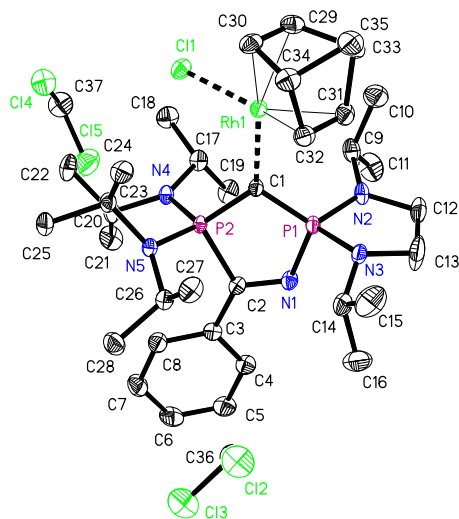
Density (calculated) : 1.414 Mg/m³

Reflections collected : 24979

Independent reflections : 8865 [R(int) = 0.0217]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0267, wR2 = 0.0652

R indices (all data) : R1 = 0.0322, wR2 = 0.0680

Largest diff. peak and hole : 0.756 and -0.371 e.Å⁻³

Longueurs de liaisons (Å)

Rh(1)-C(32) : 2.0987(19)	N(2)-C(12) : 1.453(3)	C(9)-C(11) : 1.523(3)	C(30)-C(34) : 1.536(3)
Rh(1)-C(31) : 2.1058(19)	N(2)-C(9) : 1.468(3)	C(9)-C(10) : 1.527(3)	C(31)-C(32) : 1.404(3)
Rh(1)-C(1) : 2.1147(18)	N(3)-C(13) : 1.453(3)	C(12)-C(13) : 1.478(3)	C(31)-C(33) : 1.540(3)
Rh(1)-C(30) : 2.1366(19)	N(3)-C(14) : 1.471(3)	C(14)-C(16) : 1.514(3)	C(32)-C(34) : 1.542(3)
Rh(1)-C(29) : 2.1443(19)	N(4)-C(20) : 1.491(2)	C(14)-C(15) : 1.528(3)	C(33)-C(35) : 1.544(3)
Rh(1)-Cl(1) : 2.3874(5)	N(4)-C(17) : 1.496(2)	C(17)-C(18) : 1.525(3)	C(34)-C(35) : 1.545(3)
P(1)-N(2) : 1.6434(16)	N(5)-C(26) : 1.492(2)	C(17)-C(19) : 1.533(3)	C(36)-Cl(3) : 1.756(3)
P(1)-N(3) : 1.6735(16)	N(5)-C(23) : 1.502(2)	C(20)-C(21) : 1.535(3)	C(36)-Cl(2) : 1.766(2)
P(1)-C(1) : 1.6756(18)	C(2)-C(3) : 1.485(3)	C(20)-C(22) : 1.545(3)	C(37)-Cl(5) : 1.759(3)
P(1)-N(1) : 1.7297(16)	C(3)-C(8) : 1.394(3)	C(23)-C(24) : 1.531(3)	C(37)-Cl(4) : 1.763(3)
P(2)-N(4) : 1.6742(15)	C(3)-C(4) : 1.403(3)	C(23)-C(25) : 1.535(3)	
P(2)-N(5) : 1.6815(15)	C(4)-C(5) : 1.384(3)	C(26)-C(27) : 1.531(3)	
P(2)-C(1) : 1.7015(18)	C(5)-C(6) : 1.387(3)	C(26)-C(28) : 1.533(3)	
P(2)-C(2) : 1.9004(19)	C(6)-C(7) : 1.386(3)	C(29)-C(30) : 1.396(3)	
N(1)-C(2) : 1.285(2)	C(7)-C(8) : 1.390(3)	C(29)-C(33) : 1.534(3)	

Angles (°)

C(32)-Rh(1)-C(31) : 39.01(8)	C(32)-Rh(1)-Cl(1) : 153.95(6)	C(1)-P(1)-N(1) : 106.87(8)
C(32)-Rh(1)-C(1) : 98.48(7)	C(31)-Rh(1)-Cl(1) : 157.63(6)	N(4)-P(2)-N(5) : 105.61(8)
C(31)-Rh(1)-C(1) : 98.76(7)	C(1)-Rh(1)-Cl(1) : 95.39(5)	N(4)-P(2)-C(1) : 115.73(8)
C(32)-Rh(1)-C(30) : 67.46(8)	C(30)-Rh(1)-Cl(1) : 92.57(6)	N(5)-P(2)-C(1) : 118.63(8)
C(31)-Rh(1)-C(30) : 80.21(8)	C(29)-Rh(1)-Cl(1) : 94.09(6)	N(4)-P(2)-C(2) : 107.98(8)
C(1)-Rh(1)-C(30) : 159.05(7)	N(2)-P(1)-N(3) : 93.36(8)	N(5)-P(2)-C(2) : 108.47(8)
C(32)-Rh(1)-C(29) : 80.50(8)	N(2)-P(1)-C(1) : 118.15(9)	C(1)-P(2)-C(2) : 99.75(8)
C(31)-Rh(1)-C(29) : 67.21(8)	N(3)-P(1)-C(1) : 123.71(9)	C(2)-N(1)-P(1) : 112.89(13)
C(1)-Rh(1)-C(29) : 159.05(7)	N(2)-P(1)-N(1) : 110.13(8)	C(12)-N(2)-C(9) : 120.97(16)
C(30)-Rh(1)-C(29) : 38.08(8)	N(3)-P(1)-N(1) : 103.23(8)	C(12)-N(2)-P(1) : 114.34(14)

Annexes : Données Cristallographiques

C(9)-N(2)-P(1) : 124.54(13)	C(7)-C(8)-C(3) : 120.88(19)	C(33)-C(29)-Rh(1) : 95.75(12)
C(13)-N(3)-C(14) : 117.41(17)	N(2)-C(9)-C(11) : 110.69(19)	C(29)-C(30)-C(34) : 106.46(18)
C(13)-N(3)-P(1) : 111.73(15)	N(2)-C(9)-C(10) : 111.37(17)	C(29)-C(30)-Rh(1) : 71.26(11)
C(14)-N(3)-P(1) : 120.83(13)	C(11)-C(9)-C(10) : 112.47(18)	C(34)-C(30)-Rh(1) : 95.74(12)
C(20)-N(4)-C(17) : 120.46(15)	N(2)-C(12)-C(13) : 108.06(18)	C(32)-C(31)-C(33) : 106.32(17)
C(20)-N(4)-P(2) : 121.87(13)	N(3)-C(13)-C(12) : 108.81(19)	C(32)-C(31)-Rh(1) : 70.22(11)
C(17)-N(4)-P(2) : 116.33(12)	N(3)-C(14)-C(16) : 113.6(2)	C(33)-C(31)-Rh(1) : 97.12(12)
C(26)-N(5)-C(23) : 121.77(14)	N(3)-C(14)-C(15) : 110.61(19)	C(31)-C(32)-C(34) : 105.75(17)
C(26)-N(5)-P(2) : 115.94(12)	C(16)-C(14)-C(15) : 110.8(2)	C(31)-C(32)-Rh(1) : 70.77(11)
C(23)-N(5)-P(2) : 115.52(12)	N(4)-C(17)-C(18) : 114.33(16)	C(34)-C(32)-Rh(1) : 97.07(12)
P(1)-C(1)-P(2) : 106.86(10)	N(4)-C(17)-C(19) : 113.31(16)	C(29)-C(33)-C(31) : 99.89(15)
P(1)-C(1)-Rh(1) : 123.63(10)	C(18)-C(17)-C(19) : 109.91(17)	C(29)-C(33)-C(35) : 101.33(17)
P(2)-C(1)-Rh(1) : 129.45(10)	N(4)-C(20)-C(21) : 114.04(17)	C(31)-C(33)-C(35) : 101.07(17)
N(1)-C(2)-C(3) : 119.52(16)	N(4)-C(20)-C(22) : 114.05(17)	C(30)-C(34)-C(32) : 99.67(15)
N(1)-C(2)-P(2) : 112.68(13)	C(21)-C(20)-C(22) : 110.16(17)	C(30)-C(34)-C(35) : 101.03(17)
C(3)-C(2)-P(2) : 127.41(13)	N(5)-C(23)-C(24) : 116.10(16)	C(32)-C(34)-C(35) : 101.36(16)
C(8)-C(3)-C(4) : 118.60(18)	N(5)-C(23)-C(25) : 112.48(15)	C(33)-C(35)-C(34) : 93.78(15)
C(8)-C(3)-C(2) : 122.32(17)	C(24)-C(23)-C(25) : 109.74(16)	Cl(3)-C(36)-Cl(2) : 111.29(12)
C(4)-C(3)-C(2) : 119.05(17)	N(5)-C(26)-C(27) : 116.18(16)	Cl(5)-C(37)-Cl(4) : 111.45(14)
C(5)-C(4)-C(3) : 120.29(19)	N(5)-C(26)-C(28) : 113.47(15)	
C(4)-C(5)-C(6) : 120.5(2)	C(27)-C(26)-C(28) : 109.21(16)	
C(7)-C(6)-C(5) : 119.77(19)	C(30)-C(29)-C(33) : 106.04(18)	
C(6)-C(7)-C(8) : 119.9(2)	C(30)-C(29)-Rh(1) : 70.67(11)	

Composé 19

Empirical formula : C₄₅ H₄₄ Cl₂ O P₂ Pd

Formula weight : 840.04

Temperature : 133(2) K

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)/c

Unit cell dimensions :

a = 10.712(5) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 14.727(7) Å $\beta = 94.585(10)^\circ$ c = 25.040(11) Å $\gamma = 90^\circ$ Volume : 3938(3) Å³

Z : 4

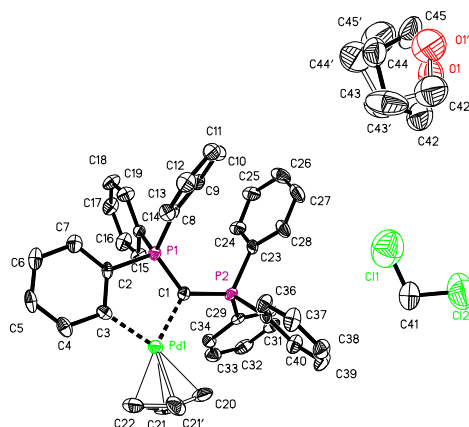
Density (calculated) : 1.417 Mg/m³

Reflections collected : 14095

Independent reflections : 5559 [R(int) = 0.0990]

Final R indices [I > 2 σ (I)] : R1 = 0.0607, wR2 = 0.1332

R indices (all data) : R1 = 0.1132, wR2 = 0.1550

Largest diff. peak and hole : 0.647 and -0.880 e.Å⁻³

Longueurs de liaisons (Å)

Pd(1)-C(3) : 2.057(7)	C(4)-C(5) : 1.372(11)	C(21)-C(22) : 1.385(14)	C(37)-C(38) : 1.368(11)
Pd(1)-C(1) : 2.127(7)	C(5)-C(6) : 1.391(11)	C(22)-C(21') : 1.377(19)	C(38)-C(39) : 1.392(11)
Pd(1)-C(22) : 2.139(8)	C(6)-C(7) : 1.395(11)	C(23)-C(28) : 1.394(10)	C(39)-C(40) : 1.397(10)
Pd(1)-C(21) : 2.139(11)	C(8)-C(13) : 1.395(10)	C(23)-C(24) : 1.405(10)	C(41)-Cl(2) : 1.708(12)
Pd(1)-C(21') : 2.17(3)	C(8)-C(9) : 1.397(10)	C(24)-C(25) : 1.372(11)	C(41)-Cl(1) : 1.727(13)
Pd(1)-C(20) : 2.223(8)	C(9)-C(10) : 1.388(10)	C(25)-C(26) : 1.397(11)	O(1)-C(42) : 1.477(15)
P(1)-C(1) : 1.679(7)	C(10)-C(11) : 1.391(11)	C(26)-C(27) : 1.380(12)	O(1)-C(45) : 1.527(17)
P(1)-C(2) : 1.804(7)	C(11)-C(12) : 1.387(12)	C(27)-C(28) : 1.377(12)	C(42)-C(43) : 1.42(2)
P(1)-C(8) : 1.826(7)	C(12)-C(13) : 1.387(10)	C(29)-C(30) : 1.385(10)	C(43)-C(44) : 1.523(18)
P(1)-C(14) : 1.835(7)	C(14)-C(19) : 1.386(10)	C(29)-C(34) : 1.389(10)	C(44)-C(45) : 1.454(18)
P(2)-C(1) : 1.677(7)	C(14)-C(15) : 1.393(10)	C(30)-C(31) : 1.389(10)	O(1')-C(45') : 1.52(2)
P(2)-C(35) : 1.810(7)	C(15)-C(16) : 1.393(10)	C(31)-C(32) : 1.375(11)	O(1')-C(42') : 1.52(2)
P(2)-C(29) : 1.833(7)	C(16)-C(17) : 1.384(11)	C(32)-C(33) : 1.374(11)	C(42')-C(43') : 1.45(2)
P(2)-C(23) : 1.834(8)	C(17)-C(18) : 1.388(11)	C(33)-C(34) : 1.399(10)	C(43')-C(44') : 1.54(2)
C(2)-C(7) : 1.395(10)	C(18)-C(19) : 1.386(10)	C(35)-C(40) : 1.378(10)	C(44')-C(45') : 1.46(2)
C(2)-C(3) : 1.402(10)	C(20)-C(21') : 1.324(19)	C(35)-C(36) : 1.407(10)	
C(3)-C(4) : 1.406(10)	C(20)-C(21) : 1.337(14)	C(36)-C(37) : 1.385(10)	

Angles (°)

C(3)-Pd(1)-C(1) : 87.0(3)	C(3)-Pd(1)-C(20) : 166.5(3)	C(8)-P(1)-C(14) : 106.5(3)
C(3)-Pd(1)-C(22) : 99.1(3)	C(1)-Pd(1)-C(20) : 106.1(3)	C(1)-P(2)-C(35) : 112.7(3)
C(1)-Pd(1)-C(22) : 173.2(3)	C(22)-Pd(1)-C(20) : 67.7(3)	C(1)-P(2)-C(29) : 114.6(3)
C(3)-Pd(1)-C(21) : 133.1(4)	C(21)-Pd(1)-C(20) : 35.6(4)	C(35)-P(2)-C(29) : 107.0(3)
C(1)-Pd(1)-C(21) : 137.6(4)	C(21')-Pd(1)-C(20) : 35.1(5)	C(1)-P(2)-C(23) : 116.1(3)
C(22)-Pd(1)-C(21) : 37.8(4)	C(1)-P(1)-C(2) : 105.6(4)	C(35)-P(2)-C(23) : 105.0(3)
C(3)-Pd(1)-C(21') : 131.7(5)	C(1)-P(1)-C(8) : 116.3(3)	C(29)-P(2)-C(23) : 100.2(3)
C(1)-Pd(1)-C(21') : 135.9(5)	C(2)-P(1)-C(8) : 107.4(3)	P(2)-C(1)-P(1) : 126.3(5)
C(22)-Pd(1)-C(21') : 37.3(5)	C(1)-P(1)-C(14) : 116.7(3)	P(2)-C(1)-Pd(1) : 120.6(4)
C(21)-Pd(1)-C(21') : 28.7(7)	C(2)-P(1)-C(14) : 103.1(3)	P(1)-C(1)-Pd(1) : 112.8(4)

Annexes : Données Cristallographiques

C(7)-C(2)-C(3) : 123.3(7)	C(21')-C(20)-C(21) : 47.4(12)	C(32)-C(33)-C(34) : 118.9(7)
C(7)-C(2)-P(1) : 121.1(6)	C(21')-C(20)-Pd(1) : 70.3(13)	C(29)-C(34)-C(33) : 120.6(7)
C(3)-C(2)-P(1) : 115.5(5)	C(21)-C(20)-Pd(1) : 68.8(6)	C(40)-C(35)-C(36) : 117.6(7)
C(2)-C(3)-C(4) : 114.8(7)	C(20)-C(21)-C(22) : 126.5(11)	C(40)-C(35)-P(2) : 124.9(5)
C(2)-C(3)-Pd(1) : 118.9(5)	C(20)-C(21)-Pd(1) : 75.6(6)	C(36)-C(35)-P(2) : 117.5(5)
C(4)-C(3)-Pd(1) : 126.3(6)	C(22)-C(21)-Pd(1) : 71.1(6)	C(37)-C(36)-C(35) : 121.1(7)
C(5)-C(4)-C(3) : 122.9(8)	C(21')-C(22)-C(21) : 45.5(12)	C(38)-C(37)-C(36) : 120.5(7)
C(4)-C(5)-C(6) : 121.1(7)	C(21')-C(22)-Pd(1) : 72.6(13)	C(37)-C(38)-C(39) : 119.8(7)
C(5)-C(6)-C(7) : 118.3(7)	C(21)-C(22)-Pd(1) : 71.1(6)	C(38)-C(39)-C(40) : 119.5(7)
C(6)-C(7)-C(2) : 119.6(8)	C(20)-C(21')-C(22) : 128.2(18)	C(35)-C(40)-C(39) : 121.6(7)
C(13)-C(8)-C(9) : 118.8(7)	C(20)-C(21')-Pd(1) : 74.6(12)	Cl(2)-C(41)-Cl(1) : 111.2(7)
C(13)-C(8)-P(1) : 118.5(6)	C(22)-C(21')-Pd(1) : 70.1(12)	C(42)-O(1)-C(45) : 110.3(12)
C(9)-C(8)-P(1) : 122.5(5)	C(28)-C(23)-C(24) : 117.7(7)	C(43)-C(42)-O(1) : 107.3(12)
C(10)-C(9)-C(8) : 121.1(7)	C(28)-C(23)-P(2) : 123.3(6)	C(42)-C(43)-C(44) : 106.9(12)
C(9)-C(10)-C(11) : 119.2(7)	C(24)-C(23)-P(2) : 118.9(6)	C(45)-C(44)-C(43) : 109.7(11)
C(12)-C(11)-C(10) : 120.2(7)	C(25)-C(24)-C(23) : 120.7(7)	C(44)-C(45)-O(1) : 101.5(12)
C(11)-C(12)-C(13) : 120.3(7)	C(24)-C(25)-C(26) : 120.7(8)	C(45')-O(1')-C(42') : 107(2)
C(12)-C(13)-C(8) : 120.3(7)	C(27)-C(26)-C(25) : 119.1(8)	C(43')-C(42')-O(1') : 104.0(17)
C(19)-C(14)-C(15) : 118.8(7)	C(28)-C(27)-C(26) : 120.2(8)	C(42')-C(43')-C(44') : 104(2)
C(19)-C(14)-P(1) : 123.7(5)	C(27)-C(28)-C(23) : 121.6(8)	C(45')-C(44')-C(43') : 102(2)
C(15)-C(14)-P(1) : 117.2(6)	C(30)-C(29)-C(34) : 118.9(6)	C(44')-C(45')-O(1') : 99(2)
C(16)-C(15)-C(14) : 119.7(7)	C(30)-C(29)-P(2) : 120.7(6)	
C(17)-C(16)-C(15) : 121.1(7)	C(34)-C(29)-P(2) : 120.1(5)	
C(16)-C(17)-C(18) : 119.2(7)	C(29)-C(30)-C(31) : 121.0(7)	
C(19)-C(18)-C(17) : 119.8(7)	C(32)-C(31)-C(30) : 119.0(7)	
C(18)-C(19)-C(14) : 121.4(7)	C(33)-C(32)-C(31) : 121.6(7)	

Composé 22

Empirical formula : C₂₈ H₅₁ N₅ P₂

Formula weight : 519.68

Temperature : 173(2) K

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)/n

Unit cell dimensions :

a = 9.8422(7) Å α = 90°.

b = 29.268(2) Å β = 95.653(2)°.

c = 10.5414(8) Å γ = 90°.

Volume : 3021.8(4) Å³

Z : 4

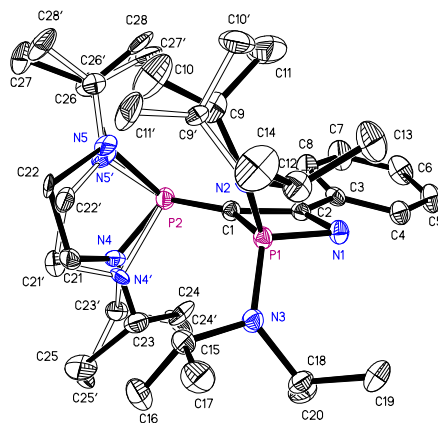
Density (calculated) : 1.142 Mg/m³

Reflections collected : 14789

Independent reflections : 4925 [R(int) = 0.0558]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0510, wR2 = 0.1065

R indices (all data) : R1 = 0.0860, wR2 = 0.1192

Largest diff. peak and hole : 0.242 and -0.270 e.Å⁻³

Longueurs de liaisons (Å)

P(1)-N(3) : 1.647(2)	C(2)-C(3) : 1.481(3)	C(12)-C(13) : 1.517(4)	C(26)-C(27) : 1.546(19)
P(1)-N(2) : 1.648(2)	C(3)-C(4) : 1.387(4)	C(12)-C(14) : 1.521(4)	C(21')-N(4') : 1.469(10)
P(1)-N(1) : 1.661(2)	C(3)-C(8) : 1.392(4)	C(15)-C(17) : 1.522(4)	C(21')-C(22') : 1.499(10)
P(1)-C(1) : 1.789(3)	C(4)-C(5) : 1.381(4)	C(15)-C(16) : 1.523(4)	C(22')-N(5') : 1.470(10)
P(1)-C(2) : 2.097(3)	C(5)-C(6) : 1.370(4)	C(18)-C(19) : 1.520(4)	N(4')-C(23') : 1.465(9)
P(2)-N(4) : 1.609(15)	C(6)-C(7) : 1.380(4)	C(18)-C(20) : 1.525(4)	C(23')-C(24') : 1.508(9)
P(2)-N(5') : 1.656(12)	C(7)-C(8) : 1.375(4)	C(21)-N(4) : 1.467(12)	C(23')-C(25') : 1.544(11)
P(2)-C(1) : 1.778(3)	N(2)-C(9) : 1.491(10)	C(21)-C(22) : 1.497(12)	N(5')-C(26') : 1.466(9)
P(2)-N(5) : 1.808(14)	N(2)-C(12) : 1.495(3)	C(22)-N(5) : 1.449(12)	C(26')-C(28') : 1.307(14)
P(2)-N(4') : 1.844(10)	N(2)-C(9') : 1.505(11)	N(4)-C(23) : 1.479(11)	C(26')-C(27') : 1.591(17)
N(1)-C(2) : 1.384(3)	C(9)-C(11) : 1.505(10)	C(23)-C(24) : 1.495(11)	
N(3)-C(15) : 1.489(3)	C(9)-C(10) : 1.516(10)	C(23)-C(25) : 1.513(13)	
N(3)-C(18) : 1.493(3)	C(9')-C(10') : 1.513(11)	N(5)-C(26) : 1.471(13)	
C(1)-C(2) : 1.428(3)	C(9')-C(11') : 1.526(11)	C(26)-C(28) : 1.36(2)	

Angles (°)

N(3)-P(1)-N(2) : 105.52(11)	N(4)-P(2)-C(1) : 112.7(5)	C(15)-N(3)-P(1) : 119.84(16)
N(3)-P(1)-N(1) : 109.63(10)	N(5')-P(2)-C(1) : 109.1(6)	C(18)-N(3)-P(1) : 123.75(17)
N(2)-P(1)-N(1) : 118.28(11)	N(4)-P(2)-N(5) : 91.7(6)	C(2)-C(1)-P(2) : 129.61(19)
N(3)-P(1)-C(1) : 124.44(12)	N(5')-P(2)-N(5) : 7.2(11)	C(2)-C(1)-P(1) : 80.48(15)
N(2)-P(1)-C(1) : 114.87(11)	C(1)-P(2)-N(5) : 104.7(8)	P(2)-C(1)-P(1) : 149.37(15)
N(1)-P(1)-C(1) : 83.43(11)	N(4)-P(2)-N(4') : 13.0(8)	N(1)-C(2)-C(1) : 109.5(2)
N(3)-P(1)-C(2) : 127.49(10)	N(5')-P(2)-N(4') : 89.8(5)	N(1)-C(2)-C(3) : 118.4(2)
N(2)-P(1)-C(2) : 126.35(10)	C(1)-P(2)-N(4') : 99.7(4)	C(1)-C(2)-C(3) : 132.1(2)
N(1)-P(1)-C(2) : 41.23(9)	N(5)-P(2)-N(4') : 96.2(5)	N(1)-C(2)-P(1) : 52.24(12)
C(1)-P(1)-C(2) : 42.21(10)	C(2)-N(1)-P(1) : 86.53(14)	C(1)-C(2)-P(1) : 57.31(13)
N(4)-P(2)-N(5') : 84.8(6)	C(15)-N(3)-C(18) : 115.6(2)	C(3)-C(2)-P(1) : 170.63(19)

Annexes : Données Cristallographiques

C(4)-C(3)-C(8) : 118.2(2)	C(13)-C(12)-C(14) : 111.3(3)	C(28)-C(26)-C(27) : 122.0(13)
C(4)-C(3)-C(2) : 118.5(2)	N(3)-C(15)-C(17) : 111.5(2)	N(5)-C(26)-C(27) : 106.1(11)
C(8)-C(3)-C(2) : 123.3(2)	N(3)-C(15)-C(16) : 112.0(2)	N(4')-C(21')-C(22') : 105.3(8)
C(5)-C(4)-C(3) : 121.1(3)	C(17)-C(15)-C(16) : 111.0(2)	N(5')-C(22')-C(21') : 103.3(9)
C(6)-C(5)-C(4) : 120.1(3)	N(3)-C(18)-C(19) : 111.5(2)	C(23')-N(4')-C(21') : 115.5(10)
C(5)-C(6)-C(7) : 119.5(3)	N(3)-C(18)-C(20) : 113.2(2)	C(23')-N(4')-P(2) : 112.9(6)
C(8)-C(7)-C(6) : 120.8(3)	C(19)-C(18)-C(20) : 112.7(2)	C(21')-N(4')-P(2) : 108.9(6)
C(7)-C(8)-C(3) : 120.3(3)	N(4)-C(21)-C(22) : 105.8(10)	N(4')-C(23')-C(24') : 114.1(8)
C(9)-N(2)-C(12) : 119.4(8)	N(5)-C(22)-C(21) : 106.9(9)	N(4')-C(23')-C(25') : 109.9(9)
C(9)-N(2)-C(9') : 12.7(10)	C(21)-N(4)-C(23) : 115.7(10)	C(24')-C(23')-C(25') : 106.7(9)
C(12)-N(2)-C(9') : 124.8(9)	C(21)-N(4)-P(2) : 109.5(9)	C(26')-N(5')-C(22') : 119.0(10)
C(9)-N(2)-P(1) : 118.9(7)	C(23)-N(4)-P(2) : 120.5(10)	C(26')-N(5')-P(2) : 127.6(8)
C(12)-N(2)-P(1) : 115.22(17)	N(4)-C(23)-C(24) : 110.0(10)	C(22')-N(5')-P(2) : 111.2(6)
C(9')-N(2)-P(1) : 118.3(9)	N(4)-C(23)-C(25) : 111.6(12)	C(28')-C(26')-N(5') : 132.3(10)
N(2)-C(9)-C(11) : 115.4(10)	C(24)-C(23)-C(25) : 117.0(12)	C(28')-C(26')-C(27') : 116.8(9)
N(2)-C(9)-C(10) : 114.8(10)	C(22)-N(5)-C(26) : 117.1(14)	N(5')-C(26')-C(27') : 107.0(10)
C(11)-C(9)-C(10) : 112.6(9)	C(22)-N(5)-P(2) : 109.2(8)	
N(2)-C(9')-C(10') : 113.4(13)	C(26)-N(5)-P(2) : 115.4(11)	
N(2)-C(9')-C(11') : 110.2(12)	C(28)-C(26)-N(5) : 118.0(16)	
C(10')-C(9')-C(11') : 110.8(11)		
N(2)-C(12)-C(13) : 114.1(3)		
N(2)-C(12)-C(14) : 113.9(2)		

Composé 35

Empirical formula : C₃₂ H₆₂ N₄ O P₂

Formula weight : 580.80

Temperature : 173(2) K

Crystal system : Triclinic

Space group : P-1

Unit cell dimensions :

a = 10.885(3) Å α = 90.750(6)°.

b = 12.030(3) Å β = 94.702(7)°.

c = 13.913(4) Å γ = 111.782(6)°.

Volume : 1684.3(8) Å³

Z : 2

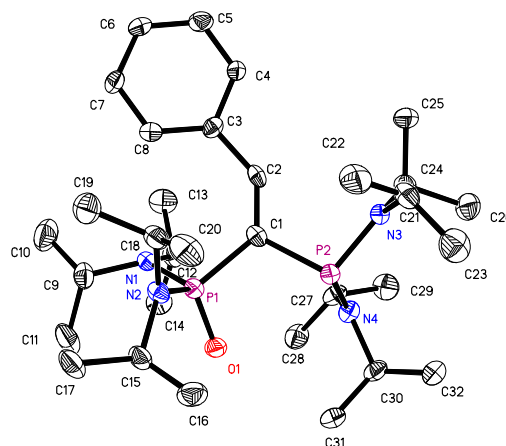
Density (calculated) : 1.145 Mg/m³

Reflections collected : 7534

Independent reflections : 4771 [R(int) = 0.1036]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0584, wR2 = 0.0778

R indices (all data) : R1 = 0.1616, wR2 = 0.1002

Largest diff. peak and hole : 0.294 and -0.252 e.Å⁻³

Longueurs des liaisons (Å)

C(1)-C(2) : 1.347(5)	P(2)-N(3) : 1.718(4)	C(7)-C(8) : 1.387(5)	C(24)-C(25) : 1.521(5)
C(1)-P(1) : 1.840(4)	N(3)-C(24) : 1.474(5)	C(9)-C(10) : 1.535(6)	C(24)-C(26) : 1.547(5)
C(1)-P(2) : 1.889(4)	N(3)-C(21) : 1.477(5)	C(9)-C(11) : 1.541(5)	C(27)-C(28) : 1.546(6)
P(1)-O(1) : 1.480(3)	N(4)-C(27) : 1.478(5)	C(12)-C(13) : 1.521(5)	C(27)-C(29) : 1.548(5)
P(1)-N(1) : 1.673(4)	N(4)-C(30) : 1.481(5)	C(12)-C(14) : 1.545(5)	C(30)-C(32) : 1.497(6)
P(1)-N(2) : 1.673(3)	C(2)-C(3) : 1.483(5)	C(15)-C(17) : 1.538(5)	C(30)-C(31) : 1.520(5)
N(1)-C(9) : 1.484(5)	C(3)-C(8) : 1.396(5)	C(15)-C(16) : 1.538(6)	
N(1)-C(12) : 1.497(5)	C(3)-C(4) : 1.400(5)	C(18)-C(20) : 1.511(6)	
N(2)-C(15) : 1.485(5)	C(4)-C(5) : 1.376(5)	C(18)-C(19) : 1.545(5)	
N(2)-C(18) : 1.495(5)	C(5)-C(6) : 1.377(6)	C(21)-C(22) : 1.512(5)	
P(2)-N(4) : 1.689(3)	C(6)-C(7) : 1.391(6)	C(21)-C(23) : 1.530(6)	

Angles (°)

C(2)-C(1)-P(1) : 130.0(3)	N(4)-P(2)-N(3) : 107.04(18)	C(5)-C(6)-C(7) : 119.7(4)
C(2)-C(1)-P(2) : 117.2(3)	N(4)-P(2)-C(1) : 107.15(19)	C(8)-C(7)-C(6) : 120.1(4)
P(1)-C(1)-P(2) : 111.8(2)	N(3)-P(2)-C(1) : 102.75(19)	C(7)-C(8)-C(3) : 121.1(4)
O(1)-P(1)-N(1) : 112.84(17)	C(24)-N(3)-C(21) : 116.5(3)	N(1)-C(9)-C(10) : 113.3(4)
O(1)-P(1)-N(2) : 110.03(18)	C(24)-N(3)-P(2) : 125.0(3)	N(1)-C(9)-C(11) : 115.9(3)
N(1)-P(1)-N(2) : 108.23(18)	C(21)-N(3)-P(2) : 117.9(3)	C(10)-C(9)-C(11) : 109.4(4)
O(1)-P(1)-C(1) : 109.69(18)	C(27)-N(4)-C(30) : 116.2(3)	N(1)-C(12)-C(13) : 114.4(4)
N(1)-P(1)-C(1) : 107.08(19)	C(27)-N(4)-P(2) : 126.4(3)	N(1)-C(12)-C(14) : 114.6(4)
N(2)-P(1)-C(1) : 108.85(19)	C(30)-N(4)-P(2) : 116.8(3)	C(13)-C(12)-C(14) : 109.7(4)
C(9)-N(1)-C(12) : 120.8(4)	C(1)-C(2)-C(3) : 137.9(4)	N(2)-C(15)-C(17) : 113.9(3)
C(9)-N(1)-P(1) : 117.9(3)	C(8)-C(3)-C(4) : 117.1(4)	N(2)-C(15)-C(16) : 113.7(4)
C(12)-N(1)-P(1) : 112.4(3)	C(8)-C(3)-C(2) : 126.8(4)	C(17)-C(15)-C(16) : 111.4(4)
C(15)-N(2)-C(18) : 120.9(3)	C(4)-C(3)-C(2) : 115.9(4)	N(2)-C(18)-C(20) : 114.0(4)
C(15)-N(2)-P(1) : 114.4(3)	C(5)-C(4)-C(3) : 122.0(4)	N(2)-C(18)-C(19) : 113.7(4)
C(18)-N(2)-P(1) : 123.4(3)	C(4)-C(5)-C(6) : 119.9(4)	C(20)-C(18)-C(19) : 110.1(4)

Annexes : Données Cristallographiques

N(3)-C(21)-C(22) : 112.9(4)
N(3)-C(21)-C(23) : 113.5(4)
C(22)-C(21)-C(23) : 109.5(4)
N(3)-C(24)-C(25) : 115.3(3)
N(3)-C(24)-C(26) : 111.0(4)
C(25)-C(24)-C(26) : 108.2(4)
N(4)-C(27)-C(28) : 113.0(4)
N(4)-C(27)-C(29) : 113.5(4)
C(28)-C(27)-C(29) : 107.9(4)
N(4)-C(30)-C(32) : 114.2(4)
N(4)-C(30)-C(31) : 113.9(3)
C(32)-C(30)-C(31) : 110.4(4)

Composé 16b

Empirical formula : C₃₇ H₇₂ I N₅ O P₂

Formula weight : 791.84

Temperature : 133(2) K

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)/c

Unit cell dimensions :

a = 16.2008(12) Å α = 90°

b = 15.8014(12) Å β = 99.0040(10)°

c = 16.3783(12) Å γ = 90°

Volume : 4141.1(5) Å³

Z : 4

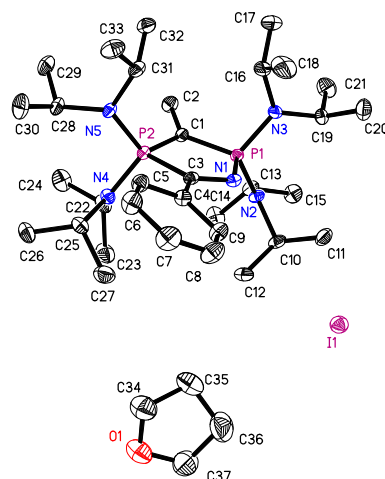
Density (calculated) : 1.270 Mg/m³

Reflections collected : 23921

Independent reflections : 8498 [R(int) = 0.0265]

Final R indices [I > 2σ(I)] : R1 = 0.0283, wR2 = 0.0658

R indices (all data) : R1 = 0.0403, wR2 = 0.0709

Largest diff. peak and hole : 0.649 and -0.291 e.Å⁻³

Longueurs des liaisons (Å)

C(1)-C(2) : 1.516(2)	C(8)-C(9) : 1.382(3)	C(16)-C(18) : 1.527(4)	N(5)-C(31) : 1.496(2)
C(1)-P(2) : 1.6976(18)	P(1)-N(2) : 1.6422(15)	C(19)-C(20) : 1.524(3)	C(28)-C(30) : 1.526(3)
C(1)-P(1) : 1.7131(18)	P(1)-N(3) : 1.6477(16)	C(19)-C(21) : 1.529(3)	C(28)-C(29) : 1.530(3)
N(1)-C(3) : 1.286(2)	N(2)-C(10) : 1.496(2)	P(2)-N(4) : 1.6647(16)	C(31)-C(32) : 1.528(3)
N(1)-P(1) : 1.7022(16)	N(2)-C(13) : 1.496(2)	P(2)-N(5) : 1.6698(15)	C(31)-C(33) : 1.533(3)
C(3)-C(4) : 1.480(3)	C(10)-C(11) : 1.522(3)	N(4)-C(25) : 1.495(2)	O(1)-C(34) : 1.424(3)
C(3)-P(2) : 1.8887(18)	C(10)-C(12) : 1.528(3)	N(4)-C(22) : 1.497(2)	O(1)-C(37) : 1.425(3)
C(4)-C(5) : 1.396(3)	C(13)-C(14) : 1.521(3)	C(22)-C(23) : 1.524(3)	C(34)-C(35) : 1.495(4)
C(4)-C(9) : 1.402(3)	C(13)-C(15) : 1.531(3)	C(22)-C(24) : 1.530(3)	C(35)-C(36) : 1.510(4)
C(5)-C(6) : 1.388(3)	N(3)-C(19) : 1.483(2)	C(25)-C(26) : 1.534(3)	C(36)-C(37) : 1.515(4)
C(6)-C(7) : 1.386(3)	N(3)-C(16) : 1.494(3)	C(25)-C(27) : 1.538(3)	
C(7)-C(8) : 1.391(3)	C(16)-C(17) : 1.524(3)	N(5)-C(28) : 1.489(2)	

Angles (°)

C(2)-C(1)-P(2) : 126.03(14)	C(8)-C(9)-C(4) : 120.10(19)	N(2)-C(13)-C(15) : 112.92(16)
C(2)-C(1)-P(1) : 124.02(13)	N(2)-P(1)-N(3) : 108.59(8)	C(14)-C(13)-C(15) : 109.61(17)
P(2)-C(1)-P(1) : 109.80(10)	N(2)-P(1)-N(1) : 104.49(8)	C(19)-N(3)-C(16) : 121.04(15)
C(3)-N(1)-P(1) : 114.94(13)	N(3)-P(1)-N(1) : 110.14(8)	C(19)-N(3)-P(1) : 122.88(13)
N(1)-C(3)-C(4) : 119.72(16)	N(2)-P(1)-C(1) : 119.12(8)	C(16)-N(3)-P(1) : 115.31(12)
N(1)-C(3)-P(2) : 114.27(13)	N(3)-P(1)-C(1) : 110.77(8)	N(3)-C(16)-C(17) : 113.9(2)
C(4)-C(3)-P(2) : 125.95(14)	N(1)-P(1)-C(1) : 103.22(8)	N(3)-C(16)-C(18) : 113.57(19)
C(5)-C(4)-C(9) : 118.72(17)	C(10)-N(2)-C(13) : 116.80(14)	C(17)-C(16)-C(18) : 112.2(2)
C(5)-C(4)-C(3) : 121.89(17)	C(10)-N(2)-P(1) : 127.55(12)	N(3)-C(19)-C(20) : 114.03(17)
C(9)-C(4)-C(3) : 119.37(17)	C(13)-N(2)-P(1) : 115.57(12)	N(3)-C(19)-C(21) : 113.32(17)
C(6)-C(5)-C(4) : 120.78(18)	N(2)-C(10)-C(11) : 112.71(16)	C(20)-C(19)-C(21) : 111.08(17)
C(7)-C(6)-C(5) : 120.1(2)	N(2)-C(10)-C(12) : 113.91(16)	N(4)-P(2)-N(5) : 107.21(8)
C(6)-C(7)-C(8) : 119.43(19)	C(11)-C(10)-C(12) : 110.99(17)	N(4)-P(2)-C(1) : 115.29(8)
C(9)-C(8)-C(7) : 120.8(2)	N(2)-C(13)-C(14) : 111.74(16)	N(5)-P(2)-C(1) : 117.31(8)

Annexes : Données Cristallographiques

N(4)-P(2)-C(3) : 108.61(8)	N(5)-C(31)-C(32) : 114.74(15)
N(5)-P(2)-C(3) : 111.09(8)	N(5)-C(31)-C(33) : 114.36(16)
C(1)-P(2)-C(3) : 96.74(8)	C(32)-C(31)-C(33) : 108.43(16)
C(25)-N(4)-C(22) : 122.46(15)	C(34)-O(1)-C(37) : 108.9(2)
C(25)-N(4)-P(2) : 119.93(13)	O(1)-C(34)-C(35) : 106.9(2)
C(22)-N(4)-P(2) : 117.57(13)	C(34)-C(35)-C(36) : 101.9(2)
N(4)-C(22)-C(23) : 113.72(18)	C(35)-C(36)-C(37) : 102.9(2)
N(4)-C(22)-C(24) : 113.47(17)	O(1)-C(37)-C(36) : 107.1(2)
C(23)-C(22)-C(24) : 110.83(18)	
N(4)-C(25)-C(26) : 115.27(16)	
N(4)-C(25)-C(27) : 112.46(17)	
C(26)-C(25)-C(27) : 109.93(17)	
C(28)-N(5)-C(31) : 122.08(15)	
C(28)-N(5)-P(2) : 120.53(12)	
C(31)-N(5)-P(2) : 115.72(12)	
N(5)-C(28)-C(30) : 114.35(17)	
N(5)-C(28)-C(29) : 114.29(16)	
C(30)-C(28)-C(29) : 110.99(18)	
