



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Laura Bousquet

le mercredi 29 Novembre 2017

Titre :

Synthèse et réactivité d'espèces divalentes du carbone : bis-ylures et yldiures

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr. A. Baceiredo, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

Dr. E. Maerten, Maître de Conférences de l'Université de Toulouse

Jury :

Prof. M. Hissler, Professeur de l'Université de Rennes, Rapporteur

Dr. A. Ouali, Chargée de Recherche CNRS, Montpellier, Rapporteur

Dr. Y. Canac, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse, Examineur

« Le premier ennemi de la connaissance n'est pas l'ignorance, c'est l'illusion de la connaissance. »

Stephen Hawking

En mémoire de Laure, ma Coach, mon amie

En premier lieu, je voudrais remercier chaleureusement Prof. Muriel Hissler, Dr. Armelle Ouali ainsi que Dr. Yves Canac d'avoir accepté de relire et de juger mes travaux de thèse. Je les remercie également pour nos échanges très enrichissants durant la soutenance.

Je souhaite bien évidemment remercier Antoine, mon directeur de thèse, pour m'avoir donné une place au sein de l'équipe ECOIH. Merci pour ton honnêteté lors de nos discussions et de m'avoir transmis un peu de ton savoir sur la chimie des ylures.

Un grand merci à Eddy, mon co-directeur de thèse, mon encadrant : tu as toujours été présent pour moi, même quand mon moral était au plus bas. Nos échanges et ta patience m'ont permis de finir cette thèse et d'obtenir de beaux résultats.

Je tiens également à remercier Tsuyoshi d'avoir toujours eu la porte de son bureau ouverte lorsque j'avais des questions sur la chimie, au combien sensible, des ylures. De la même manière, merci David de m'avoir éclairé sur la chimie du soufre.

Je tiens à remercier toute l'équipe pédagogique de chimie de la faculté de pharmacie avec qui j'ai eu la chance de travailler pendant 2 ans, merci pour votre gentillesse et vos encouragements : Geneviève, Fatima, Salomé, Barbora, Laurent et Christelle.

Merci à Nathalie Saffon-Mercier et Sonia Ladeira pour leur travail en DRX, qui a souvent permis de débloquer des situations ! Je tiens tout particulièrement à remercier Nathalie, qui m'a formé à l'art de la DRX sur monocristaux. Merci pour tout le temps que tu m'as accordé, ta patience et ta pédagogie ! Merci également pour ton amitié et pour avoir toujours été présente lorsque j'avais besoin d'une oreille attentive.

Puisqu'une thèse ne se mène pas seule, je tiens à remercier les équipes de RMN et de spectroscopie de masse qui ont su manipuler mes molécules capricieuses. Une pensée particulière pour Stéphane, merci pour ton implication dans ma chimie, ton envie de transmettre. Dans le service RMN, je ne peux pas oublier Caroline : merci pour ton travail de maintenance du 300C, pour toutes les analyses de nuit mais également pour les pauses café, qui étaient régulièrement accompagnées de tes aventures au Roller-Derby ! Et pour finir, merci à Nathalie Martins-Froment qui s'est cassé les dents sur mes échantillons en spectro de masse mais a su en sortir de beaux résultats !

Afin que notre thèse se déroule dans les meilleures conditions, nous autres, doctorants, avons la chance d'avoir un service administratif et logistique du tonnerre ! Merci à Maryse (mon petit coup de cœur), Sérah (à ton sourire réunionnais), Olivier V. (que ferait-on sans toi Volpato ?), Julien (Bababinot, dont l'accent anglais me fait inmanquablement sourire), Olivier TDB (security first !), Isabelle (avec qui j'ai mis le feu ;)), Romaric (toujours là pour aider) et Christian (sans qui mon

ordinateur serait mort à de multiples reprises), chacun d'entre vous m'a été d'une grande aide ! Une immense dédicace pour Maryse qui est toujours au top !

Je tiens également à remercier tout les membres de mon équipe avec qui j'ai partagé bureau et labo pendant 3 ans : ça a été un réel plaisir de travailler à vos côtés. Merci à Yannick pour m'avoir transmis ton savoir sur la chimie des ylures durant la courte période de passation. Merci à Natalia, pour toute nos discussions chimie ou non, pour nos séances de yoga et les brunchs ! Merci à mes autres collègues de bureaux : Raph (ton humour va me manquer), Morelia (merci pour ta gentillesse), Alfredo (ce fût un plaisir de parler DRX avec toi !), Isabel (pour tes cours d'espagnol), Marianna (Chiquita, on va arriver à bout de ces PCS !), Raphaël et Jérémy (mes premiers pas aux LHFA c'était avec vous !), Alex (nos apéros au N°5 vont me manquer), Nico et Noémie (le labo qui ressemble à la caverne d'Ali Baba), Katia (Спасибо pour l'initiation au russe), Tatsu (merci pour les sushis et ta gentillesse !), Mao et Asuzena (mes premiers mois au LHFA), et pour finir les petits nouveaux Jean et Aymeric (3 ans ça passe vite, profitez !).

Pour finir avec ECOIH, un spécial hommage à Sophie qui a été un soutien indéfectible durant ma dernière année de thèse ! Merci de m'avoir rejoint au labo, d'avoir porté le sujet PCS avec moi et de m'avoir transmis de ton savoir-faire (j'ai amélioré mes canules !) Il n'y a pas de mot pour exprimer toute ma gratitude pour ton soutien lors de mes derniers mois de thèse, pour les soirées passées à me remonter le moral, à me booster pour la rédaction... Et surtout pour ton amitié sans faille ! Merci.

Au LHFA, j'ai également eu une équipe d'adoption : l'équipe SHEN ! Merci pour votre bonne humeur à tous et votre gentillesse. Merci à Nicolas, Marie et Noël toujours là lorsque j'avais une question d'organométallique ou de calcul. Une pensée pour Koyel et Alexia, Séb (à ton Latin qui tombe toujours à pic !), Maria et Pujol (un cascadeur hors pair ! mais tu n'as toujours pas fini d'écrire ta thèse ?). Et le meilleur pour la fin, Flo (alias Bichon) et Toto (mon coloc de choc), mes deux acolytes ! Vous avez rempli mes 3 ans de thèses de joie et de fous rires, de bienveillance et d'amitié ! Sans vous deux ma thèse n'aurait pas été aussi facile ! J'ai vécu avec vous des moments géniaux, entre le week-end à Margon et les coups de soleils de Toto, votre découverte du beau pays cantalien et de son théâtre de rue et nos multiples Brunchs. Flo, tu es un peu le grand frère que je n'ai jamais eu, toujours là pour prendre soin de moi, me faire boire des Mojitos sans modération et me cuisiner des plats digne de restos étoilés ! A quand le prochain week-end au ski ? Toto pour avoir été dans un premier temps mon labmate avec qui j'ai chanté sur les plus belles musiques qui passent à la radio. Puis au détour de soirées sushi (et de boules de coco), de game nights au *George and Dragons* (Gin Tonic aidant), et d'une soirée trop arrosée au *Café Pop* tu es devenu mon ami. Et après 2 ans, tu as fais le par fou d'être mon Roomie (mon pauvre !). Je ne te remercierai jamais assez d'avoir toujours

été présent pour me soutenir lors de cette dernière année, la tasse de chocolat chaud et les mouchoirs à la main ! Merci.

Mais le LHFA ne s'arrête pas aux équipes ECOIH et SHEN, j'ai eu la chance d'échanger avec tous les autres étudiants de ce laboratoire. En premier lieu je tiens à remercier Antonio (Dr. Noño !) avec qui j'ai partagé un bureau lors de la rédaction de mon manuscrit : nos « Brainstormings » sur tableau blanc ont été très enrichissants, j'ai apprécié la motivation mutuelle. Tout simplement merci d'avoir été un ami sur qui je pu compter ! J'ai également une pensée particulière pour Gwen (tu es une amie en or et une maman de choc, bises aux jumeaux !), Richou (une oreille attentive, même après être parti) et Abdallah (Gustave, tu as toujours le mot pour me faire sourire). Remerciement plus généraux à l'ensemble des doctorants et post-doc avec qui j'ai eu plaisir à partager des moments dans le labo et hors labo (apéro, soirée, rando ...) : Max, Sam, Franck, Garima, Marie-Lou, Momo (Habibi), Chacha, Dian-Dlan, Tom, Jessica, Alice, Matias, Paul, Amos...

Je tiens également à remercier tous les chercheurs et enseignants-chercheurs avec qui j'ai pris plaisir à échanger : Montserrat (merci de m'avoir fait découvrir la MEPI), Julien (que je pouvais entendre à des km !), Abder, Blanca, Rinoi, Daniel et bien sûr Didier (merci de m'avoir accueillie au sein du LHFA).

Pour continuer je souhaite remercier les autres chercheurs présents à l'autre bout du couloir : Kelly rencontrée la 1^{er} fois à ma remise des diplômes et qui ne m'a pas quittée durant ces 3 ans ! Merci pour tous ces moments d'amitié partagés, les rando, le ski et la danse ! Morgane, mon petit chat, j'ai eu la chance de te rencontrer avec toute ton excentricité ! Tu vois on les a fini ces thèses ! Tu as amené un peu de paillettes dans ma vie. Merci pour ta bonne humeur, ton empathie, tout simplement merci d'être une amie sur qui je peux compter !

Je n'oublie pas également mes amis et ma famille qui ont été présents : Marjo et Fab, merci pour toutes les soirées à l'autre bout de Toulouse, au bourriquito et pour les après-midi jeu ! Soso et Mathieu, merci d'avoir été les cousins chez qui je pouvais débarquer à n'importe quel moment de la journée. J'ai adoré être la Tatie Dada de Thomas et Héloïse. Merci à Kelly, qui me suit depuis 20 ans d'Aurillac à Toulouse en passant par l'Oklahoma. Tu as toujours été présente dans les bons comme dans les mauvais moments, et pour ça je te remercie ! Finalement les copains de CPI, qui même après 8 ans et des chemins bien différents sont toujours là : Raph, Laura et Nat (les copines toujours prêtes à faire des km pour se voir, même si c'est pour écouter une thèse <3), Jack (l'autre docteur toulousain, je ne verrai plus jamais une éolienne du même œil à présent !), Damien, Lucie, Marine et Julien (félicitation Docs !), Aline, Ju ...

Je ne peux pas continuer ces remerciements sans avoir une pensée émue pour Laure, ma coach ! T'avoir rencontrée fût une bouffée d'oxygène, tu m'as appris à croire en moi, à rêver et surtout à faire le plus petit pas pertinent possible ! J'aurai aimé avoir plus de temps avec toi, partager la réussite de ma thèse, mes projets d'avenir... Tu me manques énormément.

Avant de finir, je remercie avec émotion mes parents et grands-parents qui ont toujours cru en moi et qui me soutiennent à chaque étape de ma vie. Vous avez toujours été là pour moi, que ce soit quand j'étais à l'autre bout du département ou de l'autre côté de l'Atlantique ! Merci pour votre amour et tout ce que vous avez fait pour moi. Un grand merci également à ma petite sœur qui était toujours partante pour un week-end à Toulouse. Sache que je suis extrêmement fière de toi. Et finalement merci à mon frère, mon acolyte de la première heure, celui qui a toujours été à côté de moi avant même la naissance. Je suis heureuse de voir que tu t'épanouis dans ta propre voie et que tu as des projets plein la tête.

Enfin, merci à Yann, pour ses multiples relectures, ses corrections... Pour m'avoir soutenue et supportée pendant ces 3 ans. Merci de croire en moi, de me faire rire, de me faire rêver, et merci pour ton amour qui me permet d'avancer.

Sommaire

Avant-propos	XV
Introduction générale	1
Chapitre I : Introduction bibliographique	5
Introduction	7
I. Complexes de C(0)	8
1. Les carbodiphosphoranes	8
<i>a) Synthèse des CDP</i>	8
<i>b) Analyse structurale et théorique des CDP</i>	9
2. Les carbodicarbènes	12
3. Complexes de C(0) mixtes	14
<i>a) Travaux du groupe de Fujii sur les complexes C(0) stabilisés par un ligand iminosulfure</i>	14
<i>b) Etude comparative des carbophosphinocarbènes et analogues</i>	17
<i>c) Travaux de notre équipe sur les bis-ylures mixtes</i>	18
II. Coordination des complexes de C(0) aux métaux de transitions	21
1. Complexes organométalliques présentant une coordination de type η^1 -monométallique	21
<i>a) Coordination aux métaux du groupe 6</i>	21
<i>b) Coordination aux métaux du groupe 7</i>	22
<i>c) Coordination aux métaux du groupe 8</i>	23
<i>d) Coordination aux métaux du groupe 9</i>	24
<i>e) Coordination aux métaux du groupe 10</i>	27
<i>f) Coordination aux métaux du groupe 11</i>	29
2. Coordination des complexes C(0) par donation de 4 électrons	31
III. Réactivité chimique	34
1. Libération du carbone central des complexes de Carbone(0)	34
2. Complexes de C(0) en organocatalyse	37
IV. Perspectives	39
Références bibliographiques	41

Chapitre II : Tentative de synthèse d'un nouveau bis-ylure P,S cyclique	47
Introduction	49
I. Cyclisation <i>via</i> une double substitution nucléophile sur un dihalogénométhane	49
II. Cyclisation par réaction entre un ylure de sulfonium et un chlorophosphonium	54
III. Synthèse de nouveaux bis-ylures P-chlorés et tentative de cyclisation	57
1. Synthèse de bis-ylures P-chlorés	57
2. Tentatives de cyclisation	60
3. Tests préliminaires de réactivité du précurseur cationique 14c	61
IV. Conclusion et perspectives	64
Références bibliographiques	65
Partie expérimentale	69
Chapitre III : Synthèse et réactivité d'un bis-ylure de phosphonium et de sulfoxonium	87
Introduction	89
I. Synthèse d'un bis-ylure de phosphonium et sulfoxonium	89
1. Préparation du sel de sulfoxonium	89
2. Préparation du précurseur cationique du bis-ylure-P,S	90
3. Synthèse et caractérisation du bis-ylure-P,S	93
<i>a) Caractérisation spectroscopique RMN du bis-ylure 9</i>	93
<i>b) Analyse par diffraction des rayons-X du bis-ylure 9</i>	94
<i>c) Analyse DFT du bis-ylure 9</i>	95
II. Réactivité du bis-ylure 9	97
1. Stabilité et réactivité vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène	97
2. Réaction avec des électrophiles	98
<i>a) Réaction d'alkylation du bis-ylure 9</i>	98
<i>b) Réactivité vis-à-vis d'un phosphénium</i>	99
3. Réactivité vis-à-vis de composés carbonylés	100
III. Coordination à des métaux de transition	101
1. Coordination au Rhodium	101
2. Coordination à l'or	106

<i>a) Addition d'un équivalent de précurseur d'or</i>	106
<i>b) Complexe dinucléaire d'or (I)</i>	107
<i>c) Complexe d'or(I) cationique stabilisé par deux bis-ylures</i>	109
3. Coordination à l'argent et au cuivre	110
IV. Conclusions et perspectives	112
Références bibliographiques	113
Partie expérimentale	117
Chapitre IV : Synthèse et réactivité d'un nouveau yldiure	129
Introduction	131
I. Introduction bibliographique	131
II. Synthèse d'un nouveau yldiure	139
1. Préparation du précurseur : ylure de phosphonium C-sulfonyl 1	139
2. Synthèse et caractérisation de l'yldiure 2	141
III. Réactivité chimique	142
1. Réactivité avec des électrophiles	142
2. Réactivité vis-à-vis de composés carbonylés	145
IV. Chimie de coordination	147
V. Photochimie	148
1. Irradiation de l'yldiure 2 sans agent de piégeage	148
2. Réaction d'irradiation de l'yldiure 2 en présence d'un agent de piégeage	150
<i>a) Utilisation d'une phosphine</i>	150
<i>b) Utilisation d'autres agents de piégeage</i>	153
VI. Conclusion	154
Références bibliographiques	155
Partie expérimentale	159
Conclusion générale	175
Annexes	179

Avant-propos

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été réalisés au « Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction d'Eddy Maerten et d'Antoine Baceiredo. Les études théoriques ont été réalisées par Vicenç Branchadell à l'Université Autonome de Barcelone.

Conditions générales de manipulation

Sauf mention particulière, toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant des techniques standard de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont purifiés grâce à un purificateur de solvant (MBraun SPS-800) et stockés sur tamis moléculaire 4 Å sous atmosphère d'argon. Les solides sont manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

1. Appareillage

a. Résonnance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ont été effectués sur des appareillages Bruker Avances 300, 400 et 500 MHz.

Les caractérisations des composés ont été réalisées en utilisant les spectres 1D ainsi que les analyses 2D de type COSY, HSQC (^{13}C - ^1H), HMBC (^{13}C - ^1H) et (^{31}P - ^1H) et NOESY.

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en parties par million (ppm). Les constantes de couplage sont exprimées en Hz.

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet

d : doublet

t : triplet

q : quadruplet

m : multiplet

dsept : doublet de septuplets

dd : doublet de doublets

td : triplet de doublets

ddd : doublet de doublets de doublets

bs : broad singulet

ABqd : système AB quadruplet de doublets

Ar : aromatique

J_{AB} : constante de couplage entre A et B

b. Infra-rouge (IR) :

Varian 640-IR

c. Spectroscopie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés avec des spectromètres :

ESI : Waters Xevo G2QTof

DCI : Water GCT Premier

d. Analyse par diffraction des Rayons-X

Les études par diffraction des rayons-X ont été réalisées par Natalie Saffon-Merceron ainsi que par moi-même sur un diffractomètre Brucker-AXS Quazar APEX II et Brucker D-8 Venture. L'ensemble des mesures ont été réalisées à 193 K sous un flux d'azote froid. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97 et SHELXL-97.

e. Point de Fusion :

Appareil digital Electrothermal

2. Abréviations

Å : Ångström

Ad : Adamantyl

Ar : Aryl

Bu : Butyl

C(0) : Carbone (0)

CAAC : Amino(alkyl)carbène cyclique

CDC : Carbodicarbène

CDP : Carbodiphosphorane

COD : Cyclooctadiène

Cy : Cyclohexyl

DCM : Dichlorométhane

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Dipp : 2,6-diisopropylphényle

EDD : Distribution de la densité électronique

Et : Ethyl

Et₂O : Ether diéthylique

HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute en énergie (Highest Occupied Molecular Orbital)

HPCDP : Hexaphénylcarbodiphosphorane

*i*Pr : Isopropyl

IR : Infrarouge

KHMDS : Potassium hexaméthylidisilazane

LDA : Diisopropylamidure de lithium

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

Me : Méthyl

Napht : Naphtalène

NBO : Natural BOnding analysis

NHC : carbène N-hétérocyclique

NPA : Natural Population Analysis

OTf : Trifluorométhylsulfonate

PCS : Bis-ylure mixte phosphore-soufre

Ph : Phényl

PHC : Phosphinocarbène

ppm : Parties par million

R : groupement général

R.T.: Room Temperature

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonnance Paramagnétique Electronique

RX : Rayons-X

Sec-Bu : 1-méthylpropyle

T.A. : Température Ambiante

TAA : Tétraaminoallène

*t*Bu : *tert*-butyl

THF : Tétrahydrofurane

Tipp : 2,4,6-triisopropylphényle

Tol : Toly

UV : Ultra-Violet

Introduction générale

Le développement de nouvelles méthodologies de synthèse permettant d'introduire sélectivement un carbone constitue un véritable challenge. La difficulté de cette tâche réside dans le nombre de liaison à rompre dans le réactif puis à reformer dans le produit. Les complexes de C(0) constituent une approche intéressante.

Ainsi dans les années 60, Ramirez a démontré que les carbodiphosphoranes pouvaient être employés pour la synthèse de cumulènes. Plus récemment notre équipe a développé le premier modèle de bis-ylure mixte stable P,S. L'accumulation de deux fonctions ylure de différente nature a permis le transfert du carbone central vers de nombreuses molécules sous diverses hybridations (sp, sp², sp³).

Le développement de nouveaux modèles, présentant des réactivités originales, permettrait d'élargir la diversité des réactions disponibles. C'est dans cet optique que différents projets ont été menés au cours de cette thèse.

- Le premier chapitre permet de faire un état de l'art des différents complexes de carbone(0) existants à ce jour.
- Le deuxième chapitre est axé sur la synthèse d'un nouveau bis-ylure mixte P,S cyclique. Ces travaux ont notamment mené à l'isolation de nouveaux bis-ylure P-chlorés.
- Le troisième chapitre est consacré à la préparation d'un nouveau modèle de bis-ylure mixte de phosphonium et de sulfoxonium et à l'étude de sa réactivité.
- Finalement, dans le quatrième chapitre, un nouveau bis-ylure anionique ou « yldiure » est préparé. Nous présenterons également une réactivité originale sous irradiation permettant l'accès à des carbodiphosphoranes dissymétriques.

Chapitre I : Introduction bibliographique

Introduction

Le carbone est indiscutablement l'élément le plus important de la chimie du vivant puisqu'il constitue le squelette des molécules organiques. De configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$, il engage généralement ses quatre électrons de valence dans la formation de 4 liaisons (simples ou multiples) avec d'autres atomes afin de respecter la règle de l'octet. Il existe cependant quelques exemples de molécules dans lesquelles tous les électrons de valence ne sont pas engagés dans des liaisons, l'atome de carbone peut alors présenter un ou plusieurs électrons dits non-liants. On peut citer les cas des radicaux (1 électron non-liant) ou encore du monoxyde de carbone, des isonitriles et des carbènes dans lesquels l'atome de carbone est porteur d'un doublet non liant (Schéma 1).

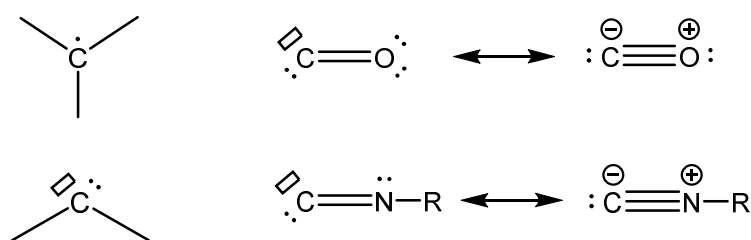


Schéma 1 : Molécules présentant un atome de carbone porteur d'électron(s) non-liant(s)

Si le monoxyde de carbone et les isonitriles sont des molécules stables, la stabilité des carbènes va dépendre de leur substitution.^{1,2} En effet, les travaux pionniers de Bertrand^{3,4} puis d'Arduengo,⁵ ont démontré que la présence d'au moins un hétéroélément π -donneur en α du centre carbénique est nécessaire⁶ pour compenser la déficience électronique de l'atome de carbone qui ne compte que 6 électrons de valence.

Les carbodiphosphoranes (CDP) sont une autre famille de molécules possédant un atome de carbone porteur de deux doublets non-liants. Des études théoriques récentes démontrent que ces derniers, préparés dans les années 60 par le groupe de Ramirez et présentant deux fonctions ylures de phosphonium cumulées sur un même atome de carbone,⁷ peuvent être considérés comme des complexes de carbone (0) portant deux doublets non-liants stabilisés par deux phosphines (Schéma 2).^{8,9} Ces espèces sont désormais connues sous le nom anglais de « carbone » afin de refléter leur caractère chimique.

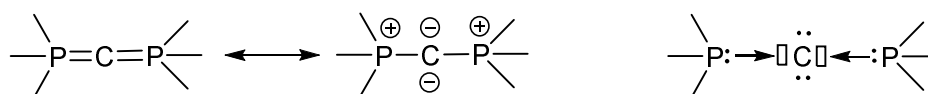


Schéma 2 : Formes mésomères des CDP et représentation sous la forme de complexe C(0)

La description des carbodiphosphoranes en tant que complexes de C(0), utilisée pour la première fois par Kaska en 1973,¹⁰ emprunte les notations classiquement utilisées en chimie organométallique, l'atome de carbone se comportant de manière analogue aux métaux de transition (Schéma 3).

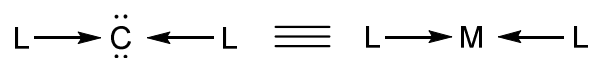


Schéma 3 : Analogie entre la stabilisation d'un complexe de C(0) et d'un métal de transition

Ces dernières années, de nombreux complexes de C(0) stabilisés par divers ligands L (phosphines, ligands soufrés, carbènes) ont été décrits dans la littérature. Dans ce chapitre, nous allons en dresser un état de l'art en s'intéressant tout particulièrement à leurs potentiels en tant que ligands pour la chimie de coordination, ainsi qu'à leur réactivité chimique.

I. Complexes de C(0)

1. Les carbodiphosphoranes

a) Synthèse des CDP

De nombreux carbodiphosphoranes diversement substitués sur les atomes de phosphore ont été préparés.^{11,12,13} Ils sont généralement obtenus par déprotonation de leurs précurseurs cationiques (Schéma 4).⁷

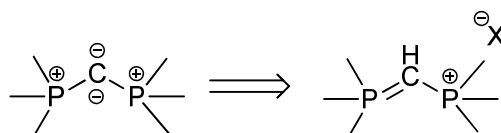


Schéma 4 : Préparation des CDP à partir de leurs précurseurs cationiques

D'autres voies plus exotiques ont également été décrites :

Le groupe de Röschenhaler a ainsi préparé le CDP **4** par réaction entre la diphosphine **1** et deux équivalents d'hexafluoroacétone (Schéma 5).¹¹ Les auteurs proposent un mécanisme impliquant la formation de la bétaine **2** suivie de la migration d'un proton du méthylène vers le carbone anionique pour donner l'ylure **3** qui réagit instantanément avec un second équivalent de l'hexafluoroacétone.

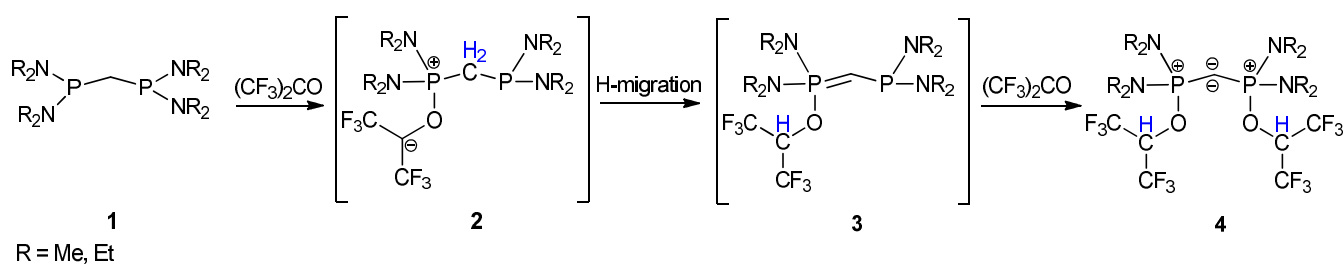


Schéma 5 : Synthèse du CDP 4

A noter également, la préparation fortuite par Schmidbaur du CDP **7** à partir du bis-phosphonium **5** (Schéma 6).¹⁴ La double méthylation du méthylène central avait pour objectif l'obtention du bis-ylure non cumulé **6**. De manière inattendue, l'addition d'une base sur **5** permet l'obtention du CDP **7** à partir d'un ylure transitoire.

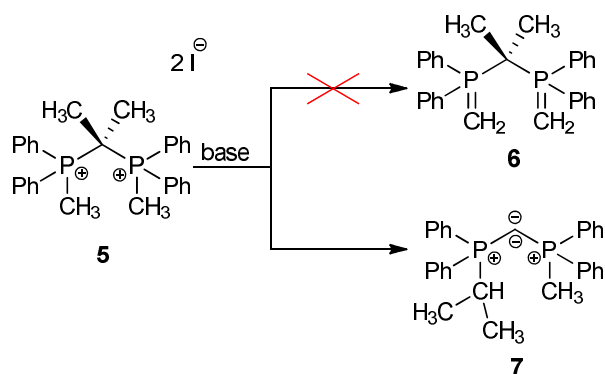


Schéma 6 : Synthèse du CDP 7

b) Analyse structurale et théorique des CDP

En tant qu'ylure de phosphonium,^{15,16} les liaisons carbone-phosphore des CDP sont fortement polarisées. Les CDP peuvent être représentés sous plusieurs formes limites afin de décrire au mieux leur situation électronique (Schéma 7).

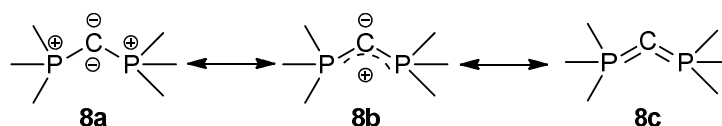


Schéma 7 : Formes limites des CDP

La structure moléculaire des carbodiphosphoranes, et plus particulièrement de l'hexaphénylcarbodiphosphorane (HPCDP), a été au cœur de plusieurs publications,^{17,18} en raison de

l'obtention de structures par diffraction des rayons-X présentant trois géométries différentes avec des angles $\widehat{PCP}$ compris entre $130,1^\circ$ et $143,8^\circ$.¹⁷

La flexibilité autour de l'atome de carbone a par la suite été rationalisée par des calculs DFT. Frenking *et al.* ont en effet démontré que la barrière énergétique entre la forme coudée et la forme linéaire est quasiment négligeable, de l'ordre de 1 à 3 kcal.mol⁻¹ (Schéma 8).⁹

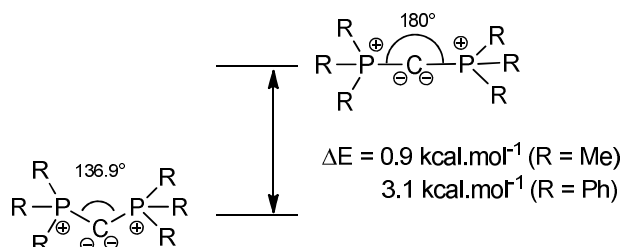


Schéma 8 : Différence d'énergie entre les formes coudée et linéaire des CDP

Cette flexibilité est également largement dépendante de la nature des substituants sur les atomes de phosphore, et une variation de l'angle $\widehat{PCP}$ de 60° peut être observée. Ainsi des analyses de diffraction des rayons-X révèlent une géométrie linéaire lorsque le phosphore porte trois groupements N(Me)_2 ,¹³ alors que la présence de deux phényles et d'un méthyle sur chacun des atomes de phosphore conduit à la structure la plus coudée, avec un angle $\widehat{PCP}$ de $121,8^\circ$,¹² proche de la géométrie observée pour un carbone sp^2 . On note également que les longueurs des liaisons P-C sont plus proches de liaisons doubles que de liaisons simples (comprises entre 1,584 et 1,648 Å pour les CDP, longueurs théoriques P-C double : 1,667 Å ; simple : 1,872 Å).¹⁹

Une analyse NBO révèle la présence de deux paires libres d'électrons sur le carbone central ainsi que deux orbitales σ -liantes P-C. Ce résultat a été confirmé par l'analyse des orbitales frontières. La HOMO-1, de symétrie σ correspond à une première paire libre, centrée sur le carbone et pointant dans la direction de l'angle $\widehat{PCP}$. D'autre part, la HOMO correspond à la seconde paire d'électrons, de symétrie π perpendiculaire au plan PCP. Cette dernière est partiellement délocalisée sur les orbitales σ^* des deux atomes de phosphore (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).^{9,8} Ce phénomène de délocalisation est en accord avec les données RX qui indiquent des liaisons P-C particulièrement courtes.

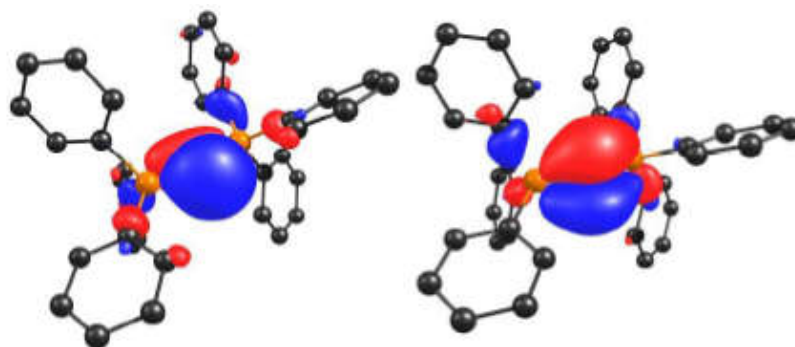


Figure 1 : HOMO (gauche) et HOMO-1 (droite) de $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$

En outre, les calculs de charge NPA révèlent une valeur largement négative de -1,4 pour l'atome de carbone, ce qui confirme la présence de charges négatives sur cet atome. Les atomes de phosphore présentent une charge positive de l'ordre de + 1,5. Ces résultats sont en bon accord avec la forte polarisation des liaisons P-C dans les ylures de phosphonium.

Quelques modèles cycliques de carbodiphosphoranes ont également été préparés. Le groupe de Schmidbaur a notamment synthétisé les dérivés **9** et **10**, mettant en évidence que la stabilité thermique dépend fortement de la tension de cycle (Schéma 9).^{12,20,21} Plus récemment, notre équipe a préparé deux autres modèles thermiquement plus stables **11a** et **11b**.²²

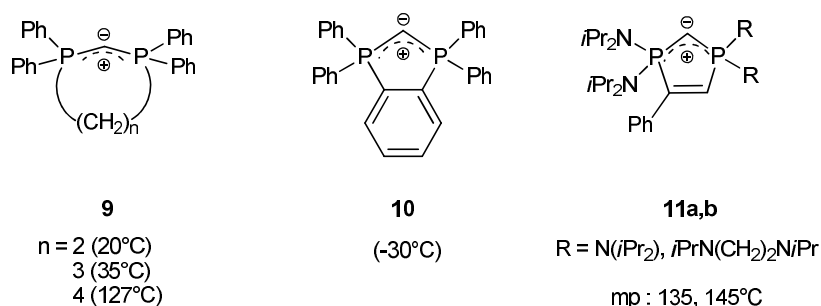


Schéma 9 : Températures de décomposition des carbodiphosphoranes cycliques

La structure du CDP cyclique **11b** a pu être confirmée par diffraction des rayons-X. Celle-ci révèle des liaisons P-C relativement courtes (1,65 Å), de l'ordre de grandeur de leur analogue linéaire. En revanche, la contrainte apportée par la structure cyclique engendre bien entendu un angle $\widehat{PCP}$ beaucoup plus fermé (105°), ce qui se traduit également par une réactivité accrue par rapport aux modèles acycliques.

2. Les carbodicarbènes

En 2007, Frenking et *al.* se sont intéressés à l'étude théorique de nouveaux complexes de carbone(0) avec des ligands carbonés, les carbodicarbènes (CDC).²³ Cette étude avait pour but d'évaluer les conséquences du remplacement des phosphines des CDP par des diaminocarbènes linéaires (tetraaminoallènes, TAA) et cycliques (NHC) (Schéma 10).

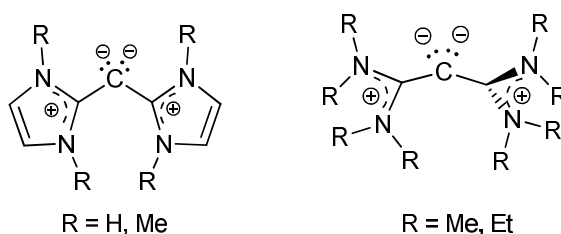


Schéma 10 : Carbodicarbènes NHC et tetraaminoallènes

Les calculs théoriques de Frenking concernant les tetraaminoallènes (TAA),²³ préparés dans les années 70,²⁴ montrent qu'ils peuvent être définis comme des complexes de C(0) malgré leur géométrie linéaire ou quasi-linéaire (respectivement $C[C(NMe_2)_2]_2$: $180,0^\circ$ et $C[C(NEt_2)_2]$: $169,5^\circ$). Tout comme les CDP, la barrière énergétique pour réduire l'angle autour de l'atome de carbone central des TAA est très faible (de l'ordre de $8,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$).²³

Les NHC étant fortement σ -donneurs et faiblement π -accepteurs, le carbone central du CDC correspondant est naturellement plus riche en électrons que celui des CDP. Tout comme les CDP, les calculs prédisent un angle autour de l'atome de carbone central des CDC très coudé ($125,8$ et $131,7^\circ$) et des liaisons C-C très courtes typiques de liaisons doubles ($1,35 \text{ \AA}$) (Tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs expérimentales et théoriques (entre parenthèses) des longueurs de liaisons et des angles des CDC

L	NHC _(H)	NHC _(Me)	TAA _(Me)	TAA _(Et)
Distance C-L (Å)	(1,359)	1,343 (1,358)	(1,330)	(1,333)
Angle $\widehat{LCL} (^\circ)$	(125,8)	134,8 (131,8)	(180,0)	(169,5)

A l'instar des carbodiphosphoranes, les CDC présentent une forte densité électronique sur le carbone central avec une HOMO-1 de symétrie σ et une HOMO de symétrie π (Figure 2). On note la forte délocalisation de la HOMO vers les hétérocycles expliquant le caractère double des liaisons C-NHC.

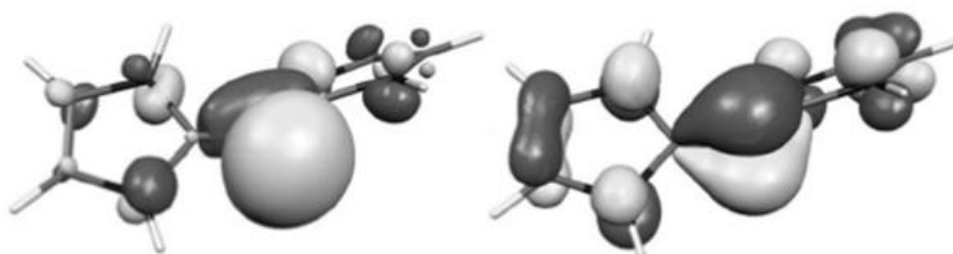


Figure 2 : HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) du CDC avec $L = \text{NHC}_{(\text{H})}$

Suite aux travaux de Frenking, le premier exemple de CDC stabilisé par des NHC **13** a été synthétisé par le groupe de Bertrand en 2008, par une double déprotonation du dication **12** (Schéma 11).²⁵ Le composé **13** a été isolé et l'étude de sa structure RX confirme les résultats théoriques de Frenking. Le CDC **13** présente un angle $\widehat{\text{C}\text{C}\text{C}}$ de $134,8^\circ$ et des longueurs de liaison C-NHC de $1,343 \text{ \AA}$, légèrement plus longues que les liaisons C=C d'un allène ($1,31 \text{ \AA}$).²⁶

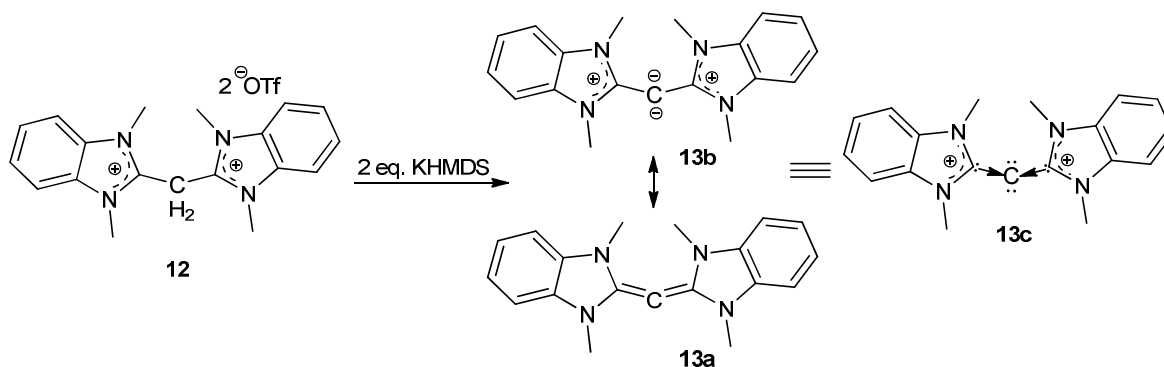


Schéma 11 : Synthèse du carbodicarbène **13**

Les deux plans N-C-N ne sont pas perpendiculaires mais décalés de 69° . Cette conformation défavorise la conjugaison π , conduisant à une densité électronique plus importante sur l'atome de carbone central. Ceci a pour conséquence l'obtention d'un carbone central qui n'est pas hybridé sp

comme dans un allène classique, mais porteur de deux paires d'électrons comme représenté par la forme limite **13b**.

Récemment, le groupe de Ong a décrit la synthèse de différents modèles de CDC stabilisés par des ligands NHC symétriques,^{27,28} et dissymétriques.²⁹ Ces derniers présentent des caractéristiques géométriques similaires au modèle de Bertrand (Tableau 1) et seront présentés dans la partie réactivité des complexes de C(0).^{30,31}

En 2016, le groupe de Bertrand a préparé le CDC **14** ne contenant aucun hétéroatome (Schéma 12).³² Les calculs DFT révèlent un environnement linéaire autour du carbone central, mais tout comme les TAA, son caractère de complexe de C(0) est mis en évidence par les calculs théoriques et par son mode de coordination avec les métaux de transition ou avec des acides de Lewis.

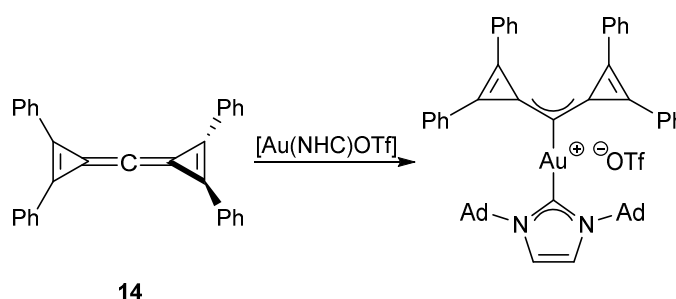


Schéma 12 : Formation d'un complexe d'or (I) avec le carbodicyclopropenylidène **14**

A l'instar des CDP, des modèles cycliques de CDC ont pu être synthétisés, et sont connus sous le nom de bent-allènes cycliques.³³ Par soucis de clarté, leurs propriétés structurales et électroniques ne seront pas développées dans ce manuscrit.

3. Complexes de C(0) mixtes

Suite aux travaux théoriques menés par Frenking, un intérêt croissant vis-à-vis des complexes de C(0) a vu le jour. Dans la suite de ce chapitre nous nous sommes intéressés aux complexes de C(0) stabilisés par deux ligands L de nature différente (phosphine, carbène, sulfures ...) qui sont également nommés bis-ylures mixtes ($L^1 \rightarrow C \leftarrow L^2$).

a) Travaux du groupe de Fujii sur les complexes C(0) stabilisés par un ligand iminosulfure

Le groupe de Fujii s'est intéressé à la préparation de plusieurs complexes de C(0), trois d'entre eux consistent en une combinaison d'un ligand soufré de type iminosulfure et d'un ligand d'une

autre nature (sulfure **16**, sélénure **17** et phosphine **18**).^{34,35} Un dernier modèle de complexe de C(0) stabilisé par deux ligands iminosulfures **15** est présenté à titre de comparaison (Schéma 13).³⁶

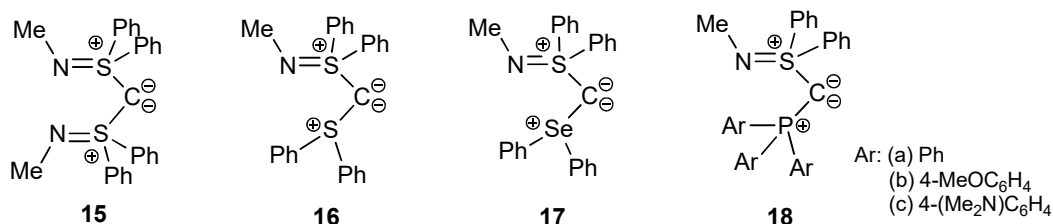


Schéma 13 : Complexes de C(0) stabilisés par un ligand iminosulfure

Ces 4 modèles sont thermiquement stables (températures de décomposition comprises entre 95°C et 164°C) et ont été obtenus par déprotonation des précurseurs cationiques correspondants. Les structures par diffraction RX de tous ces complexes de C(0) ainsi que de leurs précurseurs ont pu être obtenus, ce qui nous permet de comprendre la modulation des propriétés électroniques de l'atome de carbone central en fonction de la nature des ligands. Les données principales sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des distances et angles des complexes C(0) **15** à **18**

	15	15-H	16	16-H	17	17-H	18c	18c-H
S ^{IV} -C (Å)	1,636	1,693	1,648	1,672	1,654	1,653	1,602	1,69
E ^{II} -C (Å)	-		1,707	1,695	1,876	1,846		
P-C	-		-	-	-	-	1,663	1,734
Angle	116,8	118,0	106,7	113,5	105,5	113,8	125,6	123,6
X-C-S (°)								

E^{II} = S^{II}, Se^{II} X = S, Se, P

Dans le cas du carbodisulfure **15**, la déprotonation de **15-H** s'accompagne d'un raccourcissement de la liaison S-C (1,693 Å pour **15-H** contre 1,636 Å pour **15**). Ceci s'explique par la bonne aptitude du ligand iminosulfure à stabiliser la charge électronique portée par le carbone central. Cette tendance est retrouvée avec les autres modèles (**16**, **17**, **18**). Dans le cas du complexe **18c** présentant un ligand phosphine, la liaison P-C est également plus courte que dans le précurseur cationique **18c-H**

(respectivement 1,663 Å et 1,734 Å), là encore en raison de la capacité du groupement phosphonium à stabiliser une charge négative en α .

A l'inverse dans le cas des composés **16** et **17**, on observe un allongement des liaisons S^{II}-C de **16** (1,707 Å) et Se-C de **17** (1,876 Å) en comparaison avec leur précurseur protoné (1,695 Å et 1,846 Å, respectivement pour **16-H** et **17-H**). Ce résultat s'explique par la présence de doublets non-liants sur les atomes de S^{II} et de Se^{II}, qui engendrent des répulsions électroniques avec les paires libres du carbone central et favorisent une géométrie anti-périplanaire dans laquelle ces répulsions sont minimisées. Elles expliquent également la contraction considérable des angles $\widehat{SCS}$ et $\widehat{SCSe}$ observée après déprotonation (respectivement -6,8° et -8,3°).

Les calculs NBO révèlent des orbitales HOMO et HOMO-1 similaires aux orbitales correspondantes des CDP (Tableau 3). Les niveaux énergétiques de la HOMO nous indiquent que le remplacement d'un ligand S^{IV} dans **15** par des ligands S^{II} ou Se^{II} améliore la nucléophilie du carbone central. De même, parmi les modèles **18a-c**, le complexe **18c** présente le caractère nucléophile le plus conséquent en raison de la présence du groupement NMe₂, meilleur π -donneur. A noter que ce dernier modèle est stable vis-à-vis de l'air et de l'humidité.

Tableau 3 : Comparaison des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et HOMO-1 des complexes **15-18**

	15	16	17	18a	18b	18c
HOMO [eV]	-5,26	-5,08	-5,09	-5,05	-4,86	-4,58
HOMO-1 [eV]	-5,56	-5,32	-5,36	-5,27	-5,07	-4,73

valeurs calculées au niveau B3PW91/6-311G(d,p)

Ces résultats théoriques de nucléophilie sont corroborés par des mesures expérimentales de voltamétrie cyclique (Tableau 4). On retrouve par ordre croissant les complexes de C(0) suivants : **15** < **16** < **17** < **18**.

Tableau 4 : Comparaison des potentiels standards des complexes C(0) **15** à **18**

	15	16	17	18
E ^{onset} _{ox} [V]	-0,45	-0,73	-0,92	-1,04

b) *Etude comparative des carbophosphinocarbènes et analogues*

Le groupe de Fürstner s'est intéressé à une autre famille de complexes de C(0), les carbophosphinocarbènes **19** à **21** (Schéma 15).^{37,38} Ils consistent en la combinaison d'un ligand de type phosphine et d'un carbène. Cette étude démontre que la nature électronique ainsi que la géométrie des carbènes utilisés modifient considérablement les propriétés des complexes C(0) correspondants.

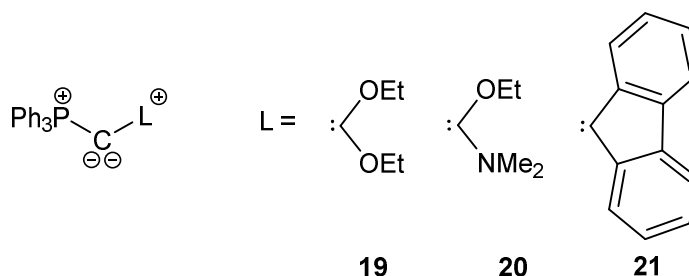
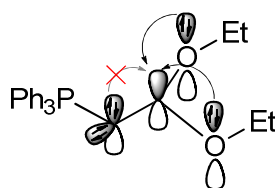


Schéma 14 : Les carbophosphinocarbènes

Comme nous l'avons vu pour les CDC, les carbènes stabilisés par deux hétéroatomes sont des ligands connus pour être de bons σ -donneurs faiblement π -accepteurs. En effet, la π -donation des hétéroatomes vers le centre carbénique a pour conséquence une augmentation du niveau énergétique de la LUMO, la rendant difficilement accessible. De ce fait les complexes de C(0) correspondants présentent un caractère nucléophile très fort de par l'impossibilité des électrons présents sur l'atome de carbone central d'être délocalisés (Schéma 15).

Schéma 15 : Propriétés électroniques du diéthoxycarbophosphorane **19**

En revanche, avec le carbène **21**, qui est fortement π -accepteur de par l'absence d'hétéroéléments, on observe des propriétés électroniques du complexe de C(0) complètement différentes. En effet, on se retrouve ici avec un système donneur-accepteur sur le carbone(0), laissant à penser que la forme carbénique zwitterionique devrait avoir un poids statistique conséquent. L'analyse par RMN du ^{13}C valide complètement cette hypothèse avec un déplacement chimique pour le carbone central à 198,8 ppm, qui apparaît sous la forme d'un doublet ($J_{\text{CP}} = 7,4 \text{ Hz}$) (Schéma 16). Ce déplacement chimique rappelle celui observé pour les NHC ($\delta^{13}\text{C}$ de 210 à 230

ppm),^{2,39} et contraste avec les déplacements chimiques ^{13}C plus blindés des complexes de carbone (0) usuellement observés ($\delta^{13}\text{C}$: -3,4 à 40,1 ppm).⁴⁰

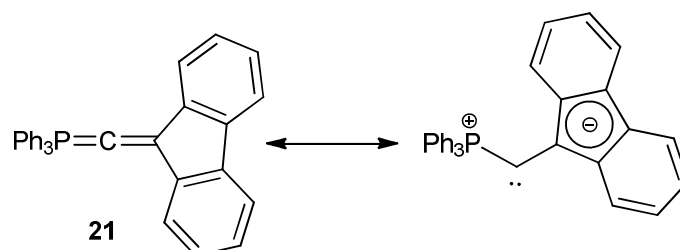


Schéma 16 : Carbène zwitterionique **21**

c) Travaux de notre équipe sur les bis-ylures mixtes

Différents modèles de bis-ylures mixtes phosphore-soufre (PCS) ont été synthétisés, au sein de notre laboratoire.^{41,42,43} Les modèles acycliques **22** et cycliques **23** ont pu être isolés (Schéma 17). Dans les deux cas, ils sont obtenus par déprotonation de leur précurseur cationique.

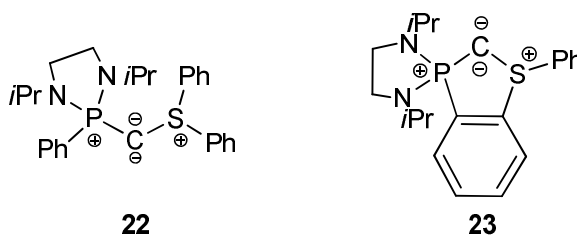
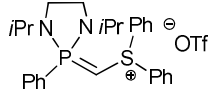
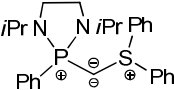
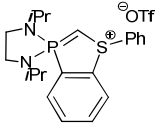
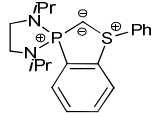


Schéma 17 : Bis-ylures (P,S) acyclique **22** et cyclique **23**

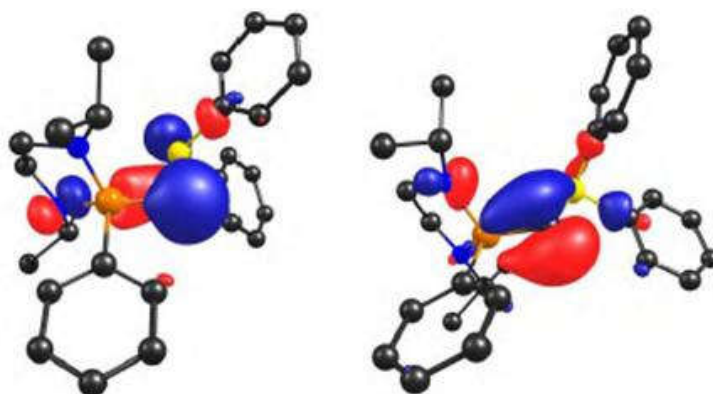
Le bis-ylure **22** présente une structure autour de l'atome de carbone central très coudée, avec un angle de $109,8^\circ$ (Tableau 5). Cette contraction est également observée au niveau du précurseur **22-H** avec un angle $\widehat{PCS}$ très fermé de $116,6^\circ$. Dans les deux cas, ces structures coudées peuvent être attribuées à la présence de la paire libre sur l'atome de soufre. Ce phénomène a également été observé pour les modèles de Fujii. De plus, les longueurs des liaisons P-C et S-C de **22** sont caractéristiques de liaisons doubles.^{19,44} Pour le modèle cyclique **23**, sa structure RX n'a pas pu être obtenue, et les valeurs données dans le tableau 5 correspondent aux calculs DFT. Ces valeurs suivent les mêmes tendances que celles du modèle acyclique.

Tableau 5 : Comparaison des longueurs de liaisons et angles obtenus expérimentalement pour les structures moléculaires **22-H**, **22** et **23-H** et par calcul DFT pour **23**.

				
	22-H	22	23-H	23
Angle P-C-S (°)	116,6	109,8	116,2	(109)
P-C (Å)	1,690	1,667	1,683	(1,68)
S-C (Å)	1,687	1,684	1,690	(1,68)

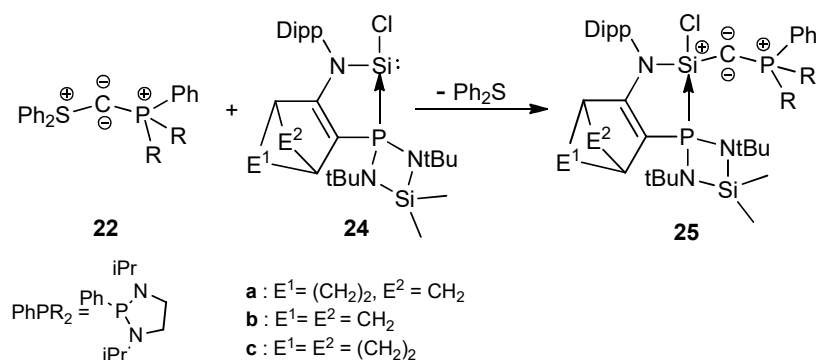
valeurs calculées au niveau B3PW91/6-311G(d,p)

Les calculs NBO révèlent une orbitale HOMO-1 de symétrie σ , centrée sur l'atome de carbone central et dans le plan PCS, ainsi qu'une orbitale HOMO de symétrie π partiellement délocalisée vers les hétéroatomes et perpendiculaire au plan (Figure 3).

**Figure 3** : HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) du PCS **22**

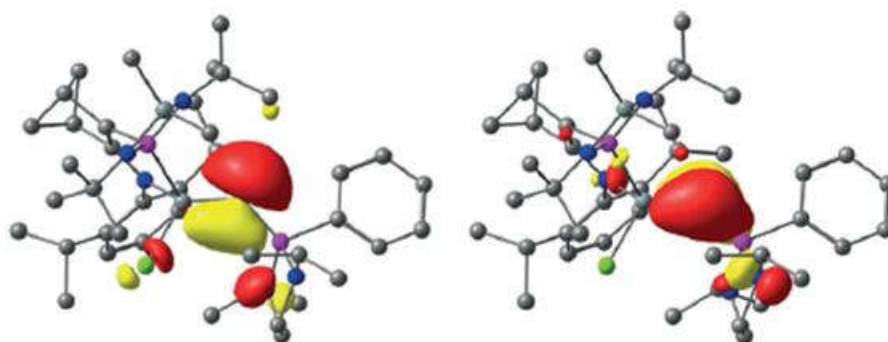
De la même manière que les CDP, ces deux modèles présentent de fortes différences de stabilité : **22** est stable à température ambiante,⁴¹ alors que le modèle cyclique **23** subit une réaction de réarrangement dès 0°C.⁴² Comme attendue, la réactivité de **23** est bien sûr accrue en raison de la structure cyclique, celle-ci sera développée dans la suite de ce chapitre (cf partie III).

Très récemment, un nouveau type de complexes de C(0) avec un ligand phosphine et un ligand silylène a été préparé dans l'équipe (**25a-c**).⁴³ Ils ont été obtenus par substitution du groupement sulfure du PCS **22** par un silylène **24a-c** (Schéma 18).

Schéma 18 : Synthèse des bis-ylures P,Si **25a-c**

L'analyse structurale de **25b** révèle un angle $\widehat{\text{PCSi}}$ coudé ($140,07^\circ$), et une distance P-C (1,623 à 1,628 Å) de l'ordre de grandeur de liaisons doubles, similaires à celles observées pour les CDP (1,629-1,637 Å). On note que les liaisons Si-C (1,684-1,698 Å) sont similaires à celles observées pour les 1-silaallènes ($\text{Si}=\text{C}_{\text{sp}}$: 1,694-1,704 Å).⁴⁵ Ces valeurs révèlent un caractère de complexe de carbone (0) marqué.

Les calculs DFT révèlent une densité électronique sur l'atome de carbone central supérieure à celles calculées pour les autres complexes C(0). Ce résultat peut s'expliquer par la très forte donation du ligand silylène, connu pour être un meilleur donneur que les phosphines et les NHC.^{46,47} Les calculs NBO révèlent une orbitale HOMO de symétrie π perpendiculaire au plan PCSi, partiellement délocalisée vers les hétéroatomes, similaires aux autres bis-ylures (Figure 4). En revanche, l'orbitale HOMO-1 de symétrie σ qui se trouve dans le plan PCSi, est notablement déformée vers l'atome de silicium. Cette situation particulière a été confirmée par analyse expérimentale de la distribution de la densité électronique (EDD) confirmant une interaction π entre l'orbitale n_{OC} avec le silicium par hyper-conjugaison négative.

Figure 4 : HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) du bis-ylure **25b**

II. Coordination des complexes de C(0) aux métaux de transitions

Toutes les études montrent que les complexes de C(0) présentent une forte densité électronique sur l'atome de carbone central et une structure coudée (ou structure linéaire très flexible). Ces caractéristiques électroniques et structurales, en font d'excellents candidats pour la coordination de métaux de transition. De par la présence de deux paires libres sur l'atome de carbone central, plusieurs modes de coordinations peuvent être attendues en fonction du nombre d'électrons partagés. S'il est légitime d'envisager un mode de coordination classique de type η^1 de l'atome de carbone central vers un métal de transition, par donation de 2 électrons, la participation de la seconde paire libre est également possible menant à une donation de 4 électrons vers un ou plusieurs métaux.

1. Complexes organométalliques présentant une coordination de type η^1 -monométallique

Les CDP ont été les premiers complexes C(0) à être étudiés en tant que ligands pour les métaux de transitions,¹⁰ et en particulier l'hexaphénylcarbodiphosphorane (HPCDP).

a) Coordination aux métaux du groupe 6

Très peu d'exemples de coordination des complexes de C(0) aux métaux du groupe 6 ont été décrits. Le groupe de Kaska a travaillé sur la coordination de l'HPCDP à un complexe de tungstène carbonyle.¹⁰ L'ajout du complexe précurseur $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ à une solution d'hexaphénylcarbodiphosphorane conduit à la formation du complexe **26** (Schéma 19), dans laquelle la coordination du CDP est de type η^1 .

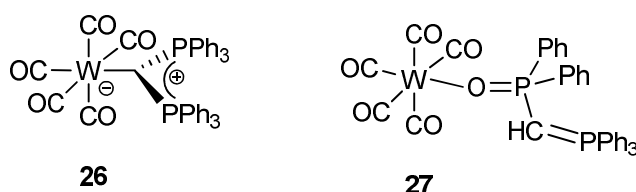


Schéma 19 : Complexes de tungstènes **26** et **27**

Bien que la structure du composé n'ait pas été obtenue par diffraction RX, Kaska *et al.* se sont basés sur plusieurs données spectroscopiques afin d'établir la structure du complexe. Le déplacement chimique de **26** en RMN ^{31}P est proche de celui des sels cationiques $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C-R}]^+\text{X}^-$ (18,4 – 20,9 ppm).⁴⁸ De plus, l'analyse infrarouge du composé **26** révèle la présence de 3 bandes d'élongations des CO, ce qui est attendue pour des complexes du type $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$. Le complexe **26** est stable sous atmosphère inerte à température ambiante. En revanche, la présence d'eau entraîne

l'oxydation d'une des phosphines avec formation du complexe de tungstène **27**, qui a pu être identifié par diffraction des rayons-X (Schéma 19).

En revanche, la réaction entre l'HPCDP et le tungstène hexacarbonyle sous irradiation mène à la formation du complexe acétylénique **28** (Schéma 20).¹⁰ Là encore la structure n'a pas pu être déterminée par DRX, seules les données infrarouges et de spectroscopie de masse ont permis d'identifier le complexe **28** résultant d'une réaction de Wittig entre l'HPCDP et un carbonyle du complexe de tungstène. Ce type de réaction a également pu être observé dans le cas des métaux du groupe 7 (cf. II.1.b)).⁴⁹

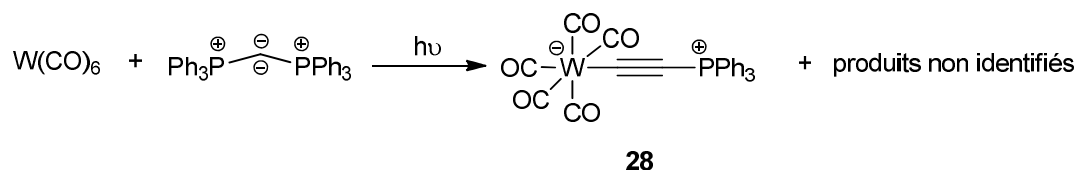


Schéma 20 : Réaction sous irradiation de l'HPCDP avec le précurseur hexacarbonyle de tungstène

D'autre part, un complexe de molybdène carbonyle **29** a pu être obtenu, par substitution d'un ligand CO par une molécule de bis-ylure P,S cyclique **23**.⁴² Cependant, **29** étant instable en solution, un réarrangement est observé menant à la formation du complexe **31**, présentant une coordination bidente au molybdène par les atomes de carbone et de soufre. Ce réarrangement a été rationalisé par calculs DFT, qui suggèrent la formation d'un métallacyclopropane **30** comme premier état de transition, mettant en jeu la coordination des deux paires libres du bis-ylure **23**.

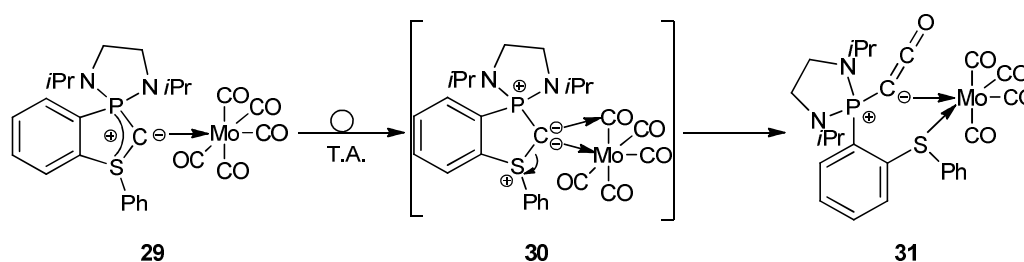
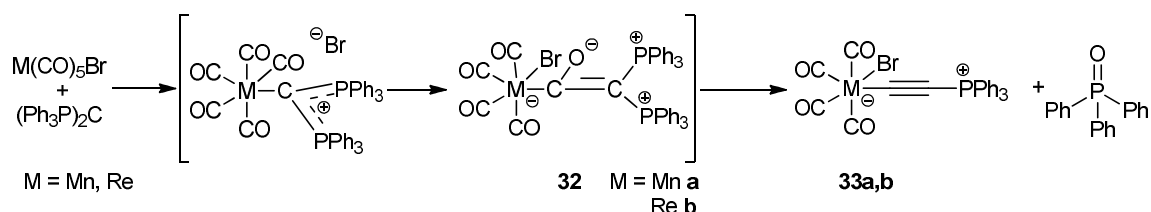


Schéma 21 : Complexe bis-ylure – Molybdène **29** et son réarrangement

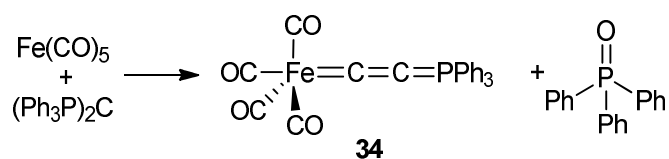
b) Coordination aux métaux du groupe 7

La coordination de l'HPCDP aux précurseurs carbonyles de Mn(I) ou de Re(I) mène à la formation de complexes instables **32a,b**,⁴⁹ qui se réarrangent via une réaction de Wittig intramoléculaire, entre un CO et l'une des fonctions ylures du CDP, pour former les complexes **33a,b** et un équivalent d'oxyde de triphénylphosphine (Schéma 22).

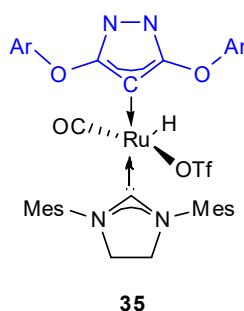
Schéma 22 : Formation des complexes acétyléniques **33a,b** (M = Mn, Re)

c) Coordination aux métaux du groupe 8

La coordination des complexes de C(0) aux métaux de transition du groupe 8 a été très peu étudiée. L'un des rares exemples concerne la coordination de l'HPCDP à un complexe de fer pentacarbonyle (Schéma 23).⁵⁰ Comme dans le cas des métaux du groupe 7, une réaction de Wittig intramoléculaire conduit à un complexe de type hétéroallène (**34**). Ce complexe **34** présente une liaison P=C (1,694 Å) de l'ordre d'une liaison double (1,667 Å) ainsi qu'un angle $\widehat{PCC}$ de 162,1° légèrement plus fermé que dans le cas d'un carbone hybridé sp.

Schéma 23 : Synthèse du complexe de Fe(0) carbonyle **34**

Plus récemment, le groupe de Stephan a rapporté dans la littérature l'isolation d'un complexe de ruthénium **35** stabilisé par un ligand de type bent-allène cyclique (Schéma 24).⁵¹

Schéma 24 : Complexe de Ruthénium **35**

Les auteurs ont montré que le complexe **35** est actif en catalyse pour des réactions d'hydrogénation d'oléfines non activées. Ce dernier fait preuve d'une meilleure activité

catalytique que le complexe de ruthénium homologue qui présente un ligand phosphine à la place du ligand C(0). Plus généralement, il fait parti des meilleurs catalyseurs décrit pour ce type de réaction. Les auteurs attribuent cette augmentation d'activité à la participation du deuxième doublet d'électrons présent sur l'atome de carbone central, ce dernier favoriserait la stabilisation des intermédiaires réactionnels cationiques.

d) Coordination aux métaux du groupe 9

Plusieurs exemples de complexes de Rh(I),^{22,25,29,42} et dans une moindre mesure de complexes d'Ir(I),⁵² où les complexes de C(0) sont liés *via* une coordination¹η ont été décrits (Schéma 25). Les analyses par diffraction des Rayons-X ont permis de confirmer sans ambiguïté ce mode de coordination dans les complexes de Rhodium.

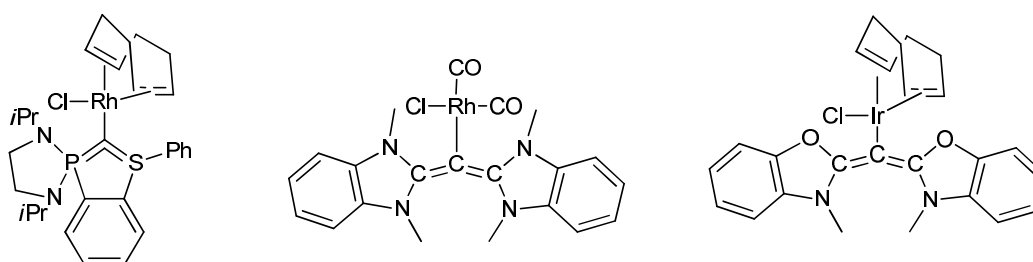


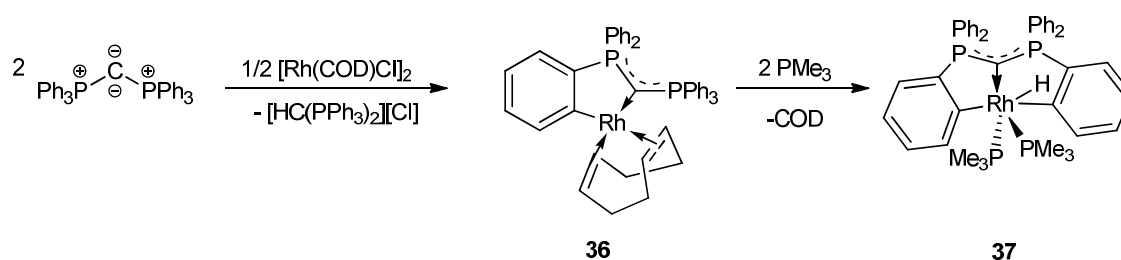
Schéma 25 : Coordination de divers complexes de C(0) aux métaux du groupe 9

Aucune réaction de Wittig intramoléculaire n'a été observée avec ces complexes carbonyles de rhodium (I) et d'iridium (I), probablement en raison de la géométrie plan carré ($[M(L)(CO)_2Cl]$). De plus, l'obtention de divers complexes $[Rh(L)(CO)_2Cl]$ a permis d'évaluer le pouvoir de σ -donation des complexes de C(0) grâce à la spectroscopie infrarouge et à la fréquence de vibration des groupements carbonyl obtenu par spectroscopie infrarouge. En effet, plus la donation d'un ligand vers le métal est forte, plus la rétrodonation de ce dernier vers les groupements CO est importante. On observe alors un déplacement des bandes d'absorption IR correspondantes au CO vers des nombres d'onde plus petits (Tableau 6).^{53,54,55,56} Les complexes C(0) apparaissent comme plus fortement σ -donneurs que les carbènes NHC et CAAC (amino(alkyl) carbène cyclique). Cela peut être expliqué par la plus faible électronégativité du phosphore en comparaison avec les atomes d'azote et même de carbone. Les CDP cycliques font partie des ligands les plus σ -donneurs connus à l'heure actuelle.^{22,57}

Tableau 6 : Valeurs moyennes des élongations des bandes CO dans les complexes $[\text{Rh}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ^[22,25,33,57]

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{L}-\text{Rh}-\text{CO} \\ \\ \text{CO} \end{array}$					
L					
$\nu \text{ CO (cm}^{-1}\text{)}$	2001	2014	2018	2036	2039

L'hexaphénylcarbodiphosphorane peut également se lier de façon plus atypique au rhodium (Schéma 26). Ainsi, deux équivalents de CDP peuvent réagir avec un demi équivalent du dimère $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ pour former le complexe pince **36**.⁵⁸ Ce complexe est obtenu par une première coordination de l'HPCDP par l'atome de carbone central sur le centre métallique suivi d'une ortho-métallation sur l'un des phényles porté par l'un des atomes de phosphore. Les auteurs suggèrent que la formation de **36** résulte de la déprotonation d'un complexe hydruure de rhodium (III) intermédiaire par le second équivalent de CDP. L'ajout de 2 équivalents de triméthylphosphine conduit à la formation d'un complexe d'hydruure de rhodium (III) **37** par déplacement du ligand COD, suivie d'une seconde ortho-métallation d'un phényle.

**Schéma 26** : Synthèse du complexe pince de Rh(III) **37**

La très bonne σ -donation des complexes de C(0) a encouragé leur utilisation en tant que ligand et les complexes résultant ont été testés en catalyse. Ainsi le groupe de Meek a synthétisé des

complexes pinces de Rh(I)-CDC **38**, présentant une coordination de type η^1 entre l'atome de carbone central et le centre métallique (Schéma 27).⁵⁹ Dans le cas présent, l'atome de carbone central adopte la géométrie d'un carbone hybridé sp^2 ($\widehat{CCC} = 122,4^\circ$). On note que l'atome de rhodium est également stabilisé par la présence de deux phosphines sur le ligand CDC, permettant ainsi la formation d'un complexe tridenté stable à 16 électrons.

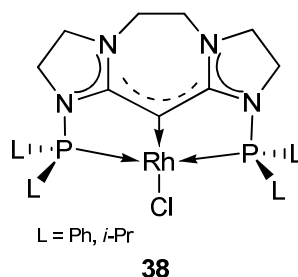


Schéma 27 : Complexes pinces de Rh-CDC **38**

Les complexes **38-Ph** et **38-*i*Pr**, en présence d'un abstracteur d'halogène, permettent des réactions d'hydroamination intermoléculaires catalytiques de diènes (Tableau 7).⁵⁹ La procédure développée par Meek *et al.* est compatible à la fois aux alkyle- et aryle-amines, permettant l'obtention des produits de type Markovnikov avec une bonne sélectivité.

Tableau 7 : Hydroamination catalysée par **41-Ph** et **41-*i*Pr** entre le phényl-1,3-butadiène et les aryle- et alkyle-amines

amine	Catalyseur, mol %	Temp (°C)	Time (h)	Conv (%)	Rdt (%)
C ₆ H ₅ NH ₂	38-Ph , 1	60	24	88	71
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	38-<i>i</i>Pr , 2	60	24	96	91
Morpholine	38-<i>i</i>Pr , 3	80	48	92	89
Bn(Me)NH	38-<i>i</i>Pr , 5	80	48	74	72

Une seconde étude menée par Meek *et al.* met en avant l'activité catalytique du complexe de Rh-CDC **39** dans les réactions d'hydroarylation des diènes en présence d'une charge catalytique d'acide de Lewis (Schéma 28).⁶⁰ Ces réactions sont régiosélectives, compatibles avec divers diènes (terminaux et internes) et tolèrent une large gamme de groupements fonctionnels (esters, halogénures d'alkyles, esters boroniques).

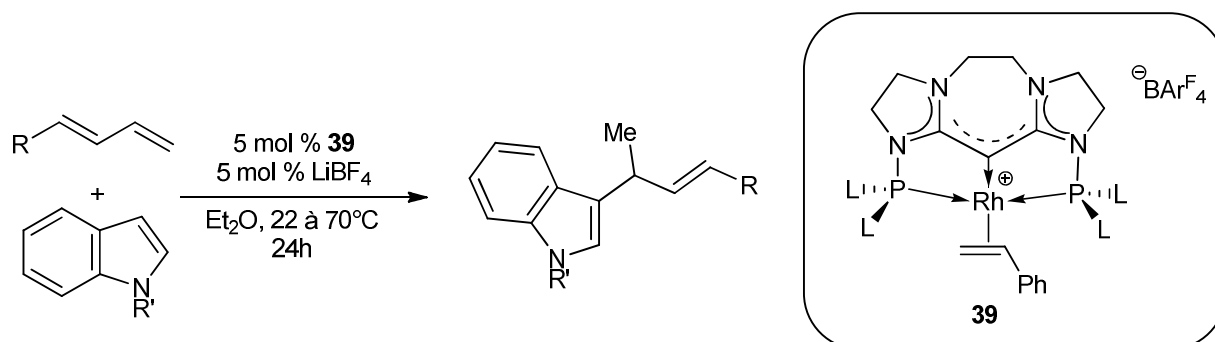


Schéma 28 : Réaction d'hydroarylation des diènes catalysée par le complexe **39**

Les auteurs ont mené divers tests mécanistiques qui montrent que la présence d'une deuxième paire d'électrons sur l'atome de carbone central du ligand CDC du complexe **39** permet de coordonner, de façon réversible, un acide de Lewis, entraînant ainsi une diminution de la densité électronique sur le centre métallique. *In fine*, ce phénomène facilite la substitution de l'oléfine et donc la réaction d'hydroarylation.

e) Coordination aux métaux du groupe 10

La coordination de l'hexaphénylcarbodiphosphorane au complexe précurseur de nickel carbonyle $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mène à la formation de deux complexes différents **40** et **41** selon le solvant de réaction utilisé (Schéma 29).⁶¹ L'HPCDP se coordine de façon η^1 dans les deux cas par le carbone central. Le complexe **40** présente 18 électrons autour de l'atome de nickel et adopte une géométrie tétraédrique. En revanche, la perte d'un ligand CO mène à la formation du complexe trigonal plan **41** à 16 électrons. Les analyses IR de ces deux composés révèlent une plus grande rétrodonation dans le cas de **41** (1983 cm^{-1} à 1936 cm^{-1} , respectivement pour **40** et **41**). Cette observation est corrélée par les données de diffraction des rayons-X, qui révèlent un raccourcissement de la liaison Ni-C de $0,12\text{ \AA}$ entre le complexe **40** et le complexe **41**. Néanmoins, la seconde paire d'électrons du carbone central reste délocalisée sur le ligand CDP et n'est pas impliquée dans la coordination avec le centre

métallique, comme l'indique les liaisons P-C équivalentes dans les deux complexes (P-C : 1,681 / 1,674 Å pour **40** et 1,677 / 1,676 Å pour **41**).

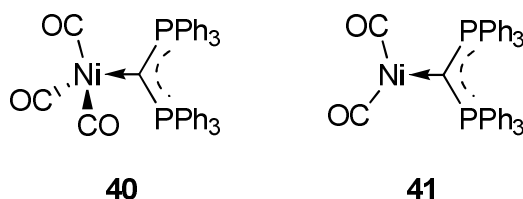


Schéma 29 : Complexes de Nickel carbonyles **40** et **41**

Les complexes de C(0) se coordinent aux précurseurs de Pd(II) et de Pt(II) de la même manière qu'aux précurseurs de Rh(I). Donneurs de deux électrons, ils forment des liaisons de type η^1 avec les centres métalliques (Schéma 30).^{22,27} Si la géométrie des complexes de C(0) le permet, une réaction d'ortho-méallation des phényles peut être observée afin de stabiliser le complexe obtenu (**44** et **45**).^{22,58} On note que dans le cas des complexes **42** et **43** présentant un ligand CDP ou CDC acyclique, l'atome de carbone central adopte la géométrie d'un carbone hybridé sp^2 ($\widehat{CCC} = 119,7^\circ$ et $122,4^\circ$, respectivement pour **42** et **43**).

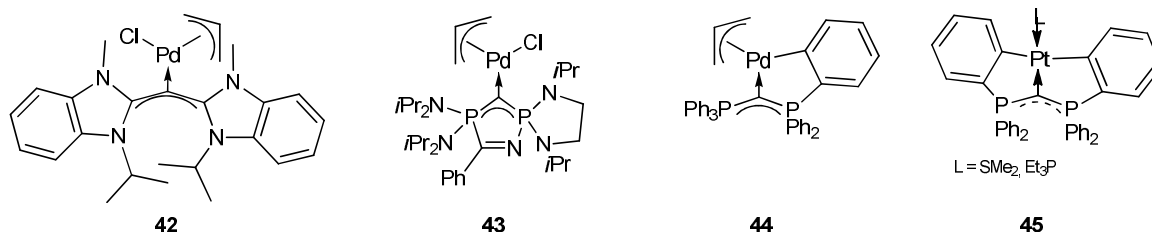
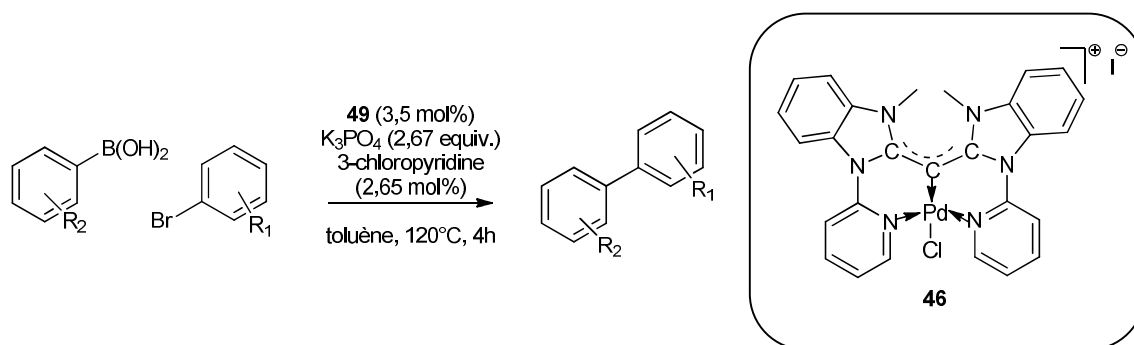


Schéma 30 : Complexes de Pd(II) et Pt(II)

Par ailleurs, un complexe pince de palladium **46**, mettant en jeu un ligand CDC, a été utilisé en catalyse par Ong *et al.* (Schéma 31).²⁸ Ce dernier se révèle très actif pour les réactions de couplage de Suzuki-Miyaura. D'excellents rendements sont obtenus avec les bromures d'aryles porteurs de groupements électro-attracteurs (93 à 99 %). Néanmoins, l'utilisation de bromures d'aryles plus riches en électrons permet également d'obtenir les produits de couplages avec des rendements corrects (71 à 77 %). Cette réaction catalytique tolère l'encombrement stérique sur le bromure d'aryle, en revanche, l'utilisation d'acides boroniques encombrés permet seulement un accès limité aux produits de couplage correspondants.

Schéma 31 : Activité catalytique du complexe pince Pd-CDC **46**

Le complexe **46** s'est également révélé un excellent catalyseur pour les réactions de couplages de Mizoroki-Heck en milieu aqueux. Ce catalyseur est aussi actif vis-à-vis des bromures d'aryles que des chlorures d'aryles. Il présente une haute tolérance à divers groupements fonctionnels, permettant d'obtenir des produits de couplage avec des rendements allant de 82 % à 99 %.

f) Coordination aux métaux du groupe 11

De nombreux exemples de complexes de CDP coordonnés à des métaux du groupe 11 par une liaison de type η^1 existent dans la littérature. Ces derniers sont généralement obtenus par l'addition d'un complexe précurseur chloré sur un équivalent de complexe C(0).⁶² En outre, une métathèse du ligand X permet l'accès à d'autres complexes de la même famille (Schéma 32).^{63,64}

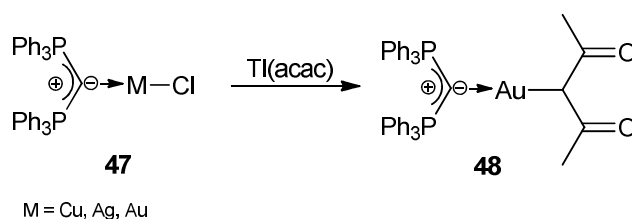


Schéma 32 : Complexes du groupe 11 avec l'HPCDP

De la même manière, les bis-ylures de Fujii,^{35,64} les carbodicarbènes (TAA)⁶⁵ ainsi que les bis-ylures P,S se coordinent aux métaux du groupe 11 *via* une liaison η^1 , permettant l'accès aux complexes **49**, **50** et **51** (Schéma 33). Précédemment, nous avons montré que les tétraaminocarbènes présentent une géométrie linéaire. Néanmoins, la flexibilité de ces derniers est illustrée par la formation du complexe **50** dans lequel l'angle $\widehat{CCC}$ vaut $118,5^\circ$.

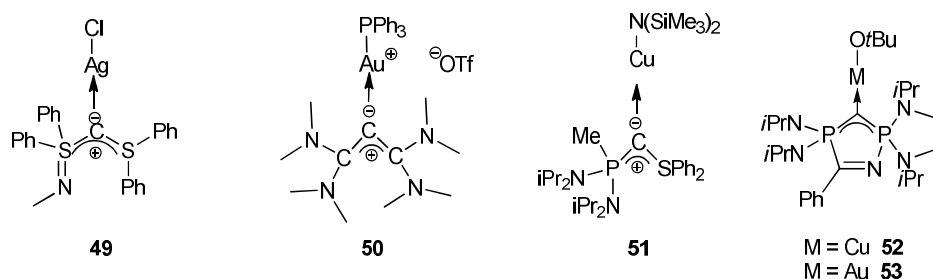


Schéma 33 : Complexes du groupe 11 avec des bis-ylures et CDC

Les complexes de Cu(I) **52** et d'Au(I) **53** ont également pu être testés en catalyse par notre équipe.⁶⁶ En effet, ces deux complexes sont actifs pour des réactions d'hydroamination ainsi que d'hydroalkoxylation de l'acrylonitrile et favorisent la formation sélective des produits anti-Markovnikov. Le complexe de Cu(I) **52** montre généralement une réactivité plus importante que son analogue **53**. On note également que les réactions d'hydroalkoxylation (entre 12 et 40 h) sont plus lentes que les réactions d'hydroamination (~ 2 h). Pour les réactions d'hydroalkoxylation catalysées par le complexe Cu(I) **52**, une conversion de 72 % est obtenue à température ambiante après 40 h lorsque le substrat utilisé est le phénol. Les auteurs notent que cette performance catalytique est supérieure à celle observée pour des complexes analogues de Cu(I)-NHC (64 %, 80°C, 40 h).⁶⁷ Le catalyseur **52** montre des signes de décomposition, empêchant un accès à un meilleur taux de conversion.

Tout comme pour les NHC, la coordination de deux ligands C(0) à un atome de cuivre ou d'argent permet l'obtention de complexes cationiques Cu(I) **54** et Ag(I) **55** (Schéma 34).^{35,68}

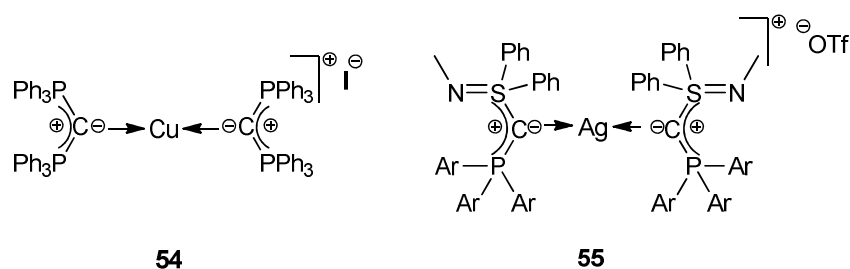


Schéma 34 : Complexes disubstitués de Cu(I) et Ag(I)

De plus, le groupe de Fujii a montré que les complexes d'argent peuvent être utilisés en tant que réactif de transfert de ligand C(0).³⁵ En effet les auteurs ont observé une réaction de transmétallation du complexe d'argent **56** lorsqu'il est mis en présence d'un équivalent de complexe d'or [AuCl(PPh₃)₃]

et d'un équivalent de l'abstracteur d'halogène AgSbF_6 . Le complexe d'or mononucléaire **57** a été isolé avec un bon rendement (Schéma 35).

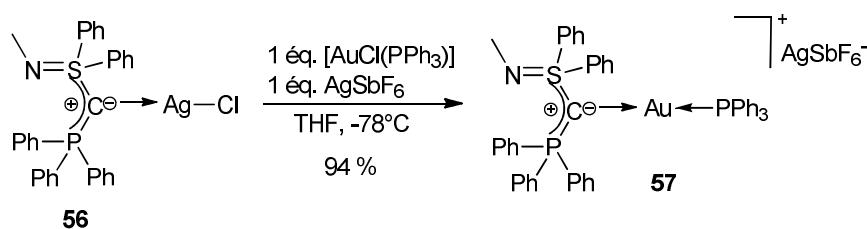


Schéma 35 : Obtention du complexe d'or **57** par réaction de transmétallation à partir du complexe d'argent **56**

2. Coordination des complexes C(0) par donation de 4 électrons

La présence de deux paires libres sur l'atome de carbone central des complexes C(0) peut permettre à ces derniers d'être donneurs de 4 électrons. Plusieurs modes de coordination peuvent alors être envisagés.

Il est alors pertinent de citer le complexe de rhénium **58** synthétisé par le groupe de Sundermeyer (Schéma 36).⁶⁹ Le ligand HPCDP partage alors ces 4 électrons avec le centre métallique. En effet, la liaison Re-C très courte de ce complexe affiche un caractère double, révélant la participation de la seconde paire d'électron du carbone central dans la coordination avec le centre métallique. De plus, les liaisons P-C sont plus longues (1,77 Å) que celle du ligand libre (1,63 Å), confirmant une moins bonne délocalisation de l'orbitale π vers les hétéroatomes.

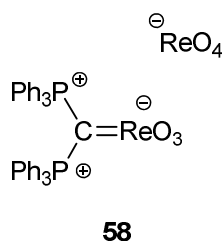


Schéma 36 : Complexe cationique d'oxyde de rhénium **58** avec le ligand HPCDP

Les premiers complexes métalliques dinucléaires décrits mettent en jeu la coordination des CDPs à deux atomes d'or (**59**, **60**, Schéma 37).^{37,63,70} Par la suite, des modèles similaires ont été obtenus par coordination de carbophosphinocarbènes (complexe **61**) et de bis-ylures (complexe **62**, Schéma 37).^{35,37,64}

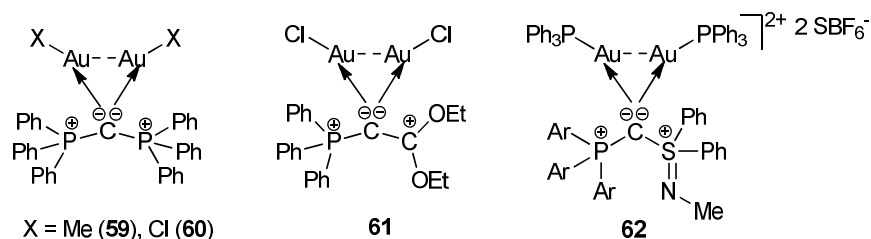


Schéma 37 : Complexes dinucléaires d'or

Les structures RX de ces complexes dinucléaires d'or révèlent que l'atome de carbone central adopte une hybridation sp^3 et est coordonné aux deux atomes d'or par des liaisons de type η^1 .^{71,72} En effet, les angles PCP et PCS des complexes **59** et **62** ($117,3^\circ$ et $115,6^\circ$, respectivement) sont plus fermés que ceux des ligands libres correspondant (respectivement $131,7^\circ$ et $125,6^\circ$). De plus, les liaisons P-C de **59** ($1,776 \text{ \AA}$) sont plus longues que celles du ligand libre ($1,635 \text{ \AA}$), il en est de même pour le complexe **62** (P-C : $1,788 \text{ \AA}$ et S-C : $1,737 \text{ \AA}$) en comparaison avec le bis-ylure P,S libre (P-C : $1,663 \text{ \AA}$ et S-C : $1,602 \text{ \AA}$). Ces données indiquent bien que la deuxième paire d'électrons n'est plus délocalisée sur les hétéroatomes. Les distances Au-Au très courtes, comprises entre $2,95$ et $3,14 \text{ \AA}$, témoignent d'une interaction aurophile, pouvant favoriser ce mode de coordination.

Des complexes hétéro-bimétalliques présentant un mode de coordination κ^3 ou κ^4 , et faisant intervenir l'orbitale π de l'atome centrale des CDP, ont également pu être synthétisés. Le complexe d'Au-Cu **63** d'Alcarazo *et al.* et l'un des rares modèles de complexes bimétallique présentant une coordination κ^3 (Schéma 38).³⁷ La présence d'un groupement pyridine sur l'un des atomes de phosphore du CDP permet la stabilisation de l'atome de cuivre. La distance Au-Cu de $2,8483 \text{ \AA}$ traduit d'une faible interaction métalophile.

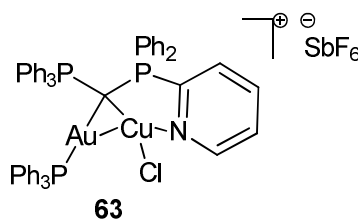


Schéma 38 : Complexe bimétallique Au-Cu-CDP

Les groupes de Peringer et de Mizuta ont également apporté leur contribution à la préparation de complexes hétéro-bimétalliques avec la synthèse de complexes d'or-palladium (**64**) et d'argent-platine (**65**) respectivement (Schéma 39).^{73,74} Ces deux complexes présentent une coordination de type κ^4 , avec des distances Au-Pd de 2,8900 Å et Ag-Pt de 2,8602 Å.

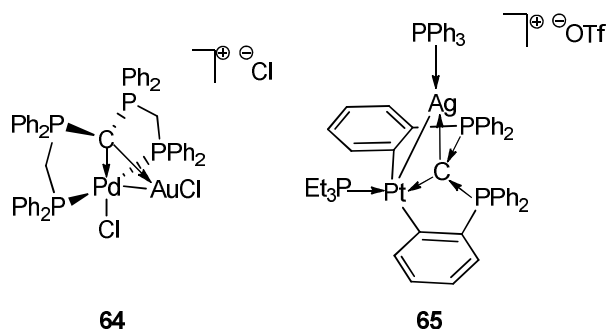


Schéma 39 : Complexes hétéro-bimétalliques **64** et **65**

Plus récemment, plusieurs clusters mono et bimétallique ont été décrits dans la littérature par les groupes de Fujii et Mizuta (Schéma 40).^{74,75} Dans les deux cas, les orbitales π des atomes de carbones centraux des bis-ylures ou CDP sont engagés dans des liaisons avec un deuxième site métalliques. Le cluster tetranucléaire d'argent **66** présente une coordination de type κ^3 : le troisième site de coordination est possible grâce à la présence d'un groupement iminosulfane. L'atome de platine du complexe dinucléaire Ag-Pt **67** est également stabilisé grâce à la coordination de deux groupements phényles présents sur les atomes de phosphore du CDP.

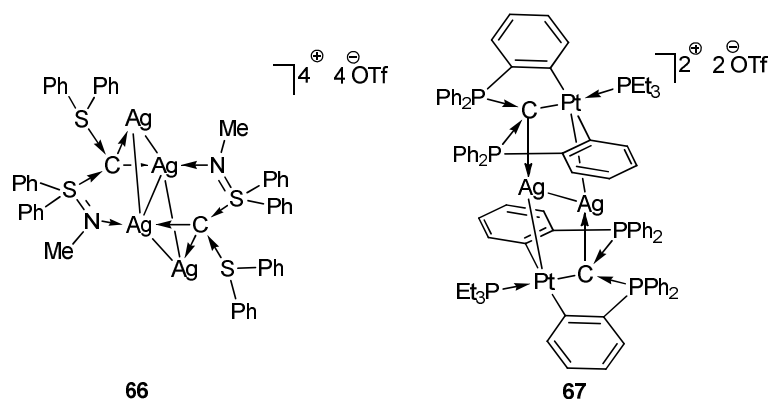


Schéma 40 : Clusters mono- et bi-métalliques

III. Réactivité chimique

1. Libération du carbone central des complexes de Carbone(0)

De par la présence de deux fonctions ylures de phosphonium cumulées sur un même atome de carbone, ils peuvent réagir avec deux équivalents de dérivés carbonylés pour donner un allène et deux équivalents d'oxyde de phosphine *via* une double réaction de Wittig (Schéma 41).^{76,77} A travers cette réaction, les carbodiphosphoranes se comportent formellement en tant que source de carbone (0), puisque le carbone central se retrouve au cœur de l'allène.

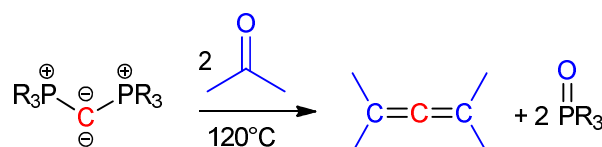


Schéma 41 : Transfert du carbone central des CDP *via* double réaction de Wittig

Les CDP ont également la capacité de libérer un seul de leurs ligands phosphine, à travers l'activation petites molécules telle que CO₂ et CS₂ (Schéma 42).^{78,79,80} Dans un premier temps, une attaque nucléophile des CDP conduit à des structures zwitterioniques stables avec le dioxyde de carbone **68** ou le disulfure de carbone **69**. En chauffant ces adduits, les phosphacumulènes **70** et **71** sont obtenus par une réaction de Wittig intramoléculaire.

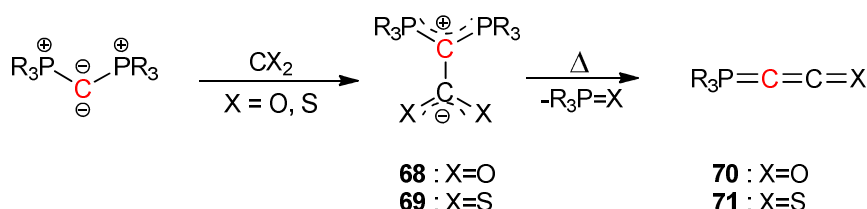
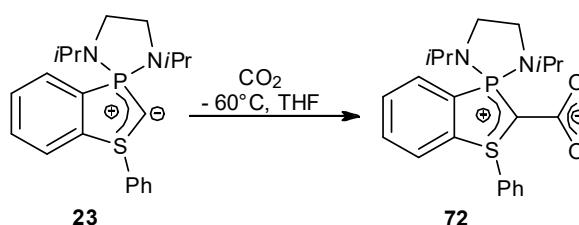
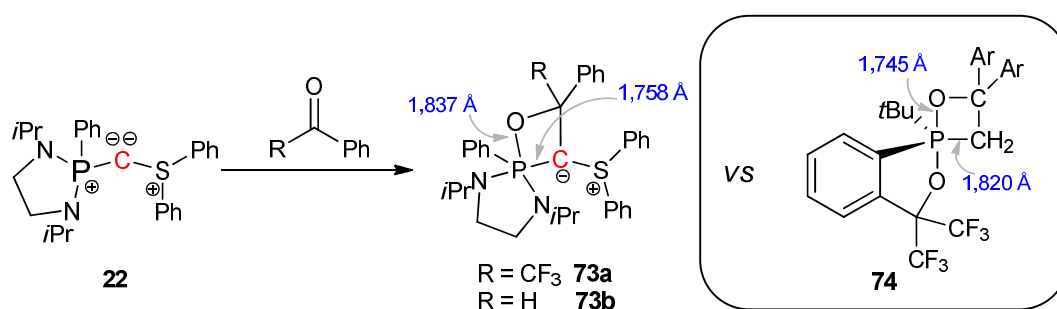


Schéma 42 : Activation de CO₂ et CS₂, synthèse de phosphacumulènes

Le bis-ylure P,S cyclique **23** peut également activer le CO₂ et former un adduit zwitterionique **72** (Schéma 43).⁴² Dans ce cas, aucune réaction de Wittig intramoléculaire n'a pas pu être observée même à haute température. L'encombrement et la rigidité autour de l'atome spiranique de phosphore défavorise probablement la réaction de Wittig.

Schéma 43 : Activation du CO₂ par le bis-ylure **27**

Les CDP ne sont pas les seuls complexes de carbone (0) qui ont la capacité de transférer leur atome de carbone central. Dans ce domaine, les bis-ylures P,S sont les candidats les plus prometteurs, puisqu'ils permettent la libération séquentielle de l'atome de carbone central.^{41,42,81} Ainsi, le modèle acyclique **22** réagit avec des composés carbonylés pour former des oxaphosphétanes extrêmement stables **73** (Schéma 44).^{82,41} Classiquement, ce sont des intermédiaires réactionnels mais dans le cas présent, ils sont parfaitement stables et il est nécessaire de chauffer à plus de 160°C pendant 2 heures pour observer la formation de l'oxyde de phosphine correspondante. Cette stabilité inhabituelle s'explique par la présence d'une charge négative sur le carbone central. L'analyse par diffraction des rayons X de l'oxaphosphétane indique une liaison P-C particulièrement courte (1,759 Å et 1,820 Å, pour **73a** et **74** respectivement), et une liaison P-O longue (1,837 Å pour **73a** au lieu de 1,745 Å pour un oxaphosphétane classique **74**). La délocalisation de la charge négative vers l'atome de phosphore s'accompagne donc d'une élongation de la liaison P-O défavorisant ainsi la réaction de Wittig.⁸²

Schéma 44 : Formation de l'oxaphosphétane **73**

Afin de confirmer cette hypothèse, l'ajout d'un acide de Lewis ou d'un acide de Brønsted pour piéger cette paire libre fut envisagée.⁴¹ L'utilisation d'une quantité catalytique de sel de Cu(I) permet en effet de promouvoir la réaction de Wittig, menant à la formation d'un cumulène, dont les deux atomes de carbones centraux proviennent de deux molécules de bis-ylures (Schéma 45).

De la même manière, l'ajout d'un équivalent de thiophénol permet de protoner le carbone central et mène à la formation transitoire d'une oléfine (Schéma 45). En fonction de la polarité de cette dernière, deux types de produits peuvent être obtenus (vinylthioéther ou dithioéther). Dans les deux cas, les produits obtenus présentent en leur sein l'atome de carbone issu du bis-ylure **22**.

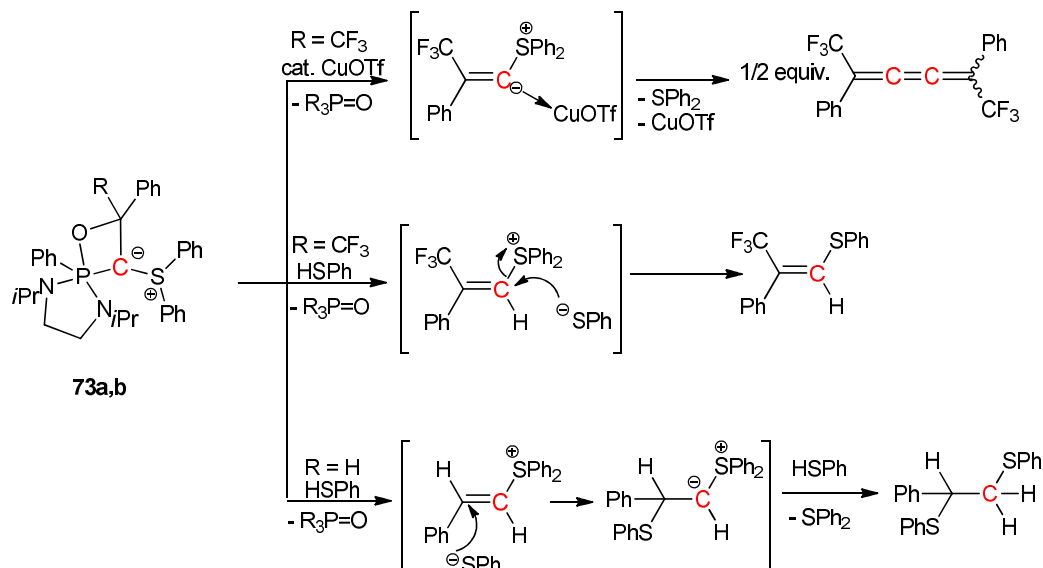


Schéma 45 : Activation de la réaction de Wittig par ajout d'un additif aux oxaphosphétanes **61a,b**

L'insertion de la fonction bis-ylure P,S dans un cycle a permis d'augmenter la réactivité de ces espèces grâce à la tension de cycle.⁴² En effet, le bis-ylure cyclique **23** réagit à -60°C sans additif avec des composés carbonylés, pour former l'oxyde de phosphine **75** et libérer son atome de carbone central (Schéma 46). La nature des produits obtenus dépend également des dérivés carbonylés utilisés.

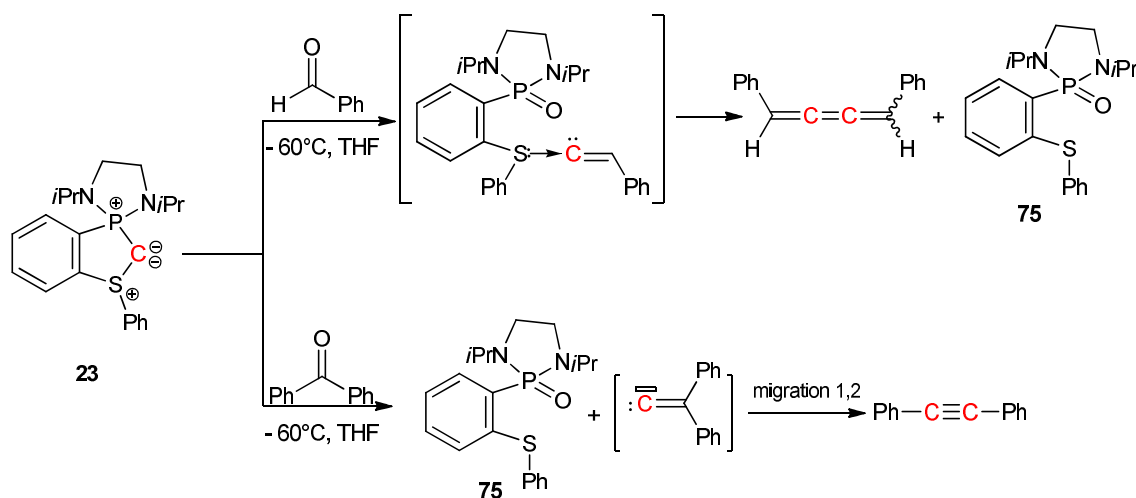


Schéma 46 : Réaction de libération du carbone central du bis-ylure **23**

Avec une cétone pauvre en électrons, la formation de l'oxaphosphétane **76** correspondant est observée (Schéma 47).⁴² Le composé **76** étant stable à température ambiante, l'ajout d'un additif de type X-H est alors nécessaire afin de libérer séquentiellement l'atome de carbone.

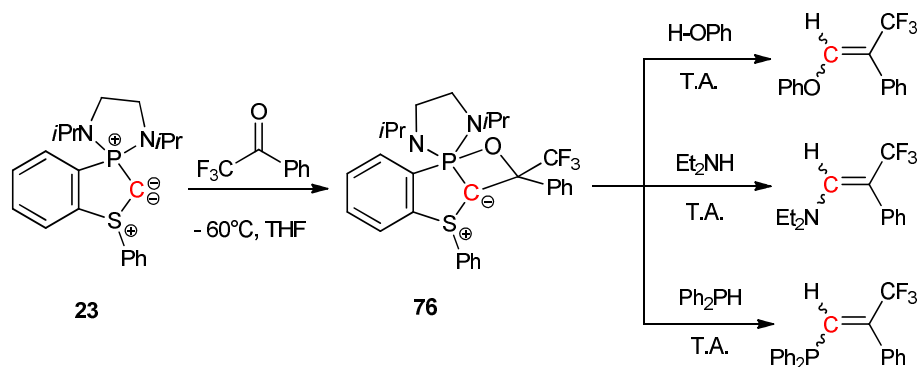


Schéma 47 : Réaction de Wittig entre le bis-ylure **23** et la trifluoroacétophénone avec ajout de d'additif de type H-X

2. Complexes de C(0) en organocatalyse

Les complexes de carbone (0) peuvent également être utilisés comme catalyseurs. Cela est notamment le cas pour le bis-ylure P,S acyclique **22**, qui catalyse l'hydroacylation du benzaldéhyde (Schéma 48).⁴¹ En effet, la réaction du bis-ylure **22** avec un excès de benzaldéhyde à 160°C pendant 2 heures conduit à la conversion totale de l'aldéhyde en benzoate de benzyle. Des tests stœchiométriques ont permis de mettre en évidence la formation de l'oxaphosphétane **73b** en tant qu'intermédiaire de réaction.

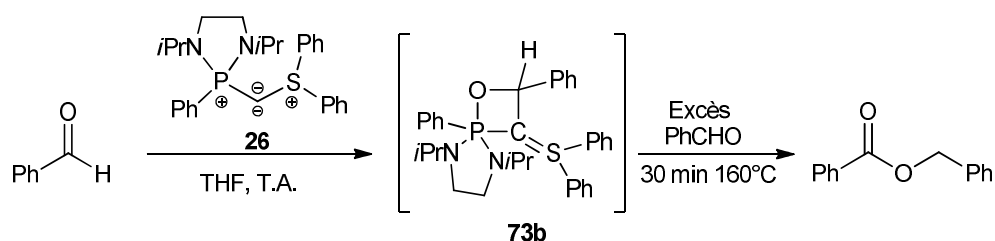


Schéma 48 : Réaction d'hydroacylation catalysée par le bis-ylure **26**

Le mécanisme proposé met en jeu un transfert d'hydrure de l'oxaphosphétane **73b** à un deuxième équivalent de benzaldéhyde, formant ainsi l'alcoolate correspondant et un dérivé d'ylure carbonylé cationique **77** (Schéma 49). Par la suite, l'attaque nucléophile de l'alcoolate sur le carbonyle de **77** conduit à la formation de l'ester et permet de régénérer le bis-ylure.

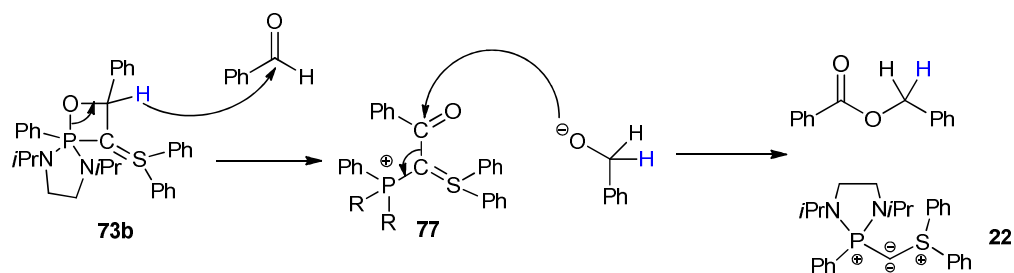
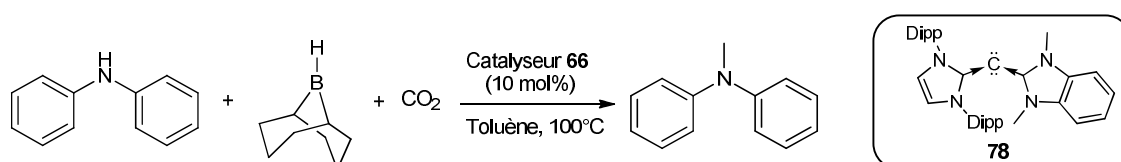


Schéma 49 : Mécanisme proposé pour la réaction d'hydroacylation

Plus récemment, le groupe d'Ong a décrit la méthylation des amines primaire et secondaire catalysée par un CDC (Schéma 50).²⁹ Ces réactions mettent en jeu l'utilisation du CO₂ en tant que source de C(1). Les amines réagissent avec le 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN) sous atmosphère de CO₂, en présence de 10 mol % de CDC **78**. Ces conditions opératoires ont permis, selon le substrat, l'obtention des amines méthylés avec des rendements allant de 24 à 97 %.

Schéma 50 : Réaction de méthylation catalysée par le CDC **78**

IV. Perspectives

Ce chapitre bibliographique nous a permis de dresser un état de l'art des complexes de carbone (0). Ces espèces sont de bons ligands pour les métaux de transition, et la présence de deux paires libres sur l'atome de carbone central permet l'accès à des complexes originaux.

De plus, certains de ces composés ont la capacité d'agir en tant que source de carbone atomique. Les bis-ylures P,S sont les candidats les plus prometteurs, pouvant libérer leur atome de carbone central séquentiellement. Le modèle cyclique développé au sein de notre laboratoire est particulièrement intéressant puisqu'il a la capacité de transférer un carbone atomique dans des conditions très douces et sans l'aide d'un additif. Cependant, ce modèle présente une tension due au cycle à 5 chaînons qui le rend instable thermiquement et limite sa manipulation.

Les différents modèles de bis-ylures P,S présentent un mode de réactivité similaire vis-à-vis des composés carbonylés. Dans un premier temps, c'est toujours la fonction ylure de phosphonium qui réagit *via* à une réaction de Wittig, la partie soufrée réagit dans un second temps. Il est alors pertinent de se demander si une modification du ligand soufré ne pourrait pas inverser l'ordre de réaction en jouant sur la réactivité de l'ylure de soufre.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'articule autour de deux objectifs : dans un premier temps la synthèse d'un nouveau bis-ylure P,S cyclique à 6 chaînons présentant une tension de cycle moins importante que le modèle précédemment décrit et de ce fait une stabilité thermique accrue. Dans un second temps nous nous intéresserons à la synthèse d'un nouveau modèle de bis-ylure acyclique stable, présentant une fonction ylure de sulfoxonium. Ce dernier devrait induire une réactivité différente des modèles précédents. De plus, la présence d'un second site de coordination *via* la fonction sulfoxide pourrait favoriser des modes de coordination originaux.

Références bibliographiques

- (1) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (1), 39–92.
- (2) Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3333–3384.
- (3) Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (19), 6463–6466.
- (4) Igau, A.; Baceiredo, A.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28* (5), 621–622.
- (5) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363.
- (6) A l'exception du modèle : cyclopropenyliidène carbène de Bertrand *et al.*
Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadieu, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2006**, *312* (5774), 722–724.
- (7) Ramirez, F.; Desai, N. B.; Hansen, B.; McKelvie, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (16), 3539–3540.
- (8) Tonner, R.; Öxler, F.; Neumüller, B.; Petz, W.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (47), 8038–8042.
- (9) Tonner, R.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (11), 3260–3272.
- (10) Kaska, W. C.; Mitchell, D. K.; Reichelderfer, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47* (2), 391–402.
- (11) Shevchenko, I. V.; Mikolenko, R. N.; Lork, E.; Röschenthaler, G.-V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (9), 2377–2383.
- (12) Schmidbaur, H.; Costa, T. *Chem. Ber.* **1981**, *114* (9), 3063–3069.
- (13) Appel, R.; Baumeister, U.; Knoch, F. *Chem. Ber.* **1983**, *116* (6), 2275–2284.
- (14) Wohlleben, A.; Schmidbaur, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16* (6), 417–418.
- (15) Mitchell, D. J.; Wolfe, S.; Schlegel, H. B. *Can. J. Chem.* **1981**, *59* (23), 3280–3292.
- (16) Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (5), 1339–1374.
- (17) Schmidbaur, H.; Hasslberger, G.; Deschler, U.; Schubert, U.; Kappenstein, C.; Frank, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18* (5), 408–409.
- (18) Vincent, A. T.; Wheatley, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *0* (5), 617–622.
- (19) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed.; Ithaca, Cornell University Press, New York, 1960.
- (20) Bowmaker, G. A.; Herr, R.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1983**, *116* (11), 3567–3579.
- (21) Schmidbaur, H.; Costa, T.; Milewski-Mahrla, B.; Schubert, U. *Chem.* **1980**, *92* (7), 557–558.
- (22) Marrot, S.; Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (16), 2598–2601.
- (23) Tonner, R.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (45), 8695–8698.
- (24) Viehe, H. G.; Janousek, Z.; Gompfer, R.; Lach, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12* (7), 566–567.
- (25) Dyker, C. A.; Lavallo, V.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (17), 3206–3209.
- (26) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, *0* (12), S1–S19.
- (27) Chen, W.-C.; Hsu, Y.-C.; Lee, C.-Y.; Yap, G. P. A.; Ong, T.-G. *Organometallics* **2013**, *32* (8), 2435–2442.
- (28) Hsu, Y.-C.; Shen, J.-S.; Lin, B.-C.; Chen, W.-C.; Chan, Y.-T.; Ching, W.-M.; Yap, G. P. A.; Hsu, C.-P.; Ong, T.-G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (8), 2420–2424.
- (29) Chen, W.-C.; Shen, J.-S.; Jurca, T.; Peng, C.-J.; Lin, Y.-H.; Wang, Y.-P.; Shih, W.-C.; Yap, G. P. A.; Ong, T.-G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (50), 15207–15212.
- (30) Chen, W.-C.; Lee, C.-Y.; Lin, B.-C.; Hsu, Y.-C.; Shen, J.-S.; Hsu, C.-P.; Yap, G. P. A.; Ong, T.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (3), 914–917.
- (31) Chen, W.-C.; Shih, W.-C.; Jurca, T.; Zhao, L.; Andrada, D. M.; Peng, C.-J.; Chang, C.-C.; Liu, S.; Wang, Y.-P.; Wen, Y.-S.; Yap, G. P. A.; Hsu, C.-P.; Frenking, G.; Ong, T.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12830–12836.
- (32) Prankevicus, C.; Liu, L.; Bertrand, G.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (18), 5536–5540.

- (33) Lavallo, V.; Dyker, C. A.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (29), 5411–5414.
- (34) Morosaki, T.; Suzuki, T.; Wang, W.-W.; Nagase, S.; Fujii, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (36), 9569–9571.
- (35) Morosaki, T.; Wang, W.-W.; Nagase, S.; Fujii, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (43), 15405–15411.
- (36) Fujii, T.; Ikeda, T.; Mikami, T.; Suzuki, T.; Yoshimura, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (14), 2576–2578.
- (37) Alcarazo, M.; Lehmann, C. W.; Anoop, A.; Thiel, W.; Fürstner, A. *Nat Chem* **2009**, 1 (4), 295–301.
- (38) Alcarazo, M. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (9), 1839–1845.
- (39) Despagne, E.; Gornitzka, H.; Rozhenko, A. B.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (15), 2835–2837.
- (40) Guha, A. K.; Borthakur, B.; Phukan, A. K. *J. Org. Chem.* **2015**, 80 (14), 7301–7304.
- (41) Dellus, N.; Kato, T.; Bagán, X.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (38), 6798–6801.
- (42) Escudié, Y. Synthèse et Réactivité d'espèces Divalentes Neutres Du Carbone : Bis-Ylures P,S Cycliques et Carbènes Capto-Datifs Cycliques. Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2014.
- (43) Troadec, T.; Wasano, T.; Lenk, R.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Hashizume, D.; Saito, Y.; Nakata, N.; Branchadell, V.; Kato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (24), 6891–6895.
- (44) Trinajstić, N. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9 (12), 1529–1532.
- (45) Spirk, S.; Belaj, F.; Albering, J. H.; Pietschnig, R. F. *Organometallics* **2010**, 29 (13), 2981–2986.
- (46) Troadec, T.; Prades, A.; Rodriguez, R.; Mirgalet, R.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Kato, T. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (16), 8234–8240.
- (47) Meltzer, A.; Inoue, S.; Präsang, C.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (9), 3038–3046.
- (48) Driscoll, J. S.; Grisley, D. W.; Pustinger, J. V.; Harris, J. E.; Matthews, C. N. *J. Org. Chem.* **1964**, 29 (8), 2427–2431.
- (49) Kaska, W. C.; Mitchell, D. K.; Reichelderfer, R. F.; Korte, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (9), 2847–2854.
- (50) Petz, W.; Weller, F. **1996**, 51b, 1598.
- (51) Pranckevicius, C.; Fan, L.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (16), 5582–5589.
- (52) Ruiz, D. A.; Melaimi, M.; Bertrand, G. *Chem. Asian J.* **2013**, 8 (12), 2940–2942.
- (53) Canac, Y.; Lepetit, C. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (1), 667–675.
- (54) Tonner, R.; Frenking, G. *Organometallics* **2009**, 28 (13), 3901–3905.
- (55) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77 (3), 313–348.
- (56) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, 22 (8), 1663–1667.
- (57) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (47), 8810–8849.
- (58) Kubo, K.; Jones, N. D.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (15), 5314–5315.
- (59) Goldfogel, M. J.; Roberts, C. C.; Meek, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (17), 6227–6230.
- (60) Roberts, C. C.; Matías, D. M.; Goldfogel, M. J.; Meek, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (20), 6488–6491.
- (61) Petz, W.; Weller, F.; Uddin, J.; Frenking, G. *Organometallics* **1999**, 18 (4), 619–626.
- (62) Schmidbaur, H.; Zybille, C. E.; Müller, G.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22 (9), 729–730.
- (63) Vicente, J.; Singhal, A. R.; Jones, P. G. *Organometallics* **2002**, 21 (26), 5887–5900.
- (64) Morosaki, T.; Iijima, R.; Suzuki, T.; Wang, W.-W.; Nagase, S.; Fujii, T. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23 (36), 8694–8702.
- (65) Fürstner, A.; Alcarazo, M.; Goddard, R.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (17), 3210–3214.
- (66) Corberán, R.; Marrot, S.; Dellus, N.; Merceron-Saffon, N.; Kato, T.; Peris, E.; Baceiredo, A. *Organometallics* **2009**, 28 (1), 326–330.
- (67) Munro-Leighton, C.; Blue, E. D.; Gunnoe, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (5), 1446–1447.

- (68) Petz, W.; Neumüller, B.; Klein, S.; Frenking, G. *Organometallics* **2011**, 30 (12), 3330–3339.
- (69) Sundermeyer, J.; Weber, K.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Organometallics* **1994**, 13 (7), 2560–2562.
- (70) Schmidbaur, H.; Gasser, O. *Angew. Chem.* **1976**, 88 (16), 542–543.
- (71) Esterhuysen, C.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (36), 9944–9956.
- (72) Esterhuysen, C.; Frenking, G. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (37), 13349–13356.
- (73) Reitsamer, C.; Schuh, W.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Peringer, P. *Organometallics* **2009**, 28 (22), 6617–6620.
- (74) Kubo, K.; Okitsu, H.; Miwa, H.; Kume, S.; Cavell, R. G.; Mizuta, T. *Organometallics* **2017**, 36 (2), 266–274.
- (75) Morosaki, T.; Suzuki, T.; Fujii, T. *Organometallics* **2016**, 35 (16), 2715–2721.
- (76) Matthews, C. N.; Birum, G. H. *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2 (12), 373–379.
- (77) Ratts, K. W.; Partos, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91 (22), 6112–6115.
- (78) Birum, G. H.; Matthews, C. N. *J. Org. Chem.* **1967**, 32 (11), 3554–3559.
- (79) Matthews, C. N.; Birum, G. H. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 7 (46), 5707–5710.
- (80) Petz, W.; Kutschera, C.; Heitbaum, M.; Frenking, G.; Tonner, R.; Neumüller, B. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (5), 1263–1274.
- (81) Dellus, N. Bis-Ylures-P,S : Équivalents Synthétiques de Carbone Atomique Asymétrique. Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011.
- (82) Kojima, S.; Sugino, M.; Matsukawa, S.; Nakamoto, M.; Akiba, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (26), 7674–7675.

Chapitre II : Tentative de synthèse d'un nouveau bis-ylure P,S cyclique

Introduction

Comme indiqué dans le chapitre bibliographique, les bis-ylures P,S ont la particularité de pouvoir libérer l'atome de carbone central faisant de ces derniers des sources de carbone atomique. Le modèle cyclique développé par Yannick Escudé est tout particulièrement intéressant puisque ce transfert de « carbone atomique » se fait dans des conditions très douces.¹ Cependant, la tension de cycle de ce motif à 5 chaînons s'accompagne d'une instabilité thermique très pénalisante en matière de manipulation. Dans le but d'augmenter la stabilité de ce type de bis-ylure cyclique, la synthèse d'un modèle cyclique à 6 chaînons est envisagée (Schéma 1).^{2,3} Nous avons opté pour un squelette carboné de type naphthalène péri-substitué en raison de la disponibilité et la facilité de fonctionnalisation de ce substrat en plus de l'absence d'hydrogène acides, paramètre essentiel pour éviter des problèmes de sélectivité/reprotonation lors de la préparation des bis-ylures.

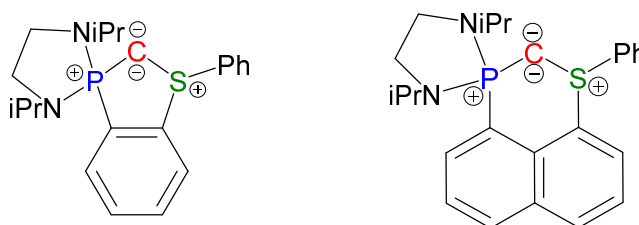


Schéma 1 : Bis-ylures P,S cycliques à 5 et 6 chaînons

I. Cyclisation *via* une double substitution nucléophile sur un dihalogénométhane

La synthèse du premier modèle de bis-ylure P,S cyclique à 5 chaînons est décrite dans le Schéma 2.¹ L'étape clé de cette synthèse est la réaction de cyclisation, qui est réalisée *via* une double substitution nucléophile (inter puis intramoléculaire) entre un phosphino-sulfure et un dihalogénométhane. Le dication ainsi obtenu est ensuite doublement déprotoné à l'aide d'une base forte.

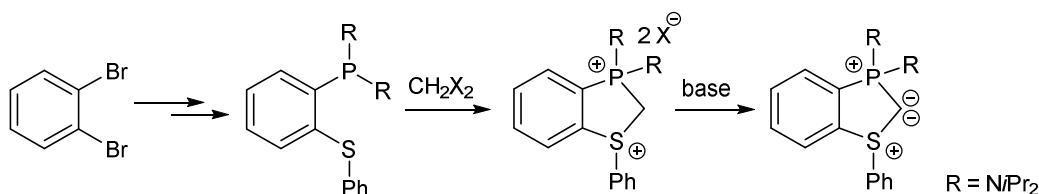


Schéma 2 : Synthèse du 1^{er} bis-ylure P,S cyclique

Fort de ces résultats, nous avons adopté cette même stratégie afin d'obtenir le bis-ylure P,S cyclique à 6 chaînons.

La substitution séquentielle du 1,8-diiodonaphtalène a permis la préparation du 1-phosphino-8-sulfino-naphtalène **2** en deux étapes (Schéma 3).^{4,5}

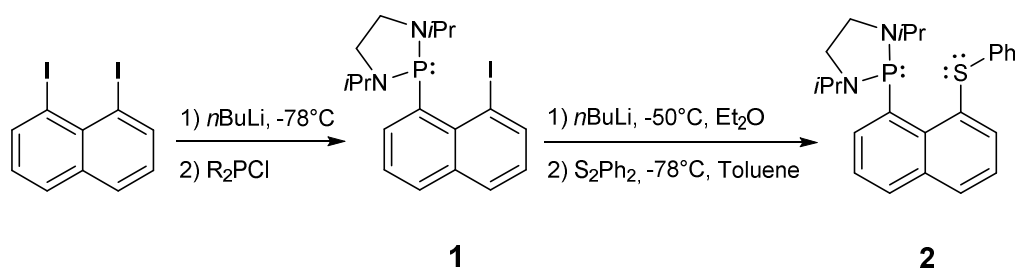


Schéma 3 : Synthèse du 1-phosphino-8-sulfino-naphtalène **2**

Dans une première étape, la lithiation de l'une des positions *péri* du 1,8-diiodonaphtalène à l'aide de *n*BuLi, suivie de l'addition de la chlorophosphine permet l'obtention du 1-iodo-8-phosphino-naphtalène **1** avec un rendement de 79 %. Cette lithiation est sélective comme l'indique la présence d'un signal unique en RMN ³¹P à 95,7 ppm.¹ La caractérisation par spectroscopie confirme sans ambiguïté la formation de **1**, avec entre autre la présence de six protons aromatiques en RMN ¹H, et quatre signaux correspondant aux carbones quaternaires du naphtalène en RMN ¹³C_{mod}. L'atome de carbone *ipso* lié à l'atome de phosphore apparaît sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage à 143,9 ppm (¹J_{PC} = 57 Hz).

La seconde étape est également basée sur une réaction de lithiation suivie de l'addition du dérivé soufré. Lorsque ces réactions sont réalisées en cascade, l'analyse du brut réactionnel révèle la formation de **2** accompagné d'un sous-produit identifié comme étant le butyl(phényl)thioéther (*n*BuSPh). La formation du thioéther s'explique par la présence dans le milieu réactionnel d'iodure de butane (*n*BuI, généré lors de la lithiation) et de phénylthiolate de lithium (libéré lors de l'addition du lithien sur le disulfure) (Schéma 4). La séparation des deux thioéthers ainsi formés étant délicate, en raison de propriétés physico-chimiques très proches, nous avons décidé d'isoler le dérivé lithié.

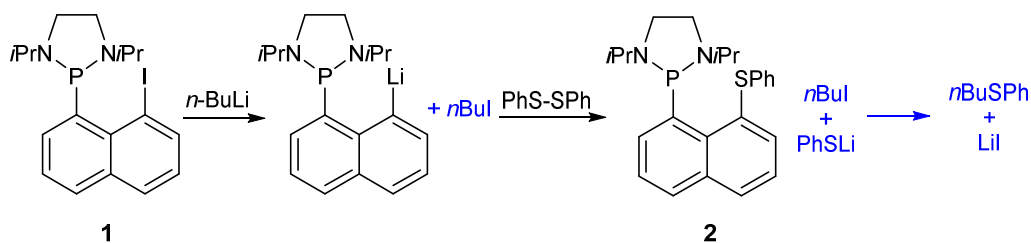


Schéma 4 : Formation du composé **2** et les sous-produits observés

Pour cela, la lithiation de **1** dans l'éther diéthylique permet d'isoler facilement le sel de lithium souhaité puisqu'il précipite, alors que le *n*BuI reste en solution. L'addition d'une solution de disulfure de phényle sur le sel de lithium permet d'obtenir sans difficulté le composé **2**. Ce dernier est

caractérisé en RMN ^{31}P par un singulet résonnant à 99,4 ppm et en RMN ^1H par la présence de onze protons aromatiques. On note également la présence de cinq carbones quaternaires dans la zone de déplacement chimique des carbones aromatiques en RMN ^{13}C .

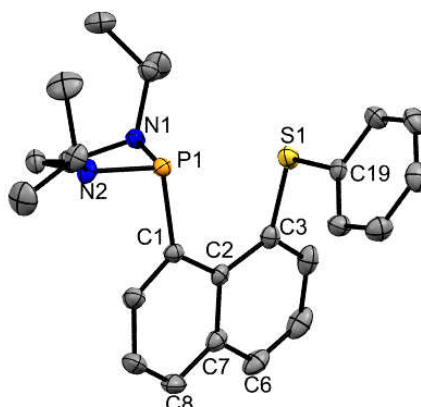


Figure 1 : Structure moléculaire du composé **2**

Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles dièdres (°) : P1-C1 1,887, S1-C1 1,775, C1-C2-C7-C6 172,60, C3-C2-C7-C8 172,52, P1-C1-C3-S1 14,1.

L'analyse par diffraction des rayons-X a permis de confirmer la structure de **2** (Figure 1). La liaison S1-C3 (1,775 Å) est comparable à celle obtenue pour le 1-phosphino-8-sulfinonaphtalène **I** synthétisé par Woolins *et al.* ($\text{S-C}_{\text{naph}} = 1,785 \text{ Å}$, Schéma 5)⁵ et est de l'ordre de grandeur attendu pour une liaison $\text{S}^{\text{II}}\text{-C}_{\text{ar}}$ (1,77 +/- 0,05 Å).⁶ La liaison P1-C1 (1,887 Å) est légèrement supérieure à celle obtenue pour **I** ($\text{P-C}_{\text{naph}} = 1,855 \text{ Å}$). Une distorsion d'environ 7,4° du motif naphtalène par rapport à la planéité est observée. De plus, l'angle dièdre $\widehat{\text{PC1C3S1}}$ montre une torsion de 14,1°. Cette valeur est largement supérieure à celle observée pour le composé **I** (3,3°, Schéma 5), révélant une plus grande répulsion entre les deux hétéroatomes présent dans le composé **2**. La distance entre les atomes de phosphore et de soufre est de 3,05 Å, légèrement supérieure à celle observée pour **I** (3,03 Å).

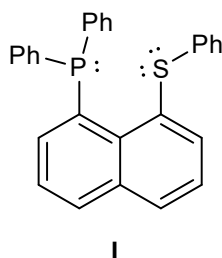


Schéma 5 : 1-phosphino-8-sulfinonaphtalène **I**

L'étape suivante consiste en la formation du motif cyclique par réaction entre le phosphinosulfure **2** et un diélectrophile. Si l'on se réfère aux travaux réalisés pour la préparation du 1^{er} bis-ylure P,S cyclique à 5 chaînons, cette étape était la plus critique et a fait l'objet d'optimisations

poussées (Schéma 6). Les choix des diélectrophiles et des conditions opératoires sont cruciaux. En effet, le dication de sulfonium/phosphonium **IV** désiré n'a pu être obtenu qu'en utilisant le diélectrophile dissymétrique CH_2I_2 dans l'acétonitrile. La température de la réaction doit également être particulièrement bien contrôlée afin d'éviter la réaction de déhalogénéation menant à **V** (Schéma 6).

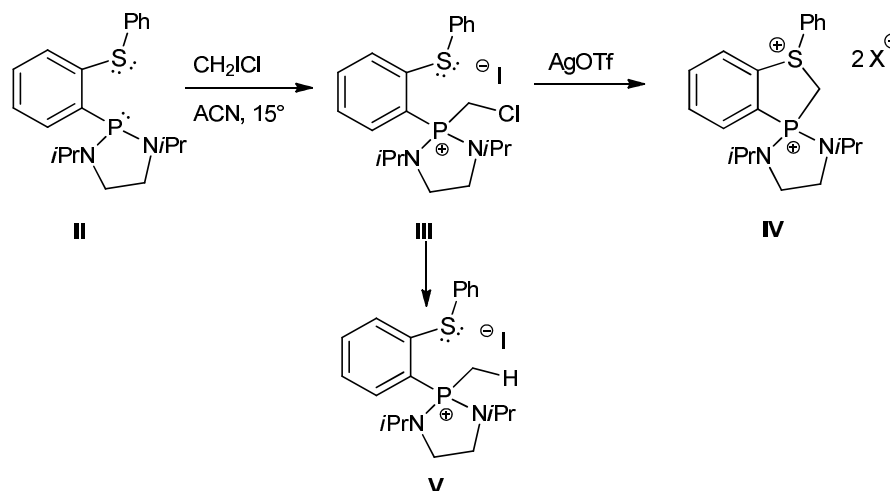


Schéma 6 : Réaction de cyclisation dans le cas du motif à 5 chaînons

Le composé **2** a donc été mis en présence d'un excès de CH_2I_2 dans un mélange acétonitrile/éther diéthylique (pour des raisons de solubilité, Schéma 7). Le contrôle du brut réactionnel par RMN ^{31}P après 3 semaines révèle que le réactif **2** est toujours présent dans le mélange à hauteur de 87 %. De plus, la réaction n'est pas sélective puisque trois nouveaux produits ont pu être détectés par RMN ^{31}P à 63,1 ppm (5 %), 58,8 ppm (5 %) et 27,4 ppm (3 %). Le produit à 58,8 ppm pourrait correspondre au phosphonium **3** attendu. Le signal le plus déblindé correspond à la formation du composé méthylé **4**, provenant probablement de la déhalogénéation de **3**. Des modifications de température n'ont pas permis d'améliorer ce résultat, et conduisent le plus souvent à une quantité supérieure de **4**.

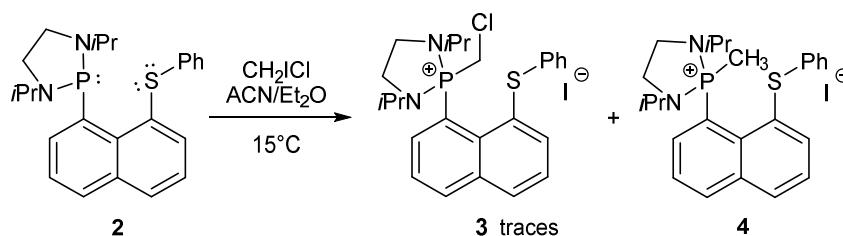


Schéma 7 : Tentative de synthèse de **3**

La réaction de déhalogénéation, majoritaire avec notre modèle, est probablement due à la lenteur de la 1^{ère} substitution nucléophile. La phosphine, présente en quantité conséquente dans le milieu réactionnel, joue probablement le rôle de réducteur.^{7,8}

Pour éviter cette difficulté, une autre approche a été mise au point pour préparer **3**. La méthylation de composé **2** avec un équivalent de triflate de méthyle conduit sélectivement au sel de phosphonium **4** (Schéma 8). La déprotonation de **4** permet la formation de l'ylure de phosphonium correspondant qui sera ensuite mis en réaction avec une source électrophile d'halogène pour conduire au composé **3**.

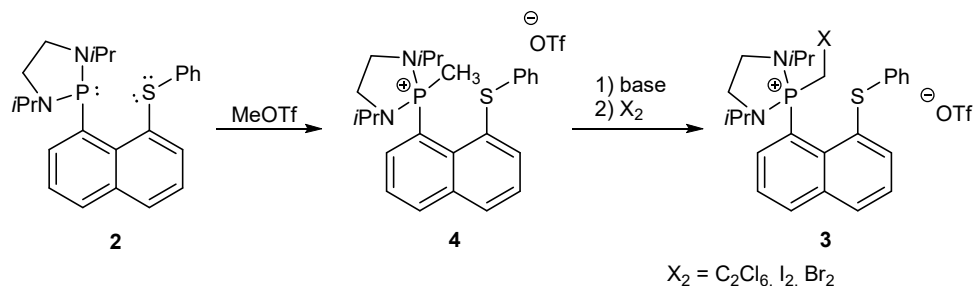


Schéma 8 : Formation du phosphonium **3** en deux étapes

La formation de **4** est confirmée par les données spectroscopiques. L'analyse ^{31}P révèle un signal résonnant à 63,0 ppm, caractéristique d'un phosphonium.¹ Le groupement méthyle sur l'atome de phosphore est observé en RMN ^1H sous la forme d'un doublet à 2,45 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 12,5 \text{ Hz}$) intégrant pour 3 protons et en RMN ^{13}C par un doublet à 19,6 ppm avec une grande constante de couplage ($^1J_{\text{PC}} = 80,9 \text{ Hz}$), témoignant de sa connexion directe avec l'atome de phosphore.

La déprotonation du phosphonium **4** par le KHMDS est révélée en RMN ^{31}P par un signal unique à 55,1 ppm, correspondant probablement à l'ylure de phosphonium **5** (Schéma 9). Différents agents oxydants tels que C_2Cl_6 , I_2 ou Br_2 ont été ajoutés dans le milieu réactionnel afin d'obtenir le phosphonium **3**. Malheureusement, aucune de ces réactions n'est sélective. Dans le meilleur des cas, un produit pouvant correspondre au phosphonium **3** est formé à hauteur de 25% (60 ppm en RMN ^{31}P) accompagné du composé **4** (35 %), ainsi que d'autres sous-produits non-identifiés. Similairement à notre approche précédente, le suivi du milieu réactionnel met également en évidence la même réaction de déhalogénéation du composé **3** conduisant à **4**. Cette réaction étant très favorisée avec le modèle naphthalène par rapport au modèle benzénique précédent, nous avons révisé notre approche synthétique.

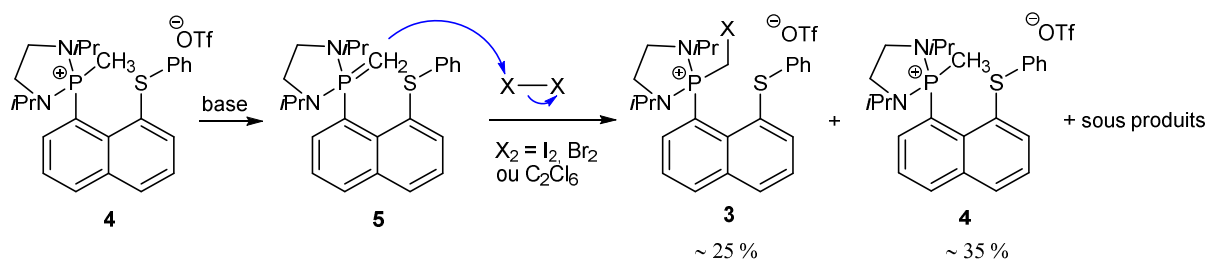


Schéma 9 : Oxydation du sel de méthylphosphonium **4**

II. Cyclisation par réaction entre un ylure de sulfonium et un chlorophosphonium

Nous avons cherché à transposer la voie de synthèse utilisée pour préparer les premiers bis-ylures mixtes acycliques. Pour mémoire, celle-ci consiste en la réaction entre un ylure de sulfonium et un phosphonium chloré, suivie d'une déprotonation (Schéma 10).^{9,10}

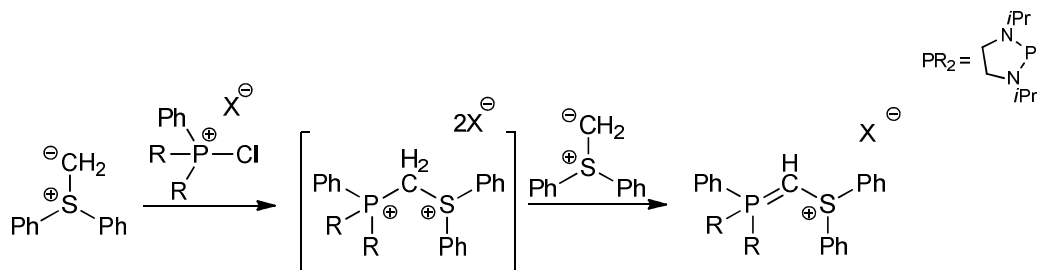


Schéma 10 : Stratégie de synthèse du bis-ylure P,S acyclique

A partir du phosphino-sulfure **2**, la deuxième stratégie de synthèse passe par une oxydation sélective du phosphore pour obtenir le sel de phosphonium **6** puis par la méthylation de la fonction sulfure afin d'obtenir le dication **7** (Schéma 11). L'ajout d'un équivalent de base devrait permettre la formation de l'ylure de sulfonium qui pourrait ensuite réagir intramoléculairement avec l'atome de phosphore électrophile pour obtenir un nouveau dication **8** qui pourra ensuite être déprotoné afin d'accéder au bis-ylure cyclique.

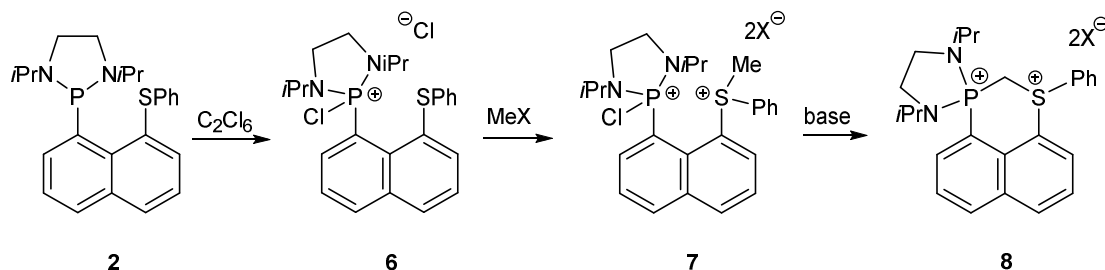


Schéma 11 : Stratégie de synthèse du précurseur dicationique **8**

L'oxydation du précurseur **2** à l'aide de C_2Cl_6 dans l'éther diéthylique est sélective, comme le confirme la RMN ^{31}P avec un signal unique à 61,1 ppm. Le chlorophosphonium **6**, obtenu par précipitation, a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN.

Par la suite, différents agents alkylants ont été testés (MeI, MeOTf) afin de méthyler le groupement sulfure du sel **6**, malheureusement aucune réactivité n'a pu être observée. La nucléophilie modérée de l'atome de soufre combinée à l'encombrement stérique du composé **6**, peuvent justifier ce résultat.

Une alternative un peu plus complexe a alors été considérée, toujours en rapport avec la voie de synthèse employée pour la préparation du bis-ylure mixte acyclique. L'ajout de deux équivalents d'ylure de sulfonium **9** sur le chlorophosphonium **6** pourrait nous permettre d'accéder à l'ylure cationique **10**, précurseur du bis-ylure souhaité (Schéma 12). Le premier équivalent d'ylure de sulfonium **9** devrait s'additionner sur le chlorophosphonium **6** pour conduire au composé **11**. Grâce au caractère nucléofuge de SPh_2 , une substitution nucléophile intramoléculaire peut alors être envisagée permettant la cyclisation et donc la formation du dication **8**. Le second équivalent d'ylure de sulfonium pourrait alors jouer le rôle de base pour générer le précurseur cationique **10**.

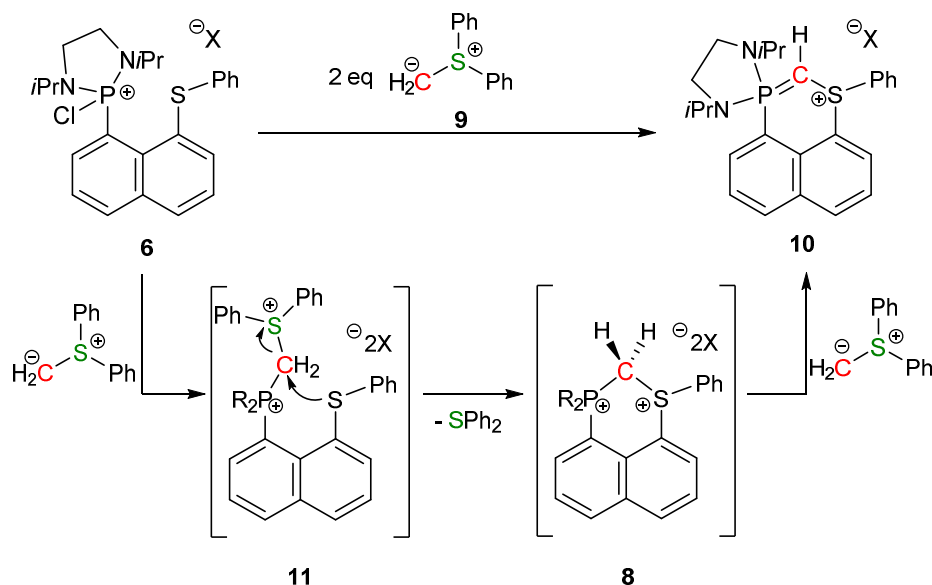


Schéma 12 : Stratégie de synthèse par substitution nucléophile inter- puis intramoléculaire

L'ajout d'une solution contenant deux équivalents d'ylure du sulfonium **9** à une solution de chlorophosphonium **6** conduit à la formation majoritaire du composé **12**, caractérisé en RMN ^{31}P par un signal à 71,9 ppm (Schéma 13).

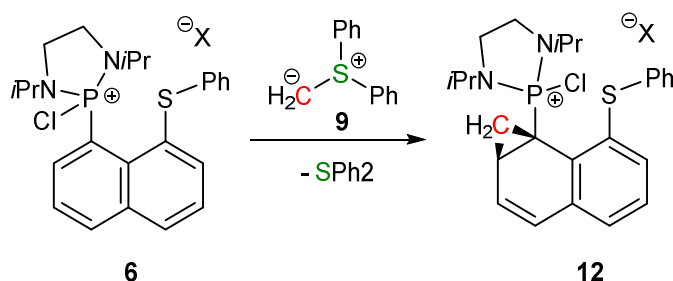


Schéma 13 : Cyclopropanation sur un naphthalène activé

La formation inattendue du composé **12** résulte d'une réaction de cyclopropanation entre le motif naphthalène et l'ylure de sulfonium **8**. Ce dernier est également utilisé en tant que réactif de

Corey, notamment sur les alcènes pauvres en électrons.¹¹ Le groupement phosphonium doit suffisamment appauvrir en électrons le naphthalène par effet mésomère –M, pour rendre cette réaction possible.

Le composé **12** a été entièrement caractérisé par RMN. L'analyse RMN ^1H du composé **12** indique la présence de deux protons éthyléniques à 6,35 (H_a) et 6,45 ppm (H_b) (Schéma 14). De plus, H_a résonne sous la forme d'un doublet de doublet à 3,13 ppm ($^3J_{\text{HaHb}} = 9,7$ Hz et $^3J_{\text{HaH1}} = 5,3$ Hz). Les protons diastéréotopiques H_2 et H_3 , résonnent à 2,28 et 1,20 ppm. Ces résultats sont confirmés par l'analyse RMN $^{13}\text{C}_{\text{mod}}$, qui présente un carbone quaternaire à 22,9 ppm avec une grande constante de couplage $^1J_{\text{PC}} = 147,5$ Hz, correspondant à l'atome de carbone en α de l'atome de phosphore. Le groupement méthylène résonne à 16,2 ppm sous la forme d'un doublet ($^2J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz).

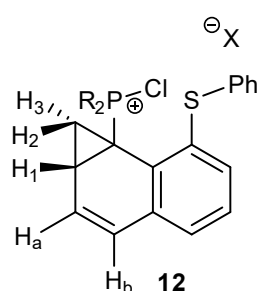


Schéma 14 : Composé **12**

L'analyse de monocristaux par diffraction des rayons X a permis de confirmer la structure du composé **12** (Figure 2). Les liaisons C-C du cycle à 3 chaînons (C1-C2 1,524 Å, C2-C3 1,539 Å et C1-C3 1,481 Å) sont typiques de motifs cyclopropanes (1,510 -1,534 Å).⁶

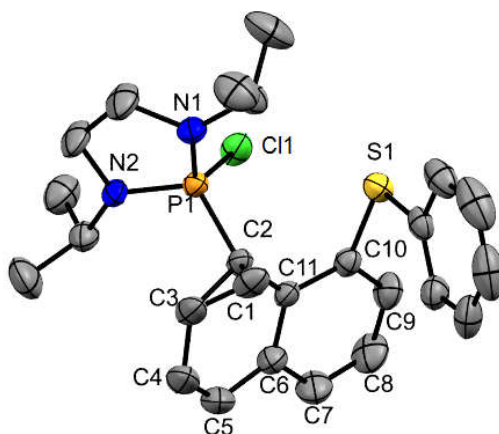


Figure 2 : Structure moléculaire de **12**

L'ion triflate ainsi que les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : P1-C2 1,789, S1-C10 1,775, C1-C2 1,524, C1-C3 1,481, C2-C3 1,539, C3-C4 1,473, C4-C5 1,321, C5-C6 1,461, C6-C7 1,390, C7-C8 1,367, C8-C9 1,381, C9-C10 1,388, C10-C11 1,400, C11-C6 1,407, P1-C2-C10-S1 62,20.

III. Synthèse de nouveaux bis-ylures P-chlorés et tentative de cyclisation

Jusqu'à présent, nous avons cherché à réaliser la réaction de fermeture de cycle par le motif méthylène entre les atomes de phosphore et de soufre. Sur la base de résultats obtenus précédemment dans l'équipe, nous avons envisagé la cyclisation *via* la formation de la liaison entre le cycle aromatique et l'atome de phosphore. Nous avons en effet précédemment pu observer une réaction de cyclisation entre un méthylène phosphonium (carbocation stabilisé par une phosphine) et un noyau aromatique (Schéma 15).¹²

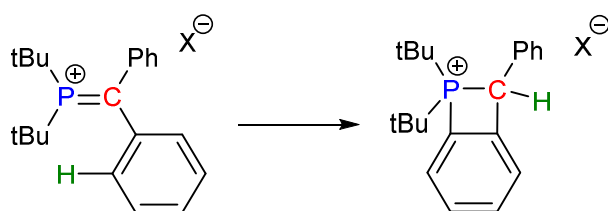


Schéma 15 : Réaction de cyclisation via attaque nucléophile d'un noyau aromatique sur un atome de phosphore électrophile.

La transposition de ce type de réaction pour l'obtention du dication **8** implique la formation transitoire d'un méthylène phosphonium **13**, qui pourrait être préparé par abstraction d'un halogène sur l'ylure cationique P-chloré **14** grâce à un acide de Lewis (Schéma 16).¹³

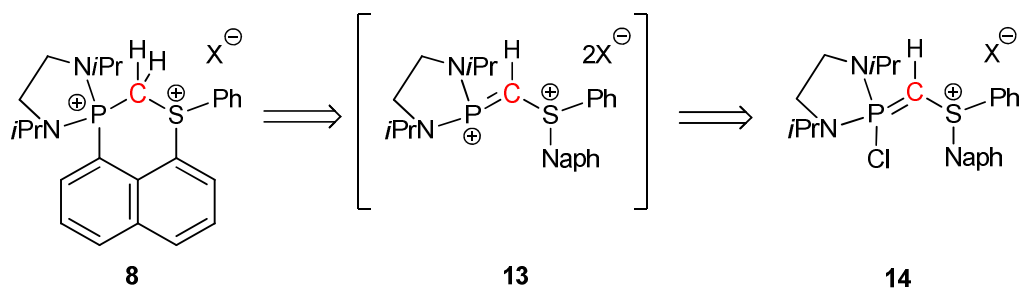
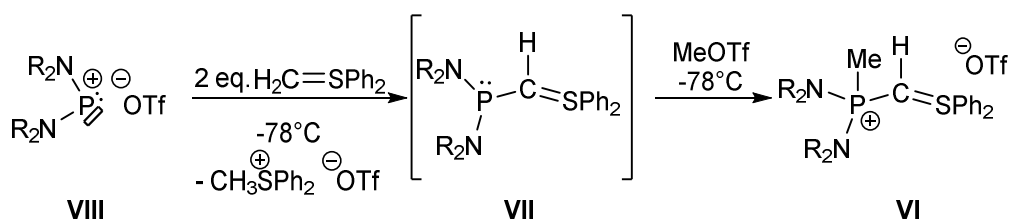


Schéma 16 : Nouvelle stratégie de synthèse

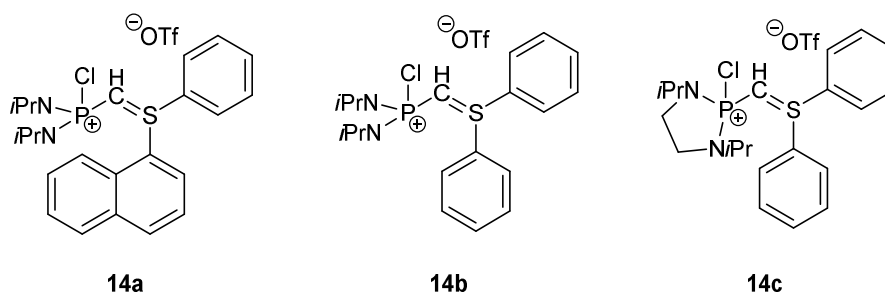
1. Synthèse de bis-ylures P-chlorés

La voie de synthèse choisie pour préparer le composé **14** s'inspire de celle qui fut utilisée dans notre équipe pour la synthèse du premier précurseur de bis-ylure P,S **VI** (Schéma 17).¹⁴ Celui-ci est obtenu par réaction entre le sel de phosphénium **VIII** et deux équivalents d'ylure de soufre, suivi d'une méthylation *in situ* de l'ylure sulfonium **VII**.

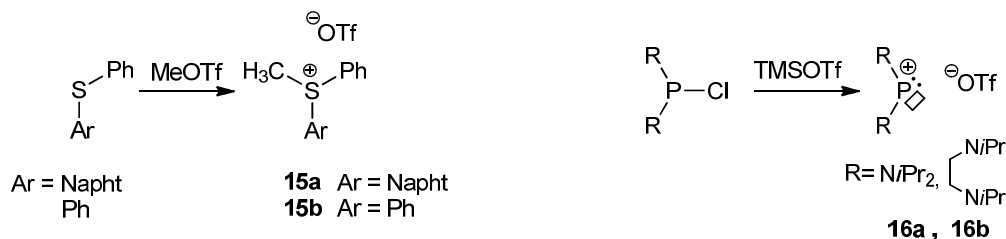
Schéma 17 : Synthèse du précurseur cationique **VI** à partir du sel de phosphonium **VIII**

L'ajout d'un agent d'oxydation chloré tel que CCl_4 sur un intermédiaire de type **VII** devrait nous permettre d'accéder au précurseur cationique P-chloré **14** désiré.

Afin de maximiser nos chances de succès, nous avons visé 3 modèles différents (Schéma 18). L'objectif principal reste bien sur l'accès à un bis-ylure cyclique avec un motif à 6 chaînons qui pourrait être obtenu *via* le composé **14a**. L'étape de cyclisation sur ce modèle pourrait poser des problèmes de sélectivité (3 sites potentiels conduisant à des cycles à 5 ou 6 chaînons), nous avons décidé de tester cette cyclisation sur le modèle **14b**, dans lequel un seul type de cycle peut être obtenu. Le modèle **14c** évite également ces problèmes de sélectivité et présente un encombrement stérique plus limité autour de l'atome de phosphore, ce qui pourrait être plus favorable. De plus, la cyclisation du composé **14c** serait une voie de synthèse alternative pour la préparation du bis-ylure cyclique P,S à 5 chaînons dont nous connaissons parfaitement les données spectroscopiques.

Schéma 18 : Les différents modèles de précurseur de bis-ylure P-chloré **14a-c**

Nous avons donc préparé deux sels de méthyl-sulfonium **15a** et **15b** par méthylation du sulfure correspondant ainsi que les sels de phosphénium **16a** et **16b** à partir des chlorophosphines (Schéma 19).

Schéma 19 : Préparation des sels de sulfonium **15a, 15b** et de phosphénium **16a, 16b**

Nous avons fait réagir deux équivalents d'ylure de sulfonium préparés *in situ* avec un équivalent de phosphénium à -78 °C, puis ajouté directement l'agent de chloration CCl₄ (Schéma 20).

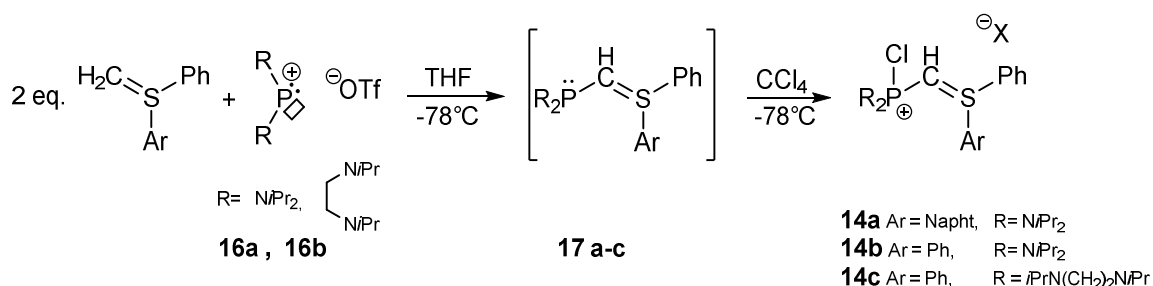


Schéma 20 : Synthèse des bis-ylures P-chlorés **14 a-c**

Dans tous les cas, les ylures cationiques **14a-c** ont pu être isolés et entièrement caractérisés. Les principales données spectroscopiques caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le Tableau 1. Ces données sont très similaires à celles du précurseur de bis-ylure mixte P,S non-cycliques linéaires **VII**.⁹ Les atomes de carbone centraux apparaissent sous la forme de doublets en RMN ¹³C entre 18,1 et 25,0 ppm avec de larges constantes de couplage, indicatives de la présence de l'atome de phosphore en position α. En RMN ¹H, les signaux résonnant sous la forme de doublets à 3,47, 3,24 et 3,05 ppm respectivement pour **14a**, **b** et **c**, caractérisant la présence du proton sur l'atome de carbone central.

Tableau 1 : Comparaison des données RMN ³¹P, ¹H et ¹³C des composés **14a,b,c et **IX****

δ RMN ppm	14a	14b	14c	IX
³¹ P	58,5	59,1	54,3	49,2
¹ H (² J _{PH} Hz)	3,47 (25,1)	3,27 (24,5)	3,05 (28,5)	3,21 (13,9)
¹³ C (¹ J _{PC} Hz)	25,0 (192,5)	26,2 (192,8)	18,1 (222,5)	14,1 (158)

Chacun des trois modèles a été isolé sous la forme de monocristaux et les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé leurs structures respectives. Les principales longueurs de liaisons et angles sont rassemblés dans le Tableau 2. Les liaisons P1-C1 (1,675-1,692 Å), typiques de liaisons doubles (longueur théorique : P-C double : 1,667 Å)^{15,16} ainsi que les liaisons S1-C1 (1,685-1,699 Å) sont analogues à celles du précurseur **IX** (P-C : 1,690 Å et S-C : 1,687 Å).^{9,10} Les angles $\widehat{PCS}$

(119,52°, 118,20° et 114,45°, respectivement pour **17a-c**) sont également proches de la valeur mesurée pour **IX** (116,6°), témoignant de la géométrie d'un atome de carbone hybridé sp^2 .

Tableau 2 : Distances P-C et S-C et angle PCS des précurseurs de bis-ylure **14a-c** et **IX**

	14a	14b	14c	IX
SC (Å)	1,699	1,685	1,696	1,687
PC (Å)	1,675	1,692	1,689	1,690
PCS (°)	119,52	118,20	114,45	116,6

2. Tentatives de cyclisation

Les premiers tests de cyclisation réalisés ont été effectués sur le composé **14c** puisque, comme énoncé précédemment, les données RMN du produit de cyclisation attendu **18c** sont déjà connues [^{31}P δ = 67,1 ppm, ^1H δ = 4,87 (AB qd, $^2J_{\text{HH}}$ = 17,3 Hz, $^2J_{\text{PH}}$ = 10,5 Hz)] (Schéma 21).¹

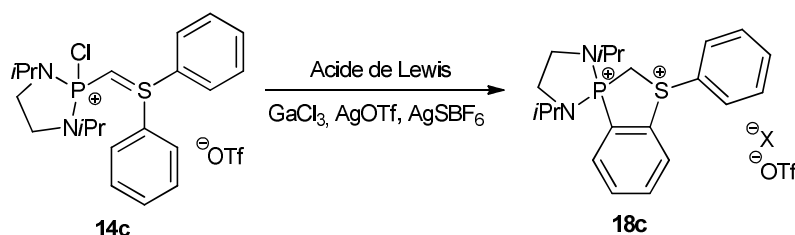


Schéma 21 : Stratégie de cyclisation *via* abstraction de l'atome de chlore

L'utilisation des sels d'argent (AgOTf ou AgSBF_6) en tant qu'acide de Lewis ne permettent pas d'abstraire efficacement l'atome de chlore. En RMN ^{31}P , le signal à 54,3 ppm indique que le composé **14c** reste largement majoritaire. Quelques signaux minoritaires supplémentaires sont observés mais ne correspondent pas au produit de cyclisation **18c**.

Le chlorure de gallium (GaCl_3) permet la formation lente d'un composé majoritaire, présentant un déplacement chimique en RMN ^{31}P à 51,4 ppm. Malheureusement ce produit n'a pas pu être isolé.

Nous avons poursuivi nos tests avec GaCl_3 dans le toluène pour les composés **14a** et **14b**. Après une heure à température ambiante, un précipité blanc est observé. L'analyse RMN ^{31}P de cette poudre indique un signal vers 45 ppm (44,9 et 45,0 ppm respectivement pour **14a** et **14b**). Les analyses RMN ^1H et ^{13}C ont permis d'identifier ces produits comme étant les dications **19a** et **19b** (Schéma 22). En RMN ^1H , les deux protons de l'atome de carbone central résonnent à 5,61 et 5,48

ppm pour **19a** et **19b** respectivement, sous la forme de doublets. Aucun élément ne permet de mettre en évidence la formation de liaisons carbone aromatique–phosphore.

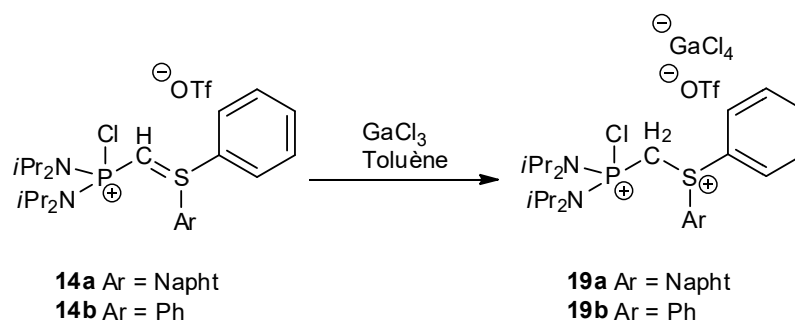


Schéma 22 : Formation des dications **19a** et **19b**

Dans le cas de **19a**, l'analyse de diffraction des rayons-X de monocristaux a permis de confirmer la structure dicationique (Figure 3). On note la présence du contre-anion GaCl_4^- dans la maille cristalline. Les distances P-C1 et S-C1 sont caractéristiques de liaisons simples (P-C : 1,836 Å et S-C : 1,795 Å).^{15,16} En outre, l'angle $\widehat{\text{PCS}}$ vaut 110,51°, confirmant ainsi une hybridation sp^3 de l'atome de carbone central.

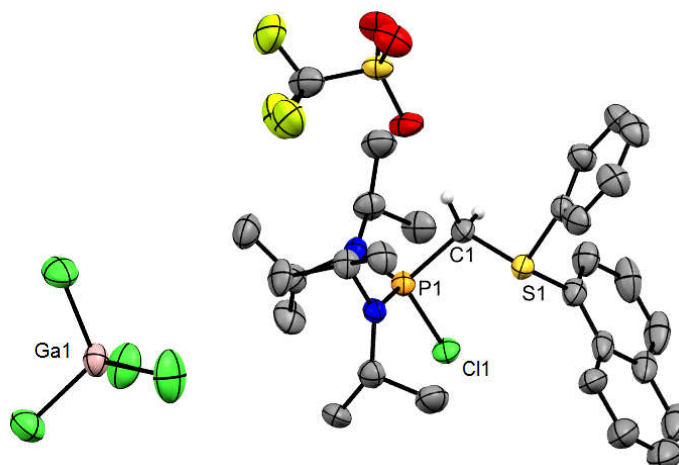


Figure 3 : Structure moléculaire du dication **19a**

Les atomes d'hydrogène, hormis ceux portés par l'atome de carbone central, ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : P1-C1 1,836, S1-C1 1,795, PCS 110,51.

3. Tests préliminaires de réactivité du précurseur cationique **14c**

N'ayant pas pu avoir accès aux bis-ylures cycliques souhaités, nous nous sommes intéressés à la possibilité de former des bis-ylures P-chlorés à partir des précurseurs **14a-c**.

Des tests préliminaires de déprotonation ont été réalisés sur le composé **14c** (Schéma 23). L'ajout d'un équivalent de KHMDS à -78°C sur une solution de **14c** dans le THF ne permet pas d'isoler le bis-ylure **20c** mais conduit à la formation d'un produit majoritaire correspondant au composé **21**.

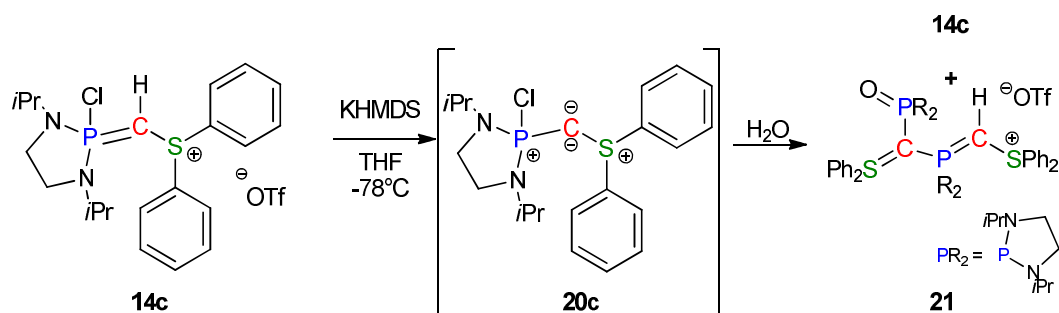


Schéma 23 : Déprotonation du composé **14c**

La formation du composé **21** peut potentiellement s'expliquer par la réaction entre deux molécules de bis-ylures **20c** (Schéma 24). Le carbone central d'un premier bis-ylure pourrait attaquer le phosphore électrophile d'une seconde molécule. Ensuite, en présence de traces d'eau, une protonation est envisageable, suivie d'une oxydation de l'un des atomes de phosphore conduisant ainsi au composé **21**.

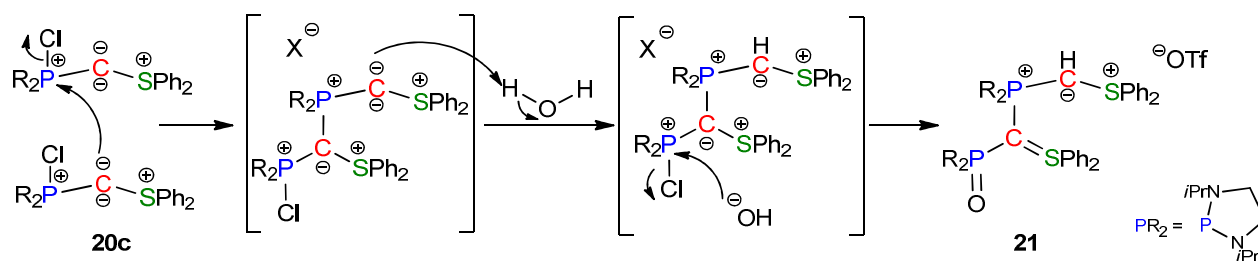


Schéma 24 : Mécanisme proposé pour la formation du composé **21**

En RMN ³¹P, le composé **21** se caractérise par la présence de deux signaux résonnant sous la forme de doublets à 34,3 et 50,6 ppm couplant l'un avec l'autre (²J_{pp} = 56,9 Hz). Le proton porté par un des atomes de carbone central résonne sous la forme d'un doublet à 2,95 ppm (²J_{PH} = 27,4 Hz) en RMN ¹H. De plus, on décompte 20 protons aromatiques, confirmant ainsi la présence des deux groupements sulfonium sur la molécule **21**. En RMN ¹³C, le carbone central porteur d'un proton résonne à 15,8 ppm sous la forme d'un doublet (¹J_{PC} = 158,5 Hz). Le carbone quaternaire lié à deux atomes de phosphore est identifié sous la forme d'un doublet de doublet à 35,2 ppm (¹J_{PC} = 170,9 Hz et ¹J_{PC} = 125,8 Hz).

L'analyse par diffraction des rayons-X a permis de confirmer la structure cationique de **21** (Figure 4). La distance P1-C1 de l'oxyde de phosphore est légèrement plus courte qu'une liaison simple (1,779 Å). On note également une liaison C1-P2 de 1,758 Å correspondant à une distance P-C comprise entre la liaison simple et la liaison double. La liaison S1-C1, quant à elle, se rapproche d'une liaison double (1,725 Å). Les liaisons P2-C22 et S2-C22 de 1,699 Å et 1,662 Å respectivement, sont proches des valeurs attendues pour des liaisons doubles.

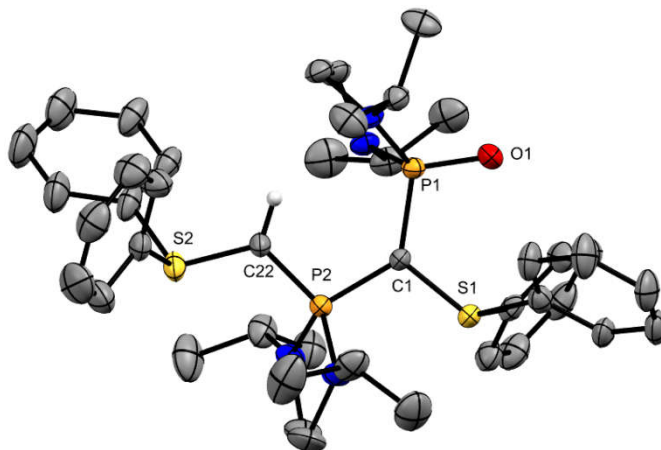


Figure 4 : Structure moléculaire du composé **21**

Les atomes d'hydrogène (à l'exception de celui porté par le carbone central) ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : P1-C1 1,779, S1-C1 1,725, P2-C1 1,758, P2-C22 1,699, S2-C22 1,662, P1C1S1 119,62, P2C22S2 116,81.

Le bis-ylure **20c** ne peut donc pas être isolé à température ambiante, mais l'obtention du composé **21** confirme sa formation transitoire.

Nous avons donc cherché à piéger le bis-ylure par addition d'un agent alkylant, tel que l'iodométhane, à basse température (Schéma 25).

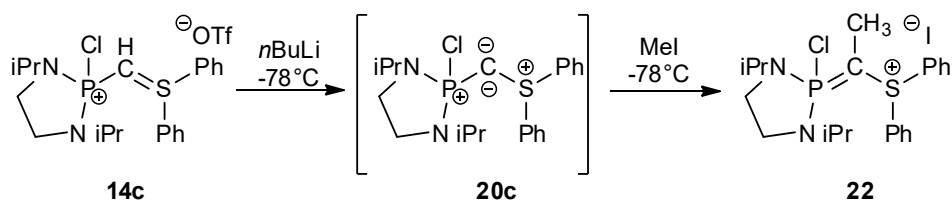


Schéma 25 : Piégeage du bis-ylure **20c** par MeI

Le cation **22** a pu être isolé et caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN ^{31}P , un signal est observé à 57,1 ppm. Le groupement méthyle est identifié en RMN ^1H par un doublet à 1,65 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 15,6$ Hz) et en RMN ^{13}C , par un signal sous la forme d'un doublet à 10,3 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 14,3$ Hz). L'atome de carbone central est observé à 24,4 ppm sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage de 222,5 Hz.^{1,14}

IV. Conclusion et perspectives

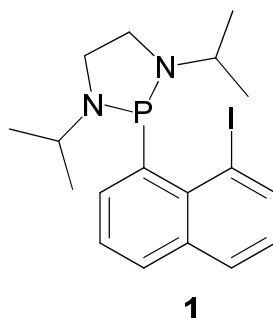
Plusieurs stratégies de synthèses ont été mises en place afin d'obtenir un nouveau modèle de bis-ylure cyclique à 6 chaînons. Malheureusement aucune des stratégies ne nous a permis d'isoler le bis-ylure cyclique souhaité.

Néanmoins, ces travaux ont permis la préparation de précurseurs de bis-ylures P-chlorés originaux. Les premiers tests de déprotonation révèlent une instabilité à température ambiante. Il a toutefois été possible de piéger l'un de ces bis-ylures grâce à un agent alkylant à basse température. Il serait alors intéressant de réaliser des tests de réactivité vis-à-vis de composés carbonylés, afin d'évaluer leur capacité à libérer leur atome de carbone central. De plus, nous pouvons envisager d'étudier la coordination de ces bis-ylures aux métaux de transition.

Références bibliographiques

- (1) Escudié, Y. Synthèse et Réactivité d'espèces Divalentes Neutres Du Carbone : Bis-Ylures P,S Cycliques et Carbènes Capto-Datifs Cycliques. Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2014.
- (2) Schmidbaur, H.; Costa, T.; Milewski-Mahrla, B.; Schubert, U. *Angew. Chem.* **1980**, 92 (7), 557–558.
- (3) Bowmaker, G. A.; Herr, R.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1983**, 116 (11), 3567–3579.
- (4) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (37), 12056–12057.
- (5) Knight, F. R.; Fuller, A. L.; Bühl, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (25), 7617–7634.
- (6) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 0 (12), S1–S19.
- (7) Marrot, S. Carbènes N-Hétérocycliques : Des catalyseurs en chimie des silicones. Carbodiphosphoranes cycliques : Synthèse, coordination et réactivité. Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007.
- (8) Karsch, H. H. *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.* **1982**, 12 (2), 217–225.
- (9) Dellus, N.; Kato, T.; Bagán, X.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (38), 6798–6801.
- (10) Dellus, N. Bis-Ylures-P,S : Équivalents Synthétiques de Carbone Atomique Asymétrique. Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011.
- (11) Ciaccio, J.; Aman, C. *Synth. Commun.* **2006**, 36, 1333–1341.
- (12) Baceiredo, A. *Résultats non publiés*.
- (13) Grützmacher, H.; Pritzkow, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (6), 709–710.
- (14) Pascual, S.; Asay, M.; Illa, O.; Kato, T.; Bertrand, G.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (47), 9078–9080.
- (15) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed.; Ithaca, Cornell University Press, New York, 1960.
- (16) Trinajstić, N. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9 (12), 1529–1532.

Partie expérimentale

1-iodo-8-phosphino-naphtalene **1**

$$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PI} = 425.9 \text{ g/mol}$$

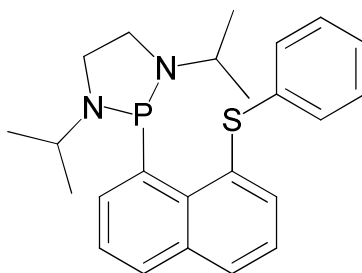
A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 16.7 mL, 26.7 mmol, 1 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of 1,8-diiodonaphtalene (10.13 g, 26.66 mmol, 1 eq.) in THF (330 mL). After 1h30 stirring at -78°C, diaminochlorophosphine (5.56 g, 26.7 mmol, 1 eq.) was added dropwise. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure and the residue was extracted with pentane (5 × 50 mL). The lithium chloride was filtered off. The compound **1** was obtained as a yellow crystalline powder from a saturated pentane solution at -25 °C (8.97 g, 21.1 mmol, 79 % yield).

Mp= 103.5 °C

^{31}P { ^1H } NMR (C₆D₆, 298 K, 121.5 MHz) δ = 95.7 ppm (s).

^1H NMR (C₆D₆, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.11 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 1.16 (dd, J_{HH} = 6.5 Hz & J_{PH} = 0.5 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 2.61 (m, 4H, CH₂), 3.72 (dsept, J_{PH} = 6.7 Hz & J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(*i*Pr)), 6.62 (dd, J_{HH} = 7.4 Hz & J_{PH} = 8.0 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.27 (dd, J_{HH} = 7.3 Hz & J_{PH} = 7.9 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.45 (m, 2H, CH_{ar}), 8.12 (m, 1H, CH_{ar}), 8.18 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (C₆D₆, 298 K, 75.1 MHz) δ = 22.6 (d, J_{PC} = 6.0 Hz, CH₃(*i*Pr)), 23.3 (d, J_{PC} = 13.5 Hz, CH₃(*i*Pr)), 47.3 (d, J_{PC} = 7.1 Hz, CH₂), 51.3 (d, J_{PC} = 25.7 Hz, CH(*i*Pr)), 92.2 (s, C_q), 124.5 (s, CH_{ar}), 126.1 (s, CH_{ar}), 129.9 (d, J_{PC} = 1.1 Hz, CH_{ar}), 130.2 (s, CH_{ar}), 132.3 (d, J_{PC} = 7.8 Hz, CH_{ar}), 137.4 (s, C_q), 138.6 (d, J_{PC} = 8.9 Hz, C_q), 142.0 (s, CH_{ar}), 143.9 ppm (d, J_{PC} = 56.7 Hz, C_q).

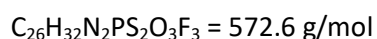
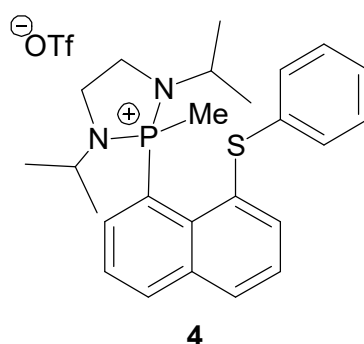
1-sulfo-8-phosphino-naphtalene **2****2** $C_{24}H_{29}N_2PS = 408.5 \text{ g/mol}$

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 3.16 mL, 5.06 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at -50 °C to a solution of **1** (1.96 g, 4.60 mmol, 1 eq.) in diethyl ether (8 mL). After 30 min stirring at -50 °C, the precipitate was isolated by filtration and the resulting yellow solid was washed at -50 °C with diethyl ether (2 x 4 mL). The solid was then dissolved in 50 mL of toluene and diphenyldisulfide (1.10 g, 5.06 mmol, 1.1 eq.) was added at -78 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The lithium iodide salts were filtered off, and the volatiles were removed under reduced pressure. The residue was washed with pentane (2 x 3 mL). The 1-sulfo-8-phosphino-naphtalene **2** was obtained as yellow crystals suitable for X-Ray diffraction analysis from a concentrated diethyl ether solution at -25 °C in 75 % yield (1.31 g, 3.22 mmol).

$^{31}P \{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 99.4 \text{ ppm (s)}$.

1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.10 \text{ (d, } J_{HH} = 6.6 \text{ Hz, 6H, } CH_{3(iPr)}), 1.14 \text{ (dd, } J_{HH} = 6.4 \text{ Hz \& } J_{PH} = 0.5 \text{ Hz, 6H, } CH_{3(iPr)}), 2.76 \text{ (m, 4H } CH_2), 3.80 \text{ (dsept, } J_{PH} = 6.6 \text{ Hz \& } J_{HH} = 6.6 \text{ Hz, 2H, } CH_{(iPr)}), 6.75\text{--}6.90 \text{ (m, } CH_{ar}, 3H), 7.00\text{--}7.09 \text{ (m, } CH_{ar}, 3H), 7.37 \text{ (dd, } J_{HH} = 7.4 \text{ Hz \& } J_{PH} = 7.7 \text{ Hz, 1H, } CH_{ar}), 7.60 \text{ (m, } CH_{ar}, 2H), 7.88 \text{ (dd, } J_{HH} = 7.5 \text{ Hz \& } J_{HH} = 1.5 \text{ Hz, 1H, } CH_{ar}), 8.20 \text{ ppm (ddd, } J_{HH} = 7.2 \text{ Hz \& } J_{HH} = 4.3 \text{ Hz \& } J_{PH} = 1.5 \text{ Hz, 1H } CH_{ar})$.

^{13}C NMR (C_6D_6 , 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 22.6 \text{ (d, } J_{PC} = 6.0 \text{ Hz, } CH_{3(iPr)}), 23.4 \text{ (d, } J_{PC} = 13.7 \text{ Hz, } CH_{3(iPr)}), 47.5 \text{ (d, } J_{PC} = 7.6 \text{ Hz, } CH_2), 51.5 \text{ (d, } J_{PC} = 25.9 \text{ Hz, } CH_{(iPr)}), 125.1 \text{ (s, } CH_{ar}), 125.5 \text{ (s, } CH_{ar}), 125.6 \text{ (s, } CH_{ar}), 128.3 \text{ (s, } CH_{ar}), 129.0 \text{ (s, } CH_{ar}), 130.2 \text{ (s, } CH_{ar}), 131.1 \text{ (s, } CH_{ar}), 132.1 \text{ (d, } J_{PC} = 3.9 \text{ Hz, } C_q), 132.2 \text{ (d, } J_{PC} = 7.1 \text{ Hz, } CH_{ar}), 136.6 \text{ (s, } C_q), 137.4 \text{ (d, } J_{PC} = 8.8 \text{ Hz, } C_q), 137.6 \text{ (s, } CH_{ar}), 141.1 \text{ (d, } J_{PC} = 7.9 \text{ Hz, } C_q), 145.3 \text{ ppm (d, } J_{PC} = 53.7 \text{ Hz, } C_q)$.

Methyl phosphonium salt **4**

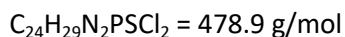
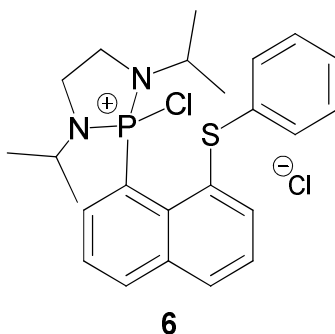
Methyl triflate (0.30 mL, 2.74 mmol, 1 eq.) was slowly added at room temperature to a solution of **2** (1.12 g, 2.74 mmol, 1 eq.) in diethyl ether (50 mL). The reaction mixture was stirred for 20 min. The white precipitate was isolated by filtration and washed with diethyl ether (3 x 10 mL) to afford **4** as a white powder in 88 % yield (1.38 g, 2.41 mmol).

^{31}P { ^1H } NMR (CDCl₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 63.0 (s).

^1H NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.94 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 1.15 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 2.45 (d, J_{PH} = 12.5 Hz, 3H, CH₃), 3.40 (dsept, J_{PH} = 9.0 Hz & J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(*i*Pr)), 3.61 (m, 2H, CH₂), 3.72 (m, 2H, CH₂), 6.66 (m, 2H, CH_{ar}), 7.11 (m, 3H, CH_{ar}), 7.58 (t, J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.91 (m, 2H, CH_{ar}), 8.04 (m, 1H, CH_{ar}), 8.28 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.64 ppm (ddd, J_{HH} = 1.0 Hz & J_{HH} = 7.7 Hz & J_{PH} = 21.1, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl₃, 298 K, 75.1 MHz) δ = 19.6 (d, J_{PC} = 80.9 Hz, PCH₃), 20.6 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, CH₃(*i*Pr)), 21.1 (d, J_{PC} = 3.1 Hz, CH₃(*i*Pr)), 41.5 (d, J_{PC} = 8.8 Hz, CH₂), 46.5 (d, J_{PC} = 6.7 Hz, CH(*i*Pr)), 118.4 (d, J_{PC} = 107.3 Hz, C_q), 121.0 (q, J_{FC} = 321.5 Hz, CF₃), 126.2 (d, J_{PC} = 17.2 Hz, CH_{ar}), 126.7 (s, CH_{ar}), 127.9 (s, CH_{ar}), 128.2 (s, CH_{ar}), 129.5 (s, CH_{ar}), 130.1 (d, J_{PC} = 2.4 Hz, C_q), 131.9 (d, J_{PC} = 1.4 Hz, CH_{ar}), 135.6 (d, J_{PC} = 9.6 Hz, C_q), 135.8 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, C_q), 138.4 (d, J_{PC} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 139.0 (s, C_q), 139.3 (s, CH_{ar}), 142.7 ppm (d, J_{PC} = 16.1 Hz, CH_{ar}).

^{19}F { ^1H } NMR (CDCl₃, 298 K, 282 MHz) δ = -78.3 ppm (s).

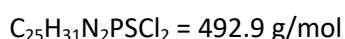
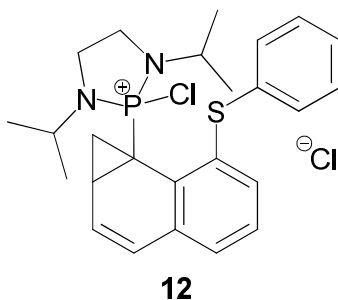
Chlorophosphonium salt **6**

Solid C_2Cl_6 (696 mg, 2.94 mmol, 1.5 eq.) was added at -50°C to a solution of 1-sulfo-8-phosphino-naphtalene **2** (800 mg, 1.96 mmol, 1 eq.) in diethyl ether (60 mL). The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure and the residue was dissolved in DCM. The desired compound was then precipitated by the addition of diethyl ether to the solution. The resulting solid was isolated by filtration and washed with diethyl ether (3x10 mL) to afford **6** as a white solid in 93 % yield (873 mg, 1.82 mmol).

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 61.2 ppm (broad s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.09 (d, J_{HH} = 5.6 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.20 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 3.57 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 3.86 (m, 2H, CH_2), 4.16 (broad d, J_{PH} = 19.9 Hz, 2H, CH_2), 6.58 (m, 2H, CH_{ar}), 7.11 (m, 3H, CH_{ar}), 7.69 (t, J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.05 (m, 2H, CH_{ar}), 8.19 (ddd, J_{PH} = 3.4 Hz & J_{HH} = 8.5 Hz & J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.50 (dd, J_{PH} = 1.6 Hz & J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, CH_{ar}), 9.10 ppm (dd, J_{PH} = 24.8 Hz & J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.1 MHz) δ = 20.1 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 20.4 (d, J_{PC} = 6.9 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 41.9 (d, J_{PC} = 9.5 Hz, CH_2), 47.8 (d, J_{PC} = 4.2 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 126.1 (d, J_{PC} = 20.2 Hz, CH_{ar}), 126.7 (s, CH_{ar}), 127.2 (s, CH_{ar}), 128.4 (d, J_{PC} = 25.1 Hz, CH_{ar}), 128.8 (s, CH_{ar}), 129.4 (s, CH_{ar}), 132.7 (d, J_{PC} = 2.9 Hz, CH_{ar}), 135.6 (s, C_q), 135.7 (s, C_q), 138.7 (s, C_q), 140.6 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, CH_{ar}), 140.9 ppm (d, J_{PC} = 1.0 Hz, CH_{ar}).

Compound **12**

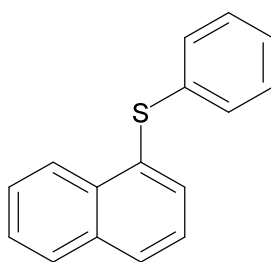
A solution of *n*BuLi (1.6 M in hexane, 0.47 mL, 0.75 mmol, 2.2 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of diphenyl,methyl-sulfonium salt (264 mg, 0.753 mmol, 2.2 eq.) in THF (6 mL). The reaction mixture was stirred vigorously at -78 °C for 20 min. A solution of the chlorophosphonium salt **6** (164 mg, 0.342 mmol, 1 eq.) in THF (20 mL) was added at -78 °C, and the reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure and the resulting solid was washed with pentane (3 x 5 mL). The brown residue was extracted with dichloromethane. The desired product **12** was obtained as crystal suitable for X-ray diffraction from a mixture of DCM/diethyl ether at -20 °C.

³¹P {¹H} NMR (CDCl₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 72.0 ppm (s).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.18 (d, *J*_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃(*i*Pr)), 1.23 (m, 1H, CH₂), 1.32 (m, 6H, CH₃(*i*Pr)), 1.41 (d, *J*_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃(*i*Pr)), 2.28 (ddd, *J*_{PH} = 16.3 Hz & *J*_{HH} = 4.8 Hz & *J*_{HH} = 11.3 Hz, 1H, CH₂), 3.13 (m, 1H, CH), 3.37 (m, 2H, CH₂ bridge), 3.49 (m, 1H, CH(*i*Pr)), 3.83 (m, 2H, CH₂ bridge), 4.58 (dsept, *J*_{PH} = 6.7 Hz & *J*_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(*i*Pr)), 6.35 (dd, *J*_{HH} = 9.7 Hz & *J*_{HH} = 5.3 Hz, 1H, CH-CH=CH), 6.46 (d, *J*_{HH} = 9.7 Hz, 1H, C-CH=CH), 6.85 (m, 2H, CH_{ar}), 7.18-7.30 (m, 4H, CH_{ar}), 7.34 (td, *J*_{HH} = 7.5 Hz & *J*_{PH} = 1.7 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.43 ppm (dd, *J*_{HH} = 8.0 Hz & *J*_{HH} = 1.5 Hz, 1H CH_{ar}).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 75.1 MHz) δ = 16.3 (d, *J*_{PC} = 3.3 Hz, CH₂), 19.8 (s, CH₃(*i*Pr)), 20.0 (d, *J*_{PC} = 1.1 Hz, CH₃(*i*Pr)), 20.4 (d, *J*_{PC} = 7.8 Hz, CH₂), 20.6 (d, *J*_{PC} = 10.2 Hz, CH₃(*i*Pr)), 22.9 (d, *J*_{PC} = 148.9 Hz, PC_q), 30.3 (d, *J*_{PC} = 4.0 Hz, CH), 39.6 (d, *J*_{PC} = 8.7 Hz, CH₂ bridge), 40.3 (d, *J*_{PC} = 8.1 Hz, CH₂ bridge), 46.4 (d, *J*_{PC} = 5.3 Hz, CH(*i*Pr)), 47.6 (d, *J*_{PC} = 3.0 Hz, CH(*i*Pr)), 125.1 (s, CH=CH), 127.0 (d, *J*_{PC} = 0.6 Hz, CH=CH), 127.2 (s, CH_{ar}), 127.5 (s, CH_{ar}), 129.5 (s, CH_{ar}), 129.8 (s, CH_{ar}), 130.0 (s, C_q), 130.5 (d, *J*_{PC} = 2.4 Hz, CH_{ar}), 130.9 (d, *J*_{PC} = 5.5 Hz, C_q), 133.6 (d, *J*_{PC} = 7.8 Hz, C_q), 136.2 (d, *J*_{PC} = 2.4 Hz, CH_{ar}), 136.3 ppm (d, *J*_{PC} = 4.5 Hz, C_q).

Phenyl naphthyl sulfide



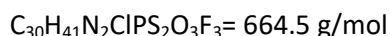
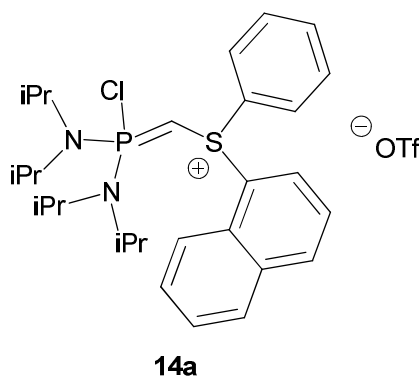
$$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S} = 236.3 \text{ g/mol}$$

A solution of *tert*-BuLi (1.7 M in pentane, 25.2 mL, 42.8 mmol, 2 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of 1-bromonaphthalene (4.44 g, 21.4 mmol, 1 eq.) in THF (50 mL). The reaction mixture was stirred at -78 °C for 1 h. A solution of diphenyl disulfide (4.67 g, 21.4 mmol, 1 eq.) in THF (10 mL) was added at -78 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure. Water (10 mL) was added to the residue and the product was extracted with diethyl ether (3 x 10 mL). The organic phases were gathered and the solvent removed under reduced pressure. The phenyl naphthyl sulfide was purified with column chromatography using pentane/diethyl ether (99/1) as eluent. The desired product was then dried over sodium sulfate to afford phenyl naphthyl sulfide as a colorless oil (1.13 g, 4.29 mmol, 20 % yield).

Mp = 41.5 °C

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz) δ = 7.23-7.15 (m, 4H, CH_{ar}), 7.44 (t, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.54-7.50 (dd, J_{HH} = 3.3 Hz & J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.65 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.89 (m, 2H, CH_{ar}), 8.38 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 75.1 MHz) δ = 125.7 (s, CH_{ar}), 125.9 (s, CH_{ar}), 126.2 (s, CH_{ar}), 126.5 (s, CH_{ar}), 127.1 (s, CH_{ar}), 127.3 (s, CH_{ar}), 127.6 (s, CH_{ar}), 128.7 (s, CH_{ar}), 129.1 (s, CH_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 139.3 (s, CH_{ar}), 131.3 (s, C_q), 132.7 (s, CH_{ar}), 133.7 (s, C_q), 134.3 (s, C_q), 137.0 ppm (s, C_q).

Cationic ylide **14a**

A solution of *n*BuLi (1.6 M in hexane, 0.79 mL, 1.3 mmol, 2 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of the methylsulfonium **15a** (504 mg, 1.26 mmol, 2 eq.) in THF (15 mL). After stirring 15 min, a solution of phosphonium **16a** (239 mg, 0.63 mmol, 1 eq.) in THF (4 mL) was added. The reaction mixture turned orange. After 30 min stirring at -78 °C, a solution of hexachloroethane (149 mg, 0.63 mmol, 1 eq.) in THF (3 mL) was added. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure. The residue was washed with diethyl ether to afford a brown oil. The resulting oil was dried under reduced pressure to afford a brown solid which was further purified by crystallization in a mixture of dichloromethane and diethyl ether. Product **14a** was isolated as colorless crystals (230 mg, 0.34 mmol, 55 % yield).

Mp = 158 °C

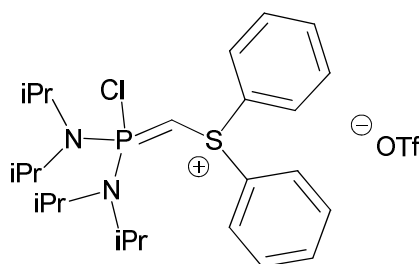
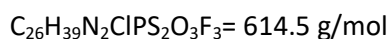
HRMS (DCI-CH₄) : *m/z* [M]⁺ calculated for C₂₉H₄₁N₂PSCl = 515.2417, found = 515.2417

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 58.6 ppm (s).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz) δ = 1.29 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH₃(*i*Pr)), 1.27 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH₃(*i*Pr)), 1.32 (d, *J*_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, CH₃(*i*Pr)), 1.33 (d, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH₃(*i*Pr)), 3.47 (d, *J*_{PH} = 25.1 Hz, 1H, PCHS), 3.82 (m, 4H, CH(*i*Pr)), 7.44-7.51 (m, 3H, CH_{ar}), 7.60 (m, 1H, CH_{ar}), 7.66 (m, 1H, CH_{ar}), 7.72 (m, 2H, CH_{ar}), 7.84 (t, *J*_{HH} = 7.9 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.96 (d, *J*_{HH} = 8.1 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.09 (d, *J*_{HH} = 8.3 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.18 (d, *J*_{HH} = 8.3 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.44 ppm (d, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 126 MHz) δ = 22.9 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz, CH₃(*i*Pr)), 23.0 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz, CH₃(*i*Pr)), 23.1 (t, *J*_{CP} = 2.6 Hz, CH₃(*i*Pr)), 25.0 (d, *J*_{CP} = 192.5 Hz, PCHS), 49.4 (d, *J*_{CP} = 4.7 Hz, CH(*i*Pr)), 121.1 (q, *J*_{CF} = 321.4 Hz, CF₃), 122.0 (s, CH_{ar}), 126.9 (s, CH_{ar}), 127.5 (s, CH_{ar}), 127.6 (s, CH_{ar}), 128.9 (s, CH_{ar}), 129.0 (s, C_q), 129.3 (s, CH_{ar}), 129.7 (s, CH_{ar}), 130.4 (d, *J*_{CP} = 7.4 Hz, C_q naphth), 130.9 (s, CH_{ar}), 132.2 (s, CH_{ar}), 133.5 (s, CH_{ar}), 134.2 (s, C_q), 135.7 ppm (d, *J*_{CP} = 7.7 Hz, C_q phenyl).

¹⁹F NMR (CDCl₃, 298 K, 282 MHz) δ = -78.1 ppm (s).

Cationic ylide **14b****14b**

A solution of *n*BuLi (1.6 M in hexane, 1.32 mL, 2.10 mmol, 2 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of diphenyl methyl-sulfonium **15b** (736 mg, 2.10 mmol, 2 eq.) in THF (15 mL). A color change from yellow to orange was observed. After 15 min stirring at -78 °C, a solution of phosphonium **16b** (400 mg, 1.05 mmol, 1 eq.) in THF (10 mL) was added. Upon addition of the phosphonium, the orange solution turned yellow. After 30 min stirring at -78 °C, a solution of hexachloroethane (249 mg, 1.05 mmol, 1 eq.) in THF (5 mL) was added. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure. The residue was extracted with dichloromethane (8 mL), and the volatiles were removed under reduced pressure. The resulting solid was washed with diethyl ether (3 × 5 mL) to afford **14b** as a white solid (433 mg, 0.705 mmol, 67 % yield). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a concentrated CDCl₃ solution.

Mp = 116 °C

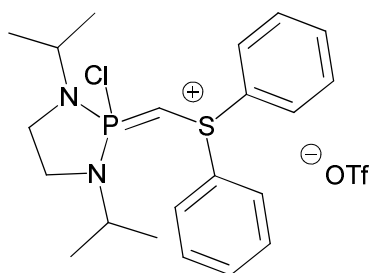
HRMS (DCI-CH₄) : *m/z* [M]⁺ calculated for C₂₅H₃₉N₂PSCI = 465.2260, found = 465.2247

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 59.1 ppm (s).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz) δ = 1.31 (d, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃(*i*Pr)), 1.33 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃(*i*Pr)), 3.27 (d, *J*_{PH} = 24.5 Hz, 1H, PCHS), 3.81 (dsept, *J*_{PH} = 20.4 Hz & *J*_{HH} = 6.9 Hz, 4H, CH(*i*Pr)), 7.54-7.59 (m, 6H, CH_{ar}), 7.70-7.73 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 126 MHz) δ = 23.0 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz, CH₃(*i*Pr)), 23.1 (d, *J*_{CP} = 2.9 Hz, CH₃(*i*Pr)), 26.2 (d, *J*_{CP} = 192.8 Hz, PCHS), 49.4 (d, *J*_{CP} = 5.0 Hz, CH(*i*Pr)), 121.2 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 127.8 (s, CH_{ar}), 130.9 (s, CH_{ar}), 132.5 (s, CH_{ar}), 135.3 ppm (d, *J*_{CP} = 7.7 Hz, SC_{ar}).

¹⁹F NMR (CDCl₃, 298 K, 282 MHz) δ = - 78.1 ppm (s).

Cationic ylide **14c****14c**

$$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClPS}_2\text{O}_3\text{F}_3 = 556.5 \text{ g/mol}$$

A solution of *n*BuLi (1.6 M in hexane, 2.15 mL, 3.43 mmol, 2 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of diphenyl methyl-sulfonium **15b** (1.20 g, 3.43 mmol, 2 eq.) in THF (20 mL). The colorless solution turned yellow. After 15 min stirring at -78 °C, a solution of phosphonium **16b** (552 mg, 1.72 mmol, 1 eq.) in THF (10 mL) was added. The reaction mixture was stirred for 30 min at -78 °C, and a solution of hexachloroethane (407 mg, 1.72 mmol, 1 eq.) in THF (5 mL) was added. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure. The residue was extracted with DCM (10 mL), and the volatiles were removed under reduced pressure. The resulting solid was washed with diethyl ether (3 × 5 mL) to afford **14c** as a white solid (562 mg, 1.01 mmol, 59 % yield). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a solution of DCM (3 mL) and diethyl ether (1 mL).

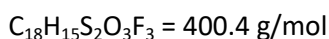
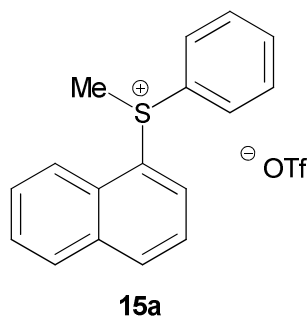
Mp = 133 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 54.3 ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz) δ = 1.03 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.17 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 3.05 (d, J_{PH} = 28.5 Hz, 1H, PCHS), 3.26 (m, 2H, NCH_2), 3.46-3.62 (m, 4H, $\text{CH}_{(\text{iPr})} + \text{CH}_2$), 7.57 (m, 6H, CH_{ar}), 7.72 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 126 MHz) δ = 18.1 (d, J_{CP} = 222.5 Hz, PCHS), 19.9 (d, J_{CP} = 1.2 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 20.9 (d, J_{CP} = 7.3 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 37.8 (d, J_{CP} = 11.8 Hz, CH_2), 44.9 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 120.9 (q, J_{CF} = 321.5 Hz, CF_3), 127.6 (s, CH_{ar}), 130.9 (s, CH_{ar}), 132.6 (s, CH_{ar}), 135.3 ppm (d, J_{CP} = 7.2 Hz, SC_q).

^{19}F NMR (CDCl_3 , 298 K, 282 MHz) δ = -78.1 ppm (s).

Methyl phenyl naphthylsulfonium **15a**

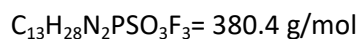
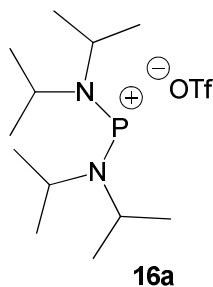
Methyltrifluorosulfonate (0.58 mL, 5.3 mmol, 1.1 eq.) was slowly added at room temperature to a solution of phenyl naphthyl sulfide (1.13 g, 4.80 mmol, 1 eq.) in pentane (15 mL). The reaction mixture was stirred under inert conditions for one week, and a white precipitate was slowly formed. The white solid was isolated by filtration, washed with pentane (3 x 10 mL), and dried under reduced pressure. The desired product **13a** was obtained as a white powder (666 mg, 1.66 mmol, 35 % yield).

Mp = 141 °C

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz) δ = 3.81 (s, CH₃), 7.64-7.68 (m, 4H, CH_{Ph} + CH_{naph}), 7.74 (ddd, *J*_{HH} = 1.4 Hz & *J*_{HH} = 6.9 Hz & *J*_{HH} = 15.1 Hz, 1H, CH_{naph}), 7.82 (t, *J*_{HH} = 7.7 Hz, 1H, CH_{naph}), 7.94-7.94 (m, 2H, CH_{Ph}), 8.01 (m, 1H, CH_{naph}), 8.23 (m, 2H, CH_{naph}), 8.33 ppm (dd, *J*_{HH} = 7.66 Hz & *J*_{HH} = 0.9 Hz, 1H, CH_{naph}).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 75.1 MHz) δ = 28.4 (s, CH₃), 120.9 (s, C_{Ph}), 121.9 (s, CH_{naph}), 125.7 (s, C_{naph}), 126.8 (s, CH_{naph}), 128.4 (s, CH_{naph}), 129.8 (s, CH_{naph}), 129.8 (s, CH_{naph}), 129.9 (s, CH_{naph}), 130.0 (s, 2 CH_{Ph}), 130.7 (s, C_{naph}), 131.6 (s, 2 CH_{Ph}), 134.4 (s, C_{naph}), 134.5 (s, CH_{Ph}), 135.5 ppm (s, CH_{naph}).

¹⁹F NMR (CDCl₃, 298 K, 282 MHz) δ = - 78.3 ppm (s).

Phosphenium **16a**

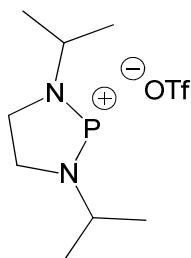
To a solution of chlorophosphine (2.00 g, 7.50 mmol, 1 eq.) in dichloromethane was added dropwise at -78 °C trimethylsilyltriflate (1.36 mL, 7.50 mmol, 1 eq.). The reaction mixture was stirred for 10 min at -78 °C and warmed to room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure. The residue was washed with pentane (3 × 15 mL). The solid was dried under reduced pressure. The desired product was obtained as a yellow powder (2.51 g, 6.60 mmol, 88 % yield).

Mp = 115 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 300.1 ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.51 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 24 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 3.97 ppm (d, J_{PH} = 4.9 Hz, 4H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$).

^{19}F NMR (CDCl_3 , 298 K, 282 MHz) δ = -78.4 ppm (s).

Phosphenium **16b****16b**
 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PSO}_3\text{F}_3 = 322.3 \text{ g/mol}$

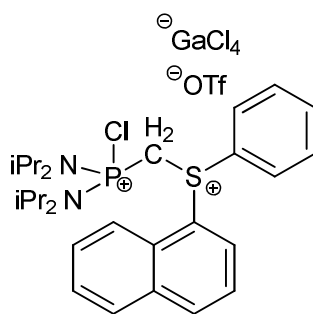
To a solution of chlorophosphine (3.01 g, 14.5 mmol, 1 eq.) in dichloromethane was added at -78 °C trimethylsilyltriflate dropwise (2.61 mL, 14.5 mmol, 1 eq.). The reaction mixture was stirred for 10 min at -78 °C and warmed to room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure. The residue was washed with pentane (3 × 15 mL) and dried under reduced pressure. The desired product was obtained as colorless oil.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 258.1$ ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.44$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 3.79 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.86 ppm (d, $J_{\text{HP}} = 5.2$ Hz, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 22.3$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 49.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, CH_2), 51.2 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$).

^{19}F NMR (CDCl_3 , 298 K, 282 MHz) $\delta = -78.2$ ppm (s).

Dication **19a****19a**

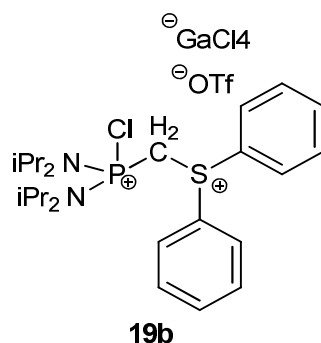
$$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Cl}_5\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}_2\text{Ga} = 877.7 \text{ g/mol}$$

To a solution of **14a** (100 mg, 0.150 mmol, 1 eq.) in toluene (3 mL) at -78 °C was added GaCl₃ (32 mg, 0.18 mmol, 1.2 eq.) in THF (1 mL). After 1 h stirring at this temperature, the reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred for 4 h. The volatiles were removed under reduced pressure. The resulting white solid was washed with diethyl ether (3 x 3 mL) and toluene (2 x 2 mL). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained from a saturated solution of DCM at room temperature.

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 44.9 ppm (s).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz) δ = 1.50 (m, 24H, CH₃(iPr)), 4.10 (m, 4H, CH(iPr)), 5.61 (broad, 2H, PCH₂S), 7.10 (m, 1H, CH_{ar}), 7.84 (m, 4H, CH_{ar}), 7.90-8.20 (m, 3H, CH_{ar}), 8.30-8.44 (m, 3H, CH_{ar}), 8.90 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

¹⁹F NMR (CDCl₃, 298 K, 282 MHz) δ = -78.3 ppm (s).

Dication **19b**

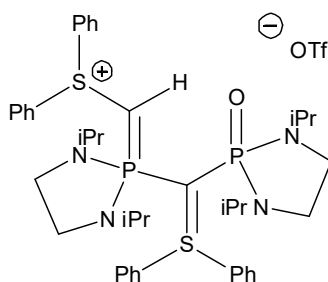
To a solution of chlorinated ylide **14b** (100 mg, 0.163 mmol, 1 eq.) in toluene (3 mL) was added GaCl₃ (34 mg, 0.19 mmol, 1.2 eq.) in THF (1 mL) at -78 °C. After stirring 1 hour at this temperature, the reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred for 4 h. The toluene solution was filtrated off and the remaining white solid was washed with toluene (2 x 2 mL).

³¹P{¹H} NMR (ACN-d₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 45.0 ppm (s).

¹H NMR (ACN-d₃, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.42 (d, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃(*i*Pr)), 1.46 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 12H, CH₃(*i*Pr)), 4.09 (septd, *J*_{HH} = 6.9 Hz, *J*_{PH} = 22.6 Hz, 4H, CH(*i*Pr)), 5.48 (d, *J*_{PH} = 9.4 Hz, 2H, PCH₂S), 7.82 (m, 4H, CH_{ar}), 7.95 (m, 2H, CH_{ar}), 8.25 (m, 2H, CH_{ar}), 8.29 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR (ACN-d₃, 298 K, 75.1 MHz) δ = 22.3 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz, CH₃(*i*Pr)), 23.5 (d, *J*_{CP} = 7.3 Hz, CH₃(*i*Pr)), 45.2 (d, *J*_{CP} = 103.6 Hz, PCH₂S), 52.5 (d, *J*_{CP} = 3.2 Hz, CH(*i*Pr)), 121.7 (q, *J*_{CF} = 316.9 Hz, CF₃), 124.5 (d, *J*_{CP} = 5.8 Hz, SC_q), 132.4 (s, CH_{ar}), 133.2 (s, CH_{ar}), 137.4 ppm (s, CH_{ar}).

¹⁹F NMR (ACN-d₃, 298 K, 282 MHz) δ = -79.2 ppm (s).

Compound **21****21**C₄₃H₅₇O₄N₄P₂S₃F₃ = 909.1 g/mol

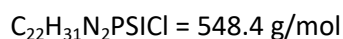
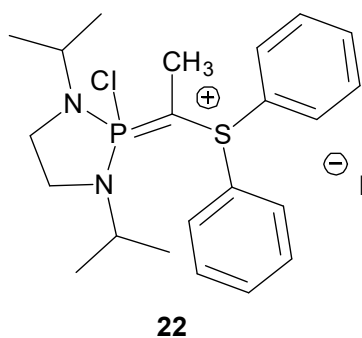
To a solution of chlorinated ylide **14c** (50 mg, 0.089 mmol, 1 eq.) in THF (1.5 mL) at -78 °C was added a solution of KHMDS (18 mg, 0.089 mmol, 1 eq.) in THF (1 mL). After 1 h stirring at this temperature, the reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred for 4 h. The volatiles were removed under reduced pressure. The resulting white solid was washed with diethyl ether (3 x 3 mL) and toluene (2 x 2 mL). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained from a saturated solution of toluene at room temperature. We were unfortunately not able to separate the desired compound **21** from the impurity. The NMR indicates a conversion of 70 % to the desired product.

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 34.3 (d, *J*_{PP} = 56.9 Hz), 50.6 ppm (d, *J*_{PP} = 56.9 Hz).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz) δ = 0.78 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 1.03 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 1.13 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 2.95 (d, *J*_{PH} = 27.4 Hz, 1H, PCHS), 3.10 (m, 2H, NCH₂), 3.23 (m, 2H, NCH₂), 3.26 (m, 2H, NCH₂), 3.40 (m, 2H, NCH₂), 3.44 (m, 4H, CH(*i*Pr)), 7.48-7.60 (m, 12H, CH_{ar}), 7.65 (m, 2H, CH_{ar}), 7.72 (m, 2H, CH_{ar}), 7.92 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 126 MHz) δ = 15.8 (d, *J*_{CP} = 158.5 Hz, PCHS), 20.5 (s, CH₃(*i*Pr)), 20.75 (d, *J*_{CP} = 2.6 Hz, CH₃(*i*Pr)), 21.2 (d, *J*_{CP} = 4.0 Hz, CH₃(*i*Pr)), 21.5 (s, CH₃(*i*Pr)), 35.20 (dd, *J*_{CP} = 170.9 Hz & *J*_{CP} = 125.8, PCPS), 38.11 (d, *J*_{CP} = 10.2 Hz, CH₂), 38.8 (d, *J*_{CP} = 9.2 Hz, CH₂), 43.8 (d, *J*_{CP} = 6.5 Hz, CH(*i*Pr)), 44.3 (d, *J*_{CP} = 5.7 Hz, CH(*i*Pr)), 121.3 (q, *J*_{CF} = 321.0 Hz, CF₃), 127.9 (s, CH_{ar}), 129.4 (s, CH_{ar}), 130.3 (s, CH_{ar}), 130.7 (s, CH_{ar}), 130.8 (s, CH_{ar}), 132.1 (s, CH_{ar}), 132.2 (broad s, SC_q), 132.3 (s, CH_{ar}), 132.5 (s, CH_{ar}), 134.3 (s, CH_{ar}), 134.9 (broad s, SC_q), 138.4 ppm (d, *J*_{CP} = 4.9 Hz, SC_q).

¹⁹F NMR (CDCl₃, 298 K, 282 MHz) δ = -78.1 ppm (s).

Methylated ylide **22**

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.09 mL, 0.1 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution P-chlorated ylide **14c** (72 mg, 0.13 mmol, 1 eq.) in THF (3 mL). The colorless solution turned yellow. After 15 min stirring at this temperature, methyl iodide was slowly added (8.9 μ L, 0.14 mmol, 1.1 eq.). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure. The residue was extracted with dichloromethane and the solvent removed under reduced pressure. The solid was washed with pentane (3 x 4 mL). The desired compound **22** was obtained as a yellow solid.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, 202 MHz) δ = 56.6 ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz) δ = 1.12 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 1.23 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 1.65 (d, J_{PH} = 15.6 Hz, 3H, PCCH_3S), 3.35 (m, 2H, CH_2), 3.47 (m, 2H, CH_2), 3.55 (septd, J_{HH} = 6.7 Hz & J_{PH} = 11.5 Hz, 4H, $\text{CH}_{(i\text{Pr})}$), 7.49-7.51 (m, 4H, CH_{ar}), 7.64-7.71 ppm (m, 6H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 126 MHz) δ = 10.3 (d, J_{CP} = 14.8 Hz, PCCH_3S), 20.1 (d, J_{CP} = 1.6 Hz, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 21.3 (d, J_{CP} = 7.6 Hz, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 24.4 (d, J_{CP} = 223.0 Hz, PCCH_3S), 38.6 (d, J_{CP} = 11.1 Hz, CH_2), 45.3 (d, J_{CP} = 6.2 Hz, $\text{CH}_{(i\text{Pr})}$), 129.0 (s, CH_{ar}), 130.6 (d, J_{CP} = 6.4 Hz, SC_q), 131.1 (s, CH_{ar}), 133.1 ppm (s, CH_{ar}).

Chapitre III : Synthèse et réactivité d'un bis-ylure de phosphonium et de sulfoxonium

Introduction

La synthèse d'un nouveau bis-ylure-P,S est présentée dans ce chapitre. Nous avons modulé la fonction chimique soufrée en remplaçant une fonction sulfonium par un sulfoxonium. Ce changement pourrait induire une différence de réactivité vis-à-vis des composés organiques du fait d'une délocalisation électronique accrue. De plus la présence d'un atome d'oxygène pourrait amener à l'obtention de complexes organométalliques présentant des modes de coordination originaux. Les études de sa réactivité vis-à-vis de molécules organiques, ainsi que de son comportement en tant que ligand pour les métaux de transition y sont donc reportées.

I. Synthèse d'un bis-ylure de phosphonium et sulfoxonium

Dans la littérature, la plupart des bis-ylures sont obtenus par déprotonation de leur précurseur cationique (Schéma 1). Cela est notamment le cas pour les bis-ylures-P,S acycliques,¹ ou cycliques,² précédemment préparés dans notre groupe.

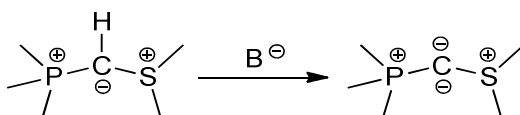


Schéma 1 : Synthèse d'un bis-ylure-P,S à partir de son précurseur cationique

Le bis-ylure phosphonium-sulfoxonium a été préparé en suivant cette même stratégie de synthèse.¹ Le précurseur cationique du bis-ylure est obtenu par réaction entre un sel de chlorophosphonium et un sel de sulfoxonium en présence de base (Schéma 2).

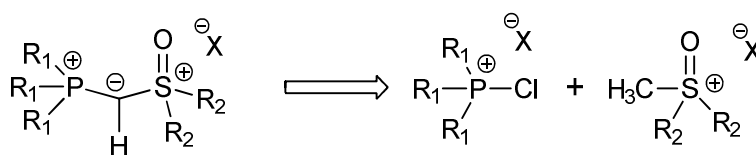
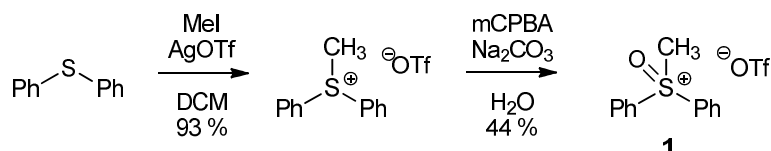


Schéma 2 : Rétro-synthèse du précurseur protoné

1. Préparation du sel de sulfoxonium

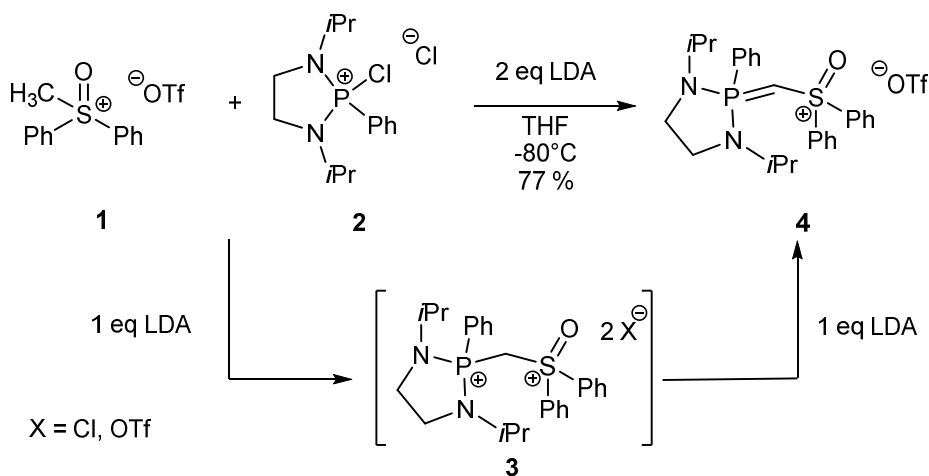
Pour éviter des problèmes de régiosélectivité, le sulfoxonium choisi ne doit posséder qu'un seul site de déprotonation possible en α de l'atome de soufre. Nous avons donc fait le choix d'utiliser le sel de méthyl(diphényl)-sulfoxonium **1** qui peut être synthétisé en deux étapes : une réaction de méthylation, suivie d'une réaction oxydation (Schéma 3).

La méthylation du sulfure de diphenyle est réalisée, avec un bon rendement (93 %), en générant *in situ* le triflate de méthyle par la réaction de l'iodure de méthyle avec du triflate d'argent.³ Le sel de sulfonium ainsi obtenu est ensuite oxydé par l'acide méta-chloroperoxybenzoïque en présence de base.⁴ Le sel de sulfoxonium **1** a pu être isolé avec un rendement de 44 % par des recristallisations successives dans l'acétone (Schéma 3).

Schéma 3 : Synthèse du sel de sulfoxonium **1**

2. Préparation du précurseur cationique du bis-ylure-P,S=O

Le sel de méthyl(diphényl)-sulfoxonium **1** réagit avec le sel de chlorophosphonium **2**, en présence de deux équivalents d'une base forte non nucléophile, pour conduire au précurseur de bis-ylure **4** (Schéma 4). L'utilisation d'une base non nucléophile est nécessaire pour éviter toute attaque nucléophile sur le chlorophosphonium **2**. Notre choix s'est donc porté sur le diisopropylamide de lithium (LDA). Un premier équivalent de base permet de déprotoner le sulfoxonium **1** ($[(CH_3)_3S=O]^+$, $pK_a \approx 18$ dans le DMSO),⁵ menant à la formation de l'intermédiaire **3**. Le deuxième équivalent de base permet la déprotonation du méthylène central dont les protons sont plus acides que ceux du groupe méthyle du sulfoxonium **1**, conduisant ainsi à l'obtention du composé **4**.

Schéma 4 : Synthèse du précurseur du bis-ylure-P,S=O **4**.

La réaction est réalisée à basse température dans le THF puis laissée sous agitation pendant 62 h à température ambiante. Au cours de la réaction, le produit désiré précipite sous la forme d'une poudre blanche. Après traitement, le précurseur **4** est obtenu avec un rendement de 77 %.

La formation de l'ylure **4** est confirmée par spectroscopie RMN. La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indique la présence d'un singulet à 44,9 ppm, se situant dans la gamme de déplacement chimique classique des ylures de phosphonium substitués par deux groupements amino synthétisés dans notre équipe (de 44 à 58 ppm, composés **5**, **6** et **8**, Tableau 1). La présence du proton sur le carbone central a été confirmée par un doublet caractéristique en RMN ^1H à 3,80 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{PH}} = 13,7$ Hz, attestant du couplage avec l'atome de phosphore. Le carbone central est observé en RMN ^{13}C sous la forme d'un doublet à 31,6 ppm, avec une constante de couplage $J_{\text{P-C}} = 137$ Hz. Ce déplacement chimique est relativement proche du modèle du précurseur de bis-ylure phosphonium-sulfonamide **5** (Tableau 1).⁶ La stabilisation de la charge négative de l'ylure par le motif S=O explique un déplacement chimique du carbone central vers les champs faibles en comparaison aux précurseurs de bis-ylures phosphonium-sulfonium **6**¹ et **8** (Tableau 1).²

Tableau 1 : Comparaison des données spectroscopiques des précurseurs de bis-ylures-P,S

	4	5	6	7	8
^{31}P	44,9 ppm	44,6 ppm	49,2ppm	13,3 ppm	58,0 ppm
^{13}C	31,6 ppm (137 Hz)	27,6 ppm (148 Hz)	14,1 ppm (158 Hz)	19,7 ppm (112 Hz)	12,2 ppm (157Hz)
^1H	3,80 ppm (13,7 Hz)	4,12 ppm (15,0 Hz)	3,21 ppm (28,3 Hz)	3,25 ppm (6,0 Hz)	2,27 ppm (16,0 Hz)

L'analyse de monocristaux par diffraction de rayons X nous a permis de confirmer la structure du composé **4** (Figure 1).

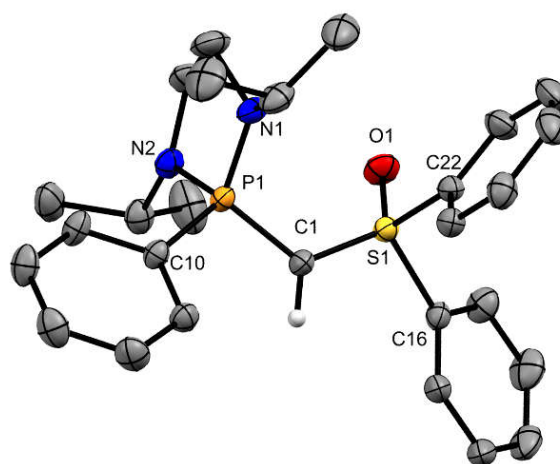


Figure 1 : Structure moléculaire du précurseur de bis-ylure-P,S=O **4**

L'anion ^-OTf et les atomes d'hydrogène (à l'exception de celui porté par le carbone central) ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : S1-C1 1,6539(15), P1-C1 1,7190(15), S1-C16 1,7764(15), S1-C22 1,7771(16), P1-C10 1,7888(16), S1-O1 1,4531(12), S1-C1-P1 120,98(9).

Les liaisons P1-C1 (1,7190 Å) et S1-C1 (1,6539 Å) sont plus courtes que des liaisons simples, ce qui est en adéquation avec la délocalisation de la charge négative du carbone central vers les atomes de phosphore et de soufre. La liaison P1-C1 est dans la même gamme de grandeur que celles des autres précurseurs de bis-ylure-P,S (Tableau 2). La liaison S1-C1 est quant à elle, notablement plus courte (≈ 0.04 Å) que celle des analogues **6** et **8** ayant un groupement sulfonyl (Tableau 2). Cette observation confirme une meilleure délocalisation de la charge négative vers le soufre, corroborant les données observées en RMN ^{13}C . Nous notons un angle $\widehat{PCS}$ de 120,98°, conforme à la géométrie d'un carbone plan hybridé sp^2 , comparable aux angles des modèles **5** et **7** (121,9 et 123,6° respectivement, Tableau 2).

Tableau 2 : Comparaison des distances P-C et S-C, et de l'angle PCS des précurseurs de bis-ylures-P,S

	4	5	6	7	8
P1-C1 (Å)	1,719	1,706	1,690	1,734	1,683
S1-C1 (Å)	1,653	1,646	1,687	1,658	1,690
Angle P-C-S (°)	120,98	121,92	116,6	123,6	116,2

3. Synthèse et caractérisation du bis-ylure-P,S=O

Comme mentionné précédemment, le bis-ylure-P,S=O **9** est obtenu par déprotonation du précurseur cationique **4** grâce à une base forte (Schéma 5). Dans le cas de la formation de composés très basiques, tel que les ylures de phosphore,⁷ les carbenes⁸ ou encore les complexes de carbone (0),^{9,10} l'utilisation d'une base lithiée peut mener à la formation d'adduits lithiés. Les bases potassiques ont donc été préférées, pour limiter la coordination du cation sur le carbone central.

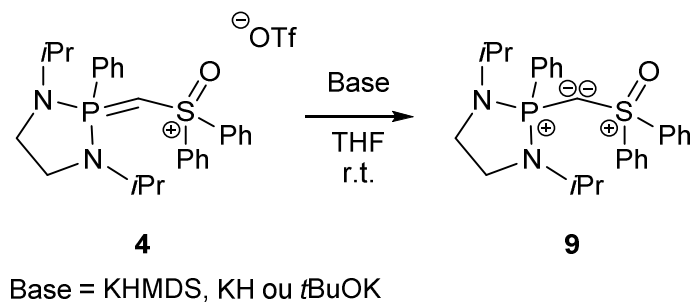


Schéma 5 : Déprotonation du précurseur **4** par une base forte

Le suivi de déprotonation s'effectue par RMN ³¹P, le composé **9** étant caractérisé par un signal déplacé vers les champs forts ($\delta = 29,0$ ppm).

Le *bis*(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDs) et le *tert*-butanolate de potassium (*t*-BuOK) sont des bases efficaces pour réaliser la déprotonation de l'ylure **4** en quelques minutes. Ces bases permettent une réaction immédiate et sélective à température ambiante. Néanmoins, des étapes de purification pour éliminer les bases conjuguées formées, respectivement l'hexaméthylidisilazane ou le 2-méthylpropan-2-ol, ainsi que le sel KOTf, ne permettent d'isoler le bis-ylure **9** qu'avec un rendement isolé de 76 %.

L'hydrure de potassium (KH) peut aussi être utilisé pour réaliser sélectivement la déprotonation mais la cinétique est plus lente (15 h) que dans les cas précédents, même avec un excès de base (3 équivalents). En revanche, la base conjuguée formée étant sous forme gazeuse (H₂), une simple extraction à l'aide de toluène ou de pentane permet d'extraire quantitativement le bis-ylure **9**.

Chacune de ces méthodes présente donc un intérêt, notre choix de la base sera guidé par la nécessité d'isoler ou non le bis-ylure **9** avant de l'engager dans les réactions suivantes.

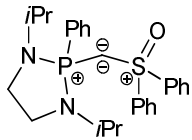
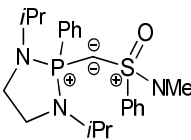
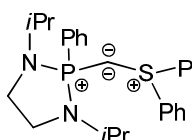
a) Caractérisation spectroscopique RMN du bis-ylure **9**

Les principales données spectroscopiques sont rassemblées dans le Tableau 3. La RMN ³¹P montre un déplacement chimique du signal vers les champs forts par rapport à celui du précurseur

($\Delta\delta = 16$ ppm). Ce blindage est caractéristique de la formation de bis-ylures acycliques ($\Delta\delta = 17$ à 9 ppm, respectivement pour **10** et **11**).^{1,6,11}

En RMN ^{13}C , l'atome de carbone central apparaît sous la forme d'un doublet à 31,2 ppm ($^1J_{\text{P-C}} = 84,4$ Hz), attestant de son couplage avec l'atome de phosphore. La déprotonation du carbone central est également confirmée en RMN ^1H par l'absence du signal du proton porté par le carbone central du précurseur **4** ($\delta = 3,80$ ppm).

Tableau 3 : Comparaison des données spectroscopiques des bis-ylures-P,S

			
^{31}P	29,0 ppm	28,2 ppm	39,6 ppm
^{13}C	31,2 ppm (84,8 Hz)	25,5 ppm (93,7 Hz)	16,6 ppm (22,2 Hz)

b) Analyse par diffraction des rayons-X du bis-ylure **9**

Bien que le bis-ylure **9** se présente sous la forme d'un solide huileux, des monocristaux ont pu être obtenus à partir d'une solution de pentane saturée à -20°C . Leur analyse par diffraction des rayons-X a permis de confirmer la structure moléculaire de **9** (Figure 2).

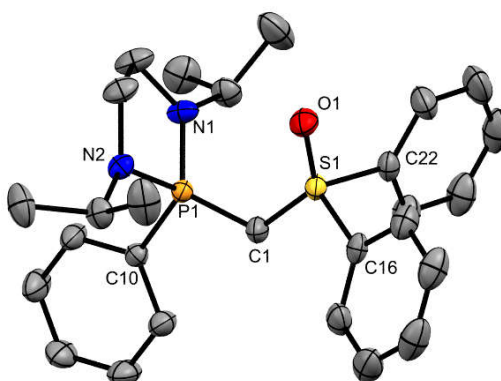


Figure 2 : Structure moléculaire du bis-ylure **9**

Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$) : P1-C1 1,6567(16), S1-C1 1,5929(17), S1-O1 1,4678(12), S1-C16 1,7991(17), S1-C22 1,7955(17), P-C1-S 120,73(10)

La déprotonation n'a eu que très peu d'impact sur l'angle $\widehat{PCS}$ du bis-ylure **9** (120,73° et 120,98°, respectivement pour **9** et **4**, Tableau 4). Les liaisons P1-C1 et S1-C1 sont légèrement plus courtes que celles du précurseur **4** ($\approx 0,06$ Å), indiquant la délocalisation des paires libres du carbone central vers les fragments phosphonium et sulfoxonium. A notre connaissance, cette distance S-C est la plus courte observée pour la famille des « carbones » stabilisés par un groupement soufré (1,602 Å et 1,684 Å, respectivement pour **12** et **11**).^{1,12} La délocalisation des charges négatives sur le bis-ylure **9** impacte les liaisons S1-O1, S1-C16 et S1-C22 qui apparaissent légèrement plus longues que celles du précurseur **4**.

Tableau 4 : Comparaison des données structurales des précurseurs **4** et **6** avec les bis-ylures **9**, **11** et **12**

	Précurseur 4	Bis-Ylure 9	Précurseur 6	Bis-Ylure 11	Bis-Ylure 12
P1-C1 (Å)	1,719	1,657	1,690	1,667	1,663
S1-C1 (Å)	1,653	1,593	1,687	1,684	1,602
S1-O1 (Å)	1,453	1,468	-	-	-
Angle					
P-C-S (°)	120,98	120,73	116,6	109,8	125,59

c) Analyse DFT du bis-ylure **9**

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la configuration électronique du bis-ylure **9**, des calculs DFT au niveau M06-2X/6-31G(d) ont été réalisés par le Pr. Vicenç Branchadell de l'université Autonome de Barcelone. Les composés **4** et **9** ont des géométries optimisées proches de celles obtenues par diffraction des rayons-X (Tableau 5). De plus, la variation de l'indice de Wiberg de **4**^{calc} à **9**^{calc} (P1-C1 : + 0,266, S1-C1 : + 0,241, S1-O1 : -0,089) indique une augmentation de la densité électronique sur les liaisons P1-C1 et S1-C1, révélant des caractères doubles plus prononcés. Ce résultat est en accord avec les données de diffraction des rayons-X.

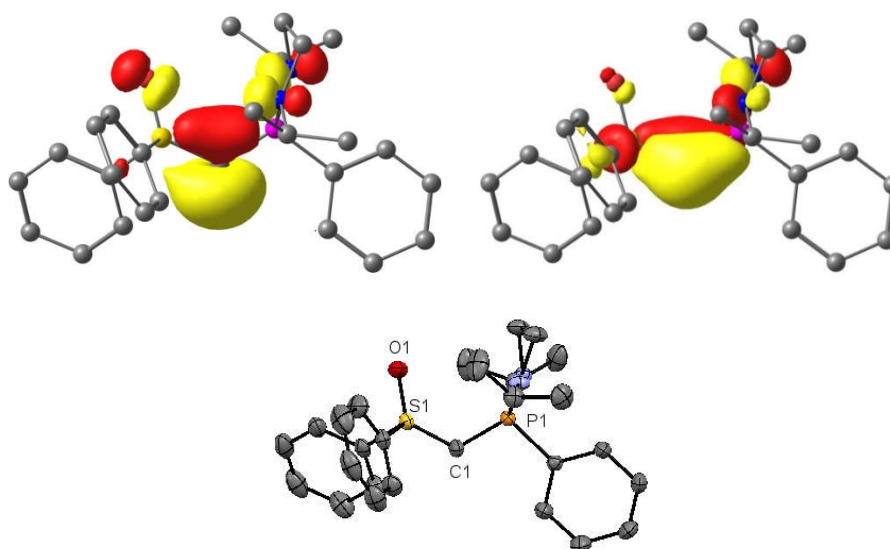
Tableau 5 : Paramètres géométriques théoriques et indices de Wiberg des composés **4** et **9**

Composés	Paramètres géométriques ^{a,b}				Indice de Wiberg ^c		
	P1-C1	C1-S1	S1-O1	P1-C1-S1	P1-C1	C1-S1	S1-O1
4	1,680	1,733	1,478	117,1	1,032	1,099	1,185
9	1,662	1,607	1,494	117,2	1,298	1,340	1,096

^a Distances en(Å)et angle en (°)^b M06-2X/6-31G(d)^c M06-2X/6-311+G(d,p) // M06-2X/6-31G(d)

Les calculs de DFT du bis-ylure **9** révèlent la symétrie des deux paires libres sur le carbone central. L'orbitale HOMO-1 ($E = -6,76$ eV) a une symétrie σ , elle pointe dans la direction de l'angle $\widehat{PCS}$ et est majoritairement centrée sur le carbone central. En revanche la HOMO ($E = -6,37$ eV) est de symétrie π , perpendiculaire au plan PCS, et présente une délocalisation sur les atomes de phosphore et de soufre (Figure 3). Des résultats similaires ont été obtenus pour les modèles précédents de bis-ylures mixtes ainsi que pour les CDP.

Le calcul des charges NPA met en exergue une charge négative sur le carbone central de -1,388 et des charges positives de 2,003 et 1,803 sur l'atome de phosphore et de soufre respectivement. Cette dissociation des charges confirme le caractère ylure des liaisons P-C et S-C.

**Figure 3** : HOMO-1 (en haut à gauche) et HOMO (en haut à droite) du bis-ylure **9**, orientation (en bas) du bis-ylure **9**

II. Réactivité du bis-ylure **9**

1. Stabilité et réactivité vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène

Sous atmosphère inerte, le bis-ylure **9** est stable en solution à température ambiante pendant plusieurs semaines et à 50°C pendant plusieurs jours.

Aucune réaction du composé **9** n'a été observée en présence de dioxygène. En revanche, l'ajout d'un équivalent d'eau, conduit à la formation sélective de l'oxyde de phosphine **13** (Schéma 6).

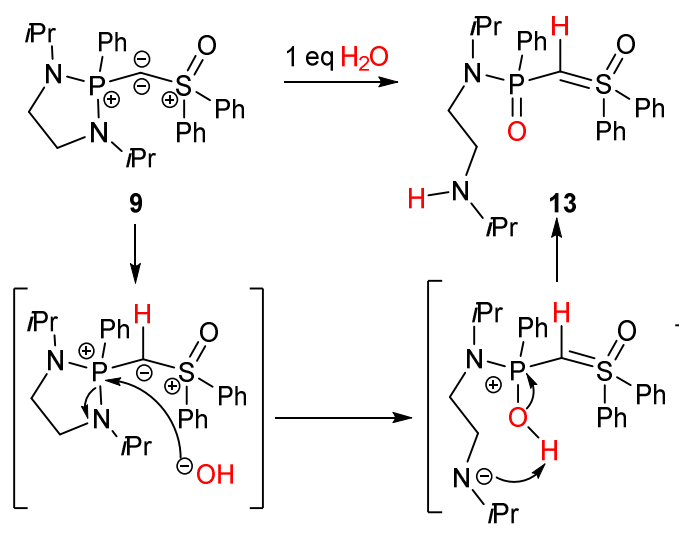


Schéma 6 : Hydrolyse du bis-ylure **9**

La protonation de l'atome de carbone central par l'eau entraîne la formation de l'ion hydroxyde. Ensuite, une attaque nucléophile du phosphore par HO^- conduit à l'ouverture du cycle diamino, suivi d'une reprotonation de l'atome d'azote et de la formation d'un oxyde de phosphine.

L'ylure de sulfoxonium **13** a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN. La RMN ^{31}P indique un déplacement chimique à 25,9 ppm, typique des oxydes de phosphine. L'ouverture du cycle impacte naturellement le déplacement chimique des atomes de carbone et d'hydrogène des groupements *isopropyles* qui deviennent tous non-équivalents respectivement en RMN ^{13}C et ^1H . De plus, la RMN ^{13}C JMOD atteste de la présence d'un groupement CH couplant fortement avec l'atome de phosphore ($\delta = 41,0$ ppm, $J_{\text{PC}} = 138,4$ Hz). Le spectre 2D HSQC montre une tache de corrélation entre le signal de l'atome de carbone à 41,0 ppm et un signal sous la forme d'un doublet à 3,11 ppm ($J_{\text{PH}} = 5,3$ Hz), correspondant au proton porté par l'atome de carbone central.

2. Réaction avec des électrophiles

a) Réaction d'alkylation du bis-ylure **9**

Une des méthodes couramment utilisées pour confirmer la formation d'un bis-ylure est l'alkylation de l'atome de carbone central.^{2,6,11} En effet, ce dernier étant nucléophile, la réaction avec un agent alkylant tel que l'iodure de méthyle conduit à la formation du cation **14** (Schéma 7).

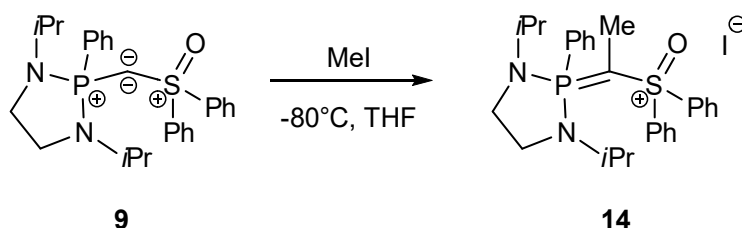


Schéma 7 : Réaction de méthylation

La RMN ^{31}P indique une réaction très sélective avec la présence d'un unique signal à 51,9 ppm, correspondant au composé méthylé **14**. La méthylation du carbone central est confirmée par la présence d'un signal résonnant sous la forme d'un doublet en RMN ^1H à 1,72 ppm ($J_{\text{H-P}} = 12,5$ Hz) et intégrant pour 3 protons. Le carbone correspondant a été détecté par HSQC à 16,4 ppm ($J_{\text{C-P}} = 9,3$ Hz). De la même manière, l'atome de carbone central portant le groupement méthyle a été identifié grâce au spectre HMBC, il apparaît sous la forme d'un doublet à 34,2 ppm ($J_{\text{C-P}} = 134,2$ Hz) en RMN ^{13}C . L'analyse structurale par diffraction des rayons-X confirme la formation de **14** (Figure 4).

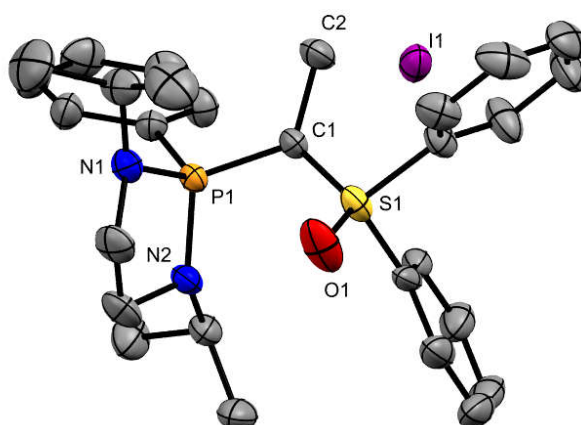


Figure 4 : Structure moléculaire du cation de **14**

Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : P1-C1 1,7247(15), S1-C1 1,6717(17), C1-C2 1,5206(22), P-C1-S 120,73(10)

b) Réactivité vis-à-vis d'un phosphénium

La réaction du bis-ylure mixte **11** avec un électrophile ambiphile (également porteur d'un doublet non liant) tel qu'un phosphénium permet l'accès à des carbènes de type capto-datif (phosphino-phosphonio carbènes) **16**, de par la bonne aptitude nucléofuge du groupement sulfure (Schéma 8).⁹

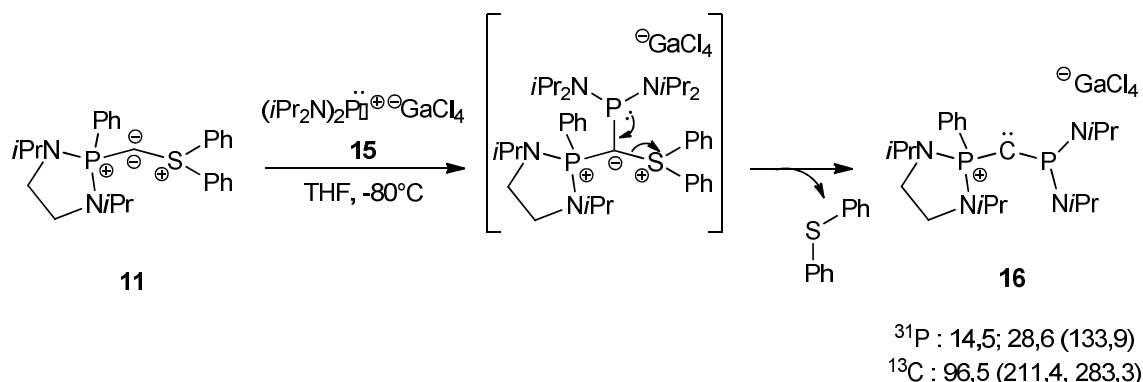


Schéma 8 : Formation du carbène **16** par réaction du bis-ylure **11** avec le phosphénium **15**

Nous avons voulu évaluer, par ce même type de réaction, l'aptitude nucléofuge du groupement sulfoxyde du bis-ylure **9** (Schéma 9).

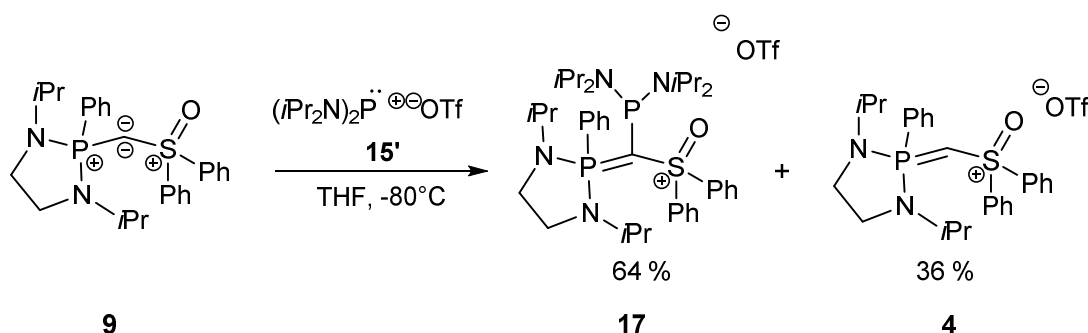


Schéma 9 : Réaction du bis-ylure **9** avec le phosphénium **15'**

La réaction du bis-ylure **9** avec le triflate de bis(diisopropylamino)phosphénium **15'** dans le THF à -80°C est suivie par RMN ^{31}P . Un système AB à 57,5 ppm et 40,3 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 61,5 \text{ Hz}$) est majoritairement observé (64%) accompagné d'un signal à 44,9 ppm correspondant au précurseur de bis-ylure **4** (36%). Le traitement du brut réactionnel n'a pas permis la séparation de ces produits, justifiant le caractère cationique de l'espèce **17**.

Le système AB en RMN ^{31}P indique la présence des deux atomes de phosphore. En soustrayant le spectre de **9** du mélange réactionnel, nous dénombrons exactement 15 protons aromatiques en

RMN ^1H , confirmant la présence des trois groupements phényles. Le signal de l'atome de carbone central du composé **17** n'est pas porteur de protons et résonne en RMN ^{13}C à 28,0 ppm sous la forme d'un doublet de doublet avec deux grandes constantes de couplage de 150,0 et 112,8 Hz.

Ces données confirment une réaction de couplage entre bis-ylure **9** et le sel de phosphénium **15'** pour former l'adduit cationique **17**. Cependant, contrairement au cas du bis-ylure **11**, la présence du doublet non liant sur le phosphénium ne permet pas l'élimination du diphénylsulfoxyde par π -donation, et ce même dans des conditions plus dures (90°C pendant 48 h).

3. Réactivité vis-à-vis de composés carbonylés

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que le bis-ylure **11** réagissait avec le benzaldéhyde pour former quantitativement l'oxaphosphétane **18** à température ambiante (Schéma 10).⁹ En présence d'un excès de benzaldéhyde à 160 °C, l'oxaphosphétane **18** est consommée en 2 heures pour former du benzoate de benzyle **19** et le bis-ylure **11**. Ce dernier joue donc le rôle de catalyseur dans la réaction d'hydroacylation du benzaldéhyde.

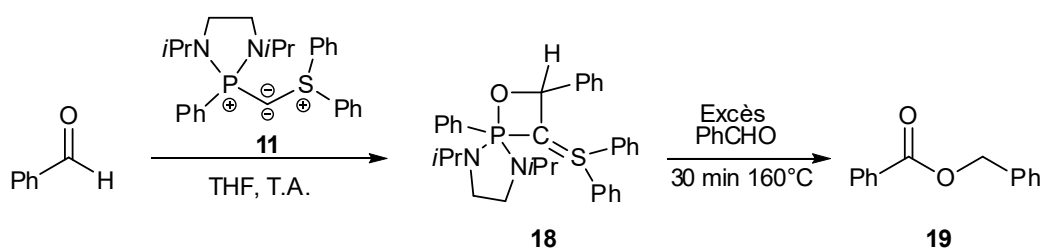


Schéma 10 : Réaction d'hydroacylation catalysée par le bis-ylure **11**

Pour le bis-ylure **9**, aucune réaction n'est observée avec le benzaldéhyde à température ambiante, et seules quelques traces d'oxyde de phosphine sont détectées par RMN ^{31}P après quelques heures. Après 16 heures à 50 °C, la quantité d'oxyde de phosphine observée est plus conséquente mais reste très limitée (10%). Des dérivés carbonylés plus activés tels que la trifluoroacétophénone ne donnent pas plus de résultat.

III. Coordination à des métaux de transition

Du fait de la présence de deux charges négatives sur l'atome de carbone central et de leur géométrie coudée, les bis-ylures sont des candidats potentiels en tant que ligands pour les métaux de transition.

1. Coordination au Rhodium

Les bandes d'élongations CO des complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}]$, observées par spectroscopie infrarouge, sont reconnues pour être un excellent moyen de mesure de la σ -donation d'un ligand L.^{13,14} Nous avons cherché à obtenir le complexe correspondant avec le bis-ylure **9**. Ce type de complexe peut facilement être obtenu à partir du complexe $[\text{RhCl}(\text{COD})\text{L}]$, par simple substitution du ligand COD par deux ligands carbonyles (Schéma 11).

Le dimère $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ réagit rapidement à -78°C avec le bis-ylure **9** pour donner le complexe de Rh(I) **20** (Schéma 11). La réaction est sélective puisqu'un seul signal est observé à 42,6 ppm en RMN ^{31}P , sous la forme d'un doublet ($^2J_{\text{P-Rh}} = 2,7 \text{ Hz}$). Le complexe **20** n'est pas stable à température ambiante, comme l'indique la formation progressive d'un signal à 44,9 ppm correspondant au bis-ylure reprotoné **4**.

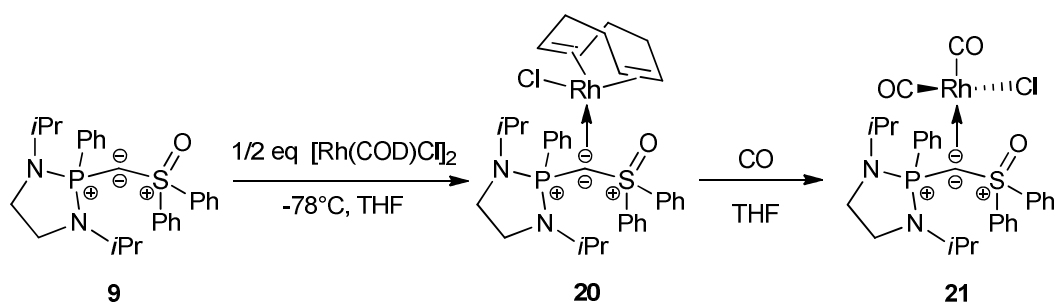


Schéma 11 : Synthèse des complexes de Rh(I) **20** et **21**

Le complexe **20** peut en revanche être conservé en solution dans le THF à basse température (-80°C) pendant plusieurs semaines. La caractérisation spectroscopique du complexe **20** a donc été réalisée dans le THF- d_8 -80°C . En RMN ^{13}C , le signal de l'atome de carbone central résonne à 16,3 ppm sous la forme d'un doublet de doublet, révélateur des couplages avec les atomes de phosphore et de rhodium ($^1J_{\text{P-C}} = 56,7 \text{ Hz}$ et $^1J_{\text{Rh-C}} = 37,5 \text{ Hz}$).

La structure moléculaire du complexe **20** a pu être confirmée par l'analyse par diffraction des rayons-X de monocristaux (Figure 5). Comme attendu, le complexe de rhodium (I) **20** présente une géométrie plan-carré. La longueur de la liaison rhodium-carbone est de 2,177 Å ce qui correspond à

une liaison simple Rh-C, légèrement supérieure à celle observée pour des complexes analogues avec un ligand CDP cyclique (2,115 Å)¹⁵ et un ligand bis-ylure-P,S cyclique (2,100 Å).² Les longueurs des liaisons P1-C1 et S1-C1 (1,708 et 1,638 Å respectivement) sont équivalentes à celles du précurseur protoné **4** (P-C 1,719 et S-C 1,654 Å), confirmant qu'une seule paire d'électrons est impliquée dans la liaison avec le métal.

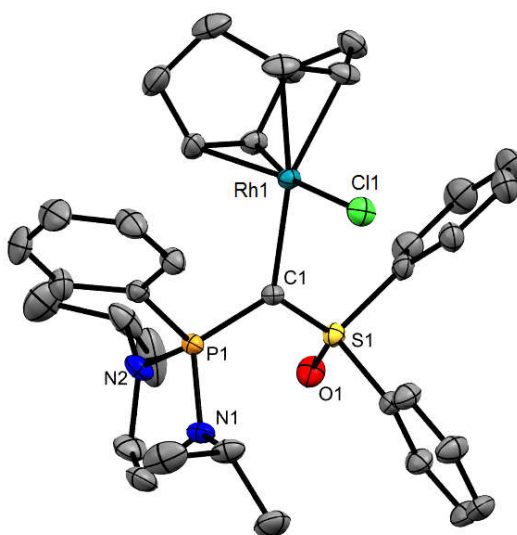


Figure 5 : Structure moléculaire du complexe de rhodium **20**

Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : P1-C1 1,7080(15), S1-C1 1,6385(15), Rh1-C1 2,1769(14), S1-O1 1,4631(12), Rh-Cl1 2,4506(4), P1-C1-S1 114,41(9), C1-Rh1-Cl1 92,36(4)

Le complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{BY}]$ **21** a été obtenu en faisant buller du monoxyde de carbone dans une solution de complexe **20** à -78 °C (Schéma 11). Le remplacement du ligand COD par des molécules de CO s'effectue rapidement et s'accompagne de l'apparition d'une coloration rouge. Ce complexe n'a malheureusement pas pu être isolé pur car sa formation s'accompagne du bis-ylure reprotoné **4** (≈10%).

Malgré la présence de bis-ylure reprotoné, les données spectroscopiques du complexe **21** peuvent être extraites des spectres RMN. En RMN ^{31}P on observe un doublet à 43,1 ppm avec une constante de couplage $^2J_{\text{P-Rh}} = 2,3$ Hz. Sans surprise, ce signal est très proche de celui du complexe **20** (42,6 ppm). L'atome de carbone central, en RMN ^{13}C , résonne à champ plus faible ($\delta = 20,8$ ppm) que celui du complexe **20** ($\delta = 16,3$ ppm), sous la forme d'un doublet de doublet ($^1J_{\text{P-C}} = 66,6$ Hz et $^1J_{\text{Rh-C}} = 33,0$ Hz). Ce déplacement chimie indique une donation du bis-ylure vers l'atome de rhodium plus importante dans le cas du complexe **21**, ce qui s'explique par la présence des ligands CO qui

appauvrissent le centre métallique par rapport au ligand COD. Les carbonyles résonnent sous la forme de deux doublets à 184,4 ppm ($J_{C-Rh} = 75,7$ Hz) et 185,0 ppm ($J_{C-Rh} = 61,3$ Hz) en RMN ^{13}C .

L'analyse du complexe **21** par diffraction des rayons-X révèle une coordination de type η^1 entre le bis-ylure et l'atome de rhodium (Figure 6).

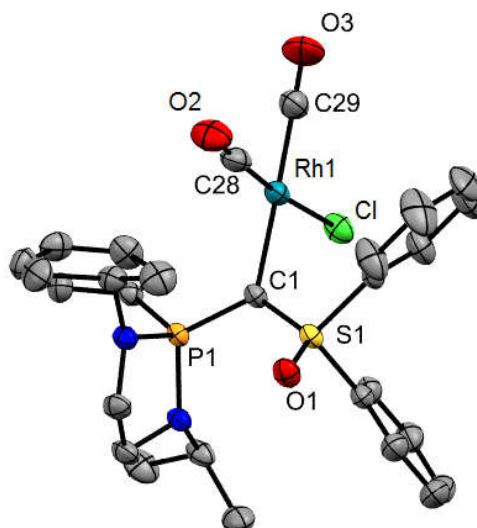
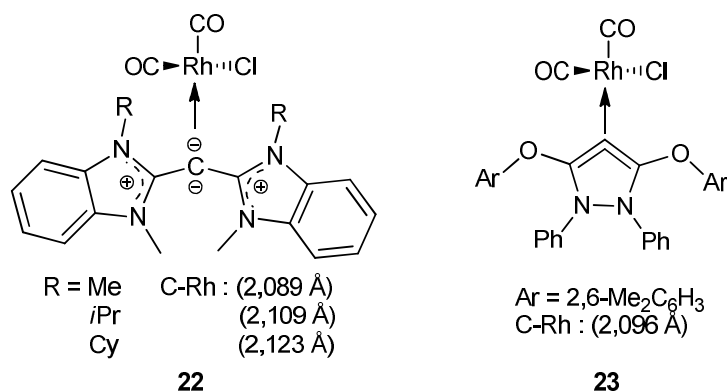


Figure 6 : Structure moléculaire du complexe de $Rh(CO)_2$ **21**

Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : P1-C1 1,7089(20), S1-C1 1,6548(21), Rh1-C1 2,1647(20), S1-O1 1,4597(15), Rh1-Cl1 2,3997(6), Rh1-C28 1,8233(27), Rh1-C29 1,8739(25), C28-O2 1,1315(30), C29-O3 1,1222(30), P1-C1-S1 113,63(12), C1-Rh1-Cl1 94,47(6), C1-Rh1-C28 89,95(9), C1-Rh1-C29 178,65(10)

Les longueurs de liaison P1-C1 et S1-C1 (1,709 et 1,655 Å respectivement) ainsi que l'angle $\widehat{PCS}$ (113,63 °) sont sensiblement comparables aux distances du P1-C1 et S1-C1 (1,708 et 1,638 Å respectivement) et l'angle $\widehat{PCS}$ du complexe **20** (114,41 °).

La liaison Rh1-C1 du complexe **21** est plus courte que celle du complexe **20** (2,1647 Å et 2,1769 Å respectivement), confirmant une donation plus forte du bis-ylure vers l'atome de rhodium, en accord avec les données RMN. Cette liaison est nettement plus longue que celles observées dans les familles de complexes **22** et **23** (2,09 – 2,11 Å), les seuls complexes de carbone(0)-rhodium carbonyles caractérisées par diffraction des rayons-X, à savoir les carbodicarbènes et les bent-allènes,¹⁰ préparés par les groupes de Bertrand¹⁶ et d'Ong¹⁷ (Schéma 12). Cette différence repose certainement sur l'encombrement stérique conséquent du complexe **21**.

Schéma 12 : Complexe de rhodium dicarbonyle-CDC **22** et -bent-allène **23**

L'analyse infrarouge du complexe **21** a été réalisée et les deux bandes d'élongation des CO à 2055,4 et 1977,0 cm^{-1} ont été comparées à celle d'autres ligands carbonés, tels que les carbènes NHC, les carbodiphosphoranes P-hétérocycliques (PHCP) et les CDC (Tableau 6).

D'après ces données, le bis-ylure **9** est un ligand plus donneur que les ligands de type carbène : phosphinocarbènes (PHC) **26**, carbènes N-hétérocyclique (NHC) **28**, l'azavinylidènephosporane **27**. Sa σ -donation est comparable au CDC **24** et bent-allènes **25**, loin du carbodiphosphorane cyclique PHCP **23**, qui reste à ce jour le ligand le plus donneur existant dans la littérature.

Tableau 6 : Nombres d'onde des bandes IR des groupes carbonyles (en cm^{-1}) pour différents complexes *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}]$

L	réf	$\nu(\text{CO})$ I	$\nu(\text{CO})$ II	$\nu(\text{CO})$ moyen
	23 ¹⁵	2042	1960	2001
	24 ¹⁶	2052	1976	2014
	9	2055	1977	2016
Ar = 2,6-Me₂C₆H₃	25 ¹⁰	2059	1978	2018
	26 ¹⁸	2059	1985	2022
	27 ¹⁹	2066	1990	2028
	28 ²⁰	2081	1996	2038

2. Coordination à l'or

L'or est certainement le métal le plus employé avec les complexes de C(0). De nombreux complexes ont été décrits, notamment avec des ligands carbodiphosphoranes.^{21,22} En fonction de la stoechiométrie, différents environnements peuvent être obtenus menant à des complexes mono- ou bi-métalliques comme illustré ci-dessous (Schéma 13).

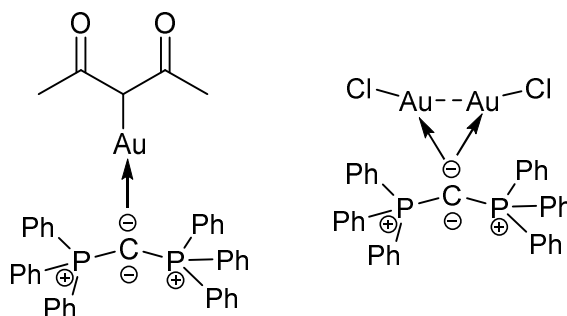


Schéma 13 : Exemples de complexes mono- et bi-métalliques d'or (I) possédant un ligand carbone (0)

Au cours de ce travail, nous avons choisi comme précurseur d'or [AuCl(SMe₂)]. Le groupement SMe₂ étant faiblement coordonné à l'atome d'or, il est aisément remplacé par un ligand de type L.

a) Addition d'un équivalent de précurseur d'or

Dans la littérature, plusieurs complexes d'or (I), neutres ou cationiques, possédant un ligand de type complexe de carbone (0) ont été décrits (Schéma 14).^{2,12,23,24,22}

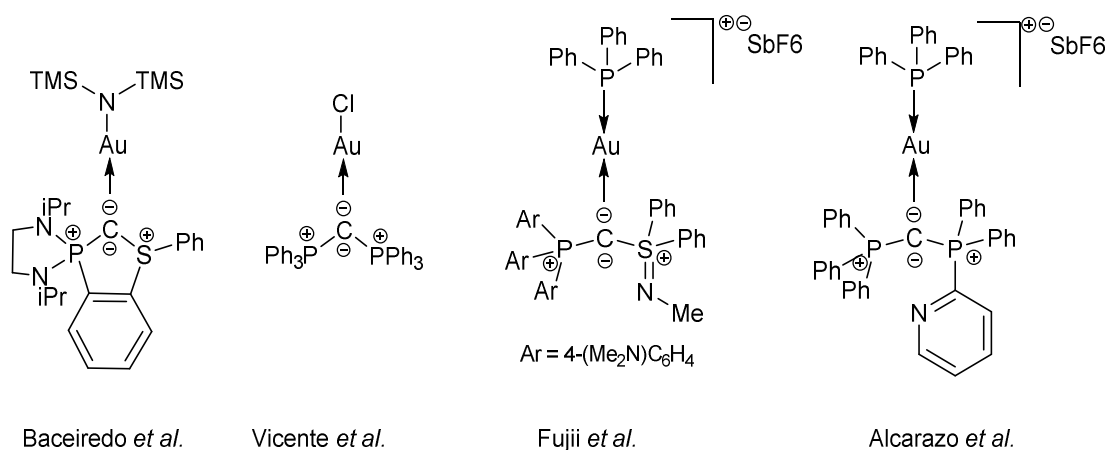


Schéma 14 : Exemples de complexes d'or (I) mononucléaires

Un équivalent du précurseur d'or(I) [AuCl(SMe₂)] a été ajouté à une solution de bis-ylure **9** dans le toluène, avec pour but d'isoler le complexe d'or mononucléaire **29** (Schéma 15). Après 3 h, la formation d'un précipité blanc est observée.

La RMN ^{31}P du précipité blanc dans le DCM, révèle la formation d'un produit majoritaire à hauteur de 90 %, résonnant à 41,2 ppm ainsi que la formation d'un produit secondaire résonnant à 42,2 ppm. La cristallisation du produit majoritaire a permis de l'identifier par diffraction des rayons-X comme étant le complexe dinucléaire d'or(I) **30**.

La solution de toluène a également été analysée par RMN ^{31}P . On observe la formation sélective d'un unique produit à 42,2 ppm. Ce dernier a pu être identifié par la suite comme étant le complexe d'or(I) **31** par diffraction des rayons-X.

La réaction en présence d'un équivalent de précurseur d'or(I) n'est donc pas sélective et mène à la formation de deux complexes différents.

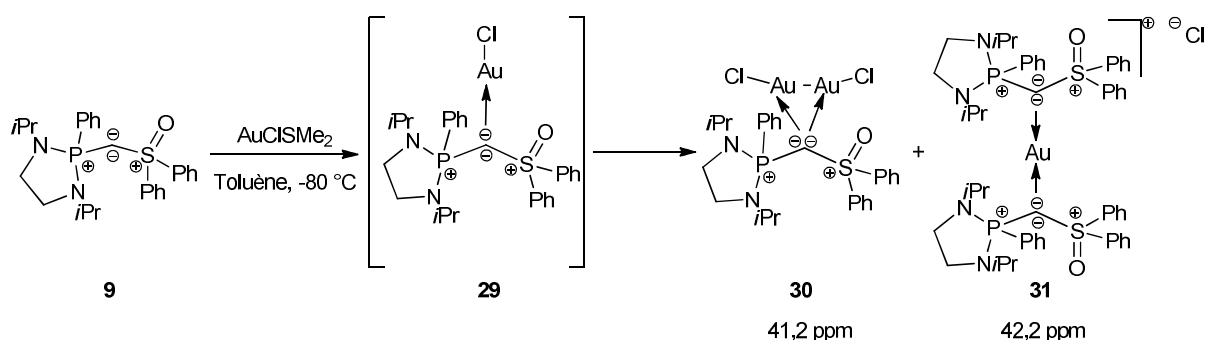


Schéma 15 : Tentative de synthèse du complexe d'or (I) mononucléaire **29**

Afin d'obtenir sélectivement chacun de ces deux complexes, nous avons modifié la stœchiométrie de la réaction.

b) Complexe dinucléaire d'or (I)

L'ajout de deux équivalents de précurseur d'or [$\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$] à une solution de bis-ylure **9** dans le toluène à basse température ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), suivie d'une remontée lente à température ambiante permet de retrouver la formation du précipité blanc observé, qui correspond au complexe d'or(I) dinucléaire **30**, isolé avec un rendement de 68 % (Schéma 16).

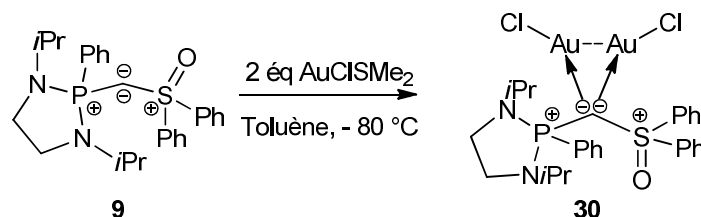


Schéma 16 : Synthèse du complexe d'or(I) dinucléaire **30**

Le complexe **30** a été caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN ^{31}P , un déplacement chimique à $\delta = 41,2$ ppm est obtenu. L'atome de carbone central lié aux deux atomes d'or apparaît en RMN ^{13}C sous la forme d'un doublet à 35,8 ppm ($J_{\text{C-P}} = 47,5$ Hz). Ce déplacement chimique est à champ plus faible comparé à celui du carbone central du complexe dinucléaire CDP-Au(I) décrit par le groupe d'Alcarazo ($\delta = 14,2$ ppm).²⁴

Comme énoncé précédemment, l'analyse de monocristaux par diffraction des rayons-X a permis de confirmer la structure moléculaire de **30** (Figure 7).

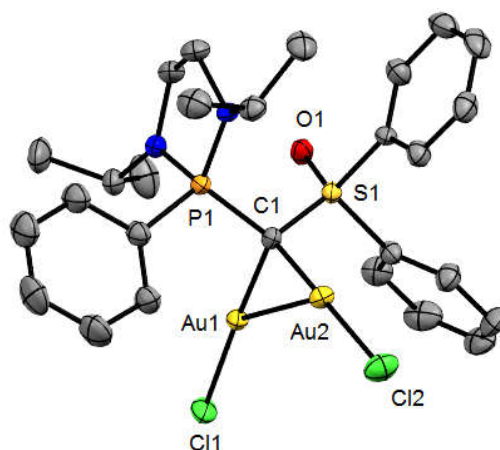


Figure 7 : Structure moléculaire du complexe dinucléaire d'or(I) **30**

Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : P1-C1 1,7805(38), S1-C1 1,7366(39), Au1-C1 2,0705(38), Au1-Cl1 2,2873(11), Au2-C1 2,0558(39), Au2-Cl2 2,2892(11), Au1-Au2 3,0176(2), P1-C1-S1 110,22(20), Au1-C1-Au2 93,99(15) P1-C1-Au1 109,92(19), S1-C1-Au2 109,28(19), P1-S1-C1-Au1 120,00

Les deux atomes d'or présentent une géométrie quasi-linéaire, classique pour les complexes d'or(I), avec des angles $\widehat{\text{CAuCl}}$ de 175,41 et 177,62 °. Les longueurs de liaison P1-C1 et S1-C1 (1,7805 et 1,7366 Å respectivement) sont supérieures à celle du précurseur protoné **4** (P-C 1,7190, S-C 1,6539 Å), indiquant que chacune des deux paires libres est engagée dans la coordination à un atome d'or, ce qui se retrouve au niveau de l'angle $\widehat{\text{PCS}}$ du complexe **30**, typique d'une hybridation sp^3 (110,22 °). De plus, nous notons que les deux distances C-Au (2,0705 et 2,0556 Å) sont sensiblement équivalentes, suggérant que les deux paires libres sont engagées de manière équivalente dans les liaisons avec les centres métalliques. La structure de ce complexe est très similaire à celles des complexes d'or de carbodiphosphoranes décrits par le groupe de Vicente (Schéma 17).^{24,22}

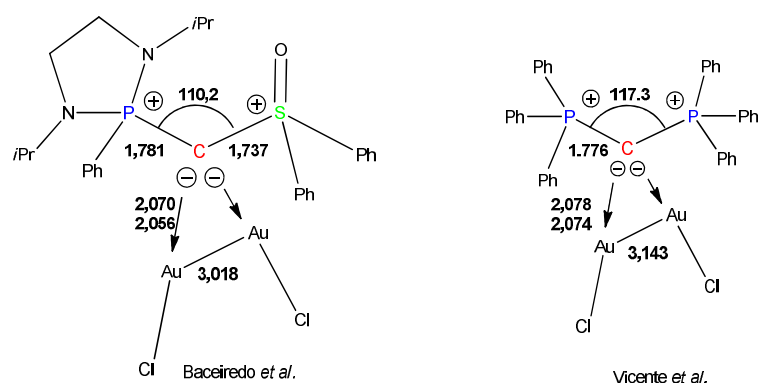


Schéma 17 : Comparaison des distances (Å) et angle (°) du complexe d'or(I) dinucléaire **30** avec un modèle analogue²²

Il est important de noter l'interaction aurophile présente entre les deux atomes d'or, celle-ci est commune à de nombreux complexes d'or(I) polynucléaires. L'énergie associée à ce type d'interaction est généralement de l'ordre de grandeur de l'énergie des liaisons hydrogènes (5-15 kcal/mol).^{22,25} Le complexe **30** possède une distance Au-Au de 3,0176 Å conforme aux longueurs rapportées pour des complexes similaires (2,91 à 3,14 Å).^{12,24,22,26} Cette interaction aurophile stabilisante dans le complexe **30** pourrait justifier la difficulté d'obtenir l'espèce mono-nucléaire **29**.

c) Complexe d'or(I) cationique stabilisé par deux bis-ylures

L'ajout d'un demi-équivalent de précurseur d'or [AuCl(SMe₂)] à une solution de bis-ylure **9** dans le toluène à basse température permet la formation sélective du complexe d'or(I) cationique **31** avec 2 ligands bis-ylures (Schéma 18). Ce complexe est stable à l'état solide sous atmosphère inerte pendant plusieurs semaines mais se décompose en solution dans le dichlorométhane à température ambiante comme l'indique la formation de colloïdes d'or.

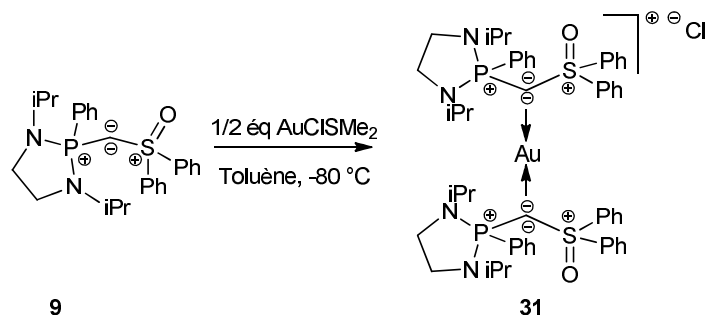


Schéma 18 : Synthèse du complexe cationique d'or **31**

Le complexe **31** a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN ^{31}P , il présente un déplacement chimique à 42,2 ppm. Les deux atomes de carbones centraux des deux ligands bis-ylures résonnent sous la forme d'un doublet unique à 40,5 ppm en RMN ^{13}C avec une constante de couplage avec le phosphore de 80,3 Hz.

L'analyse par diffraction des rayons-X de monocristaux nous a permis de confirmer la structure de **31** (Figure 8). A notre connaissance, il s'agit là du premier exemple de complexe monométallique d'or(I) avec deux ligands de type « carbone(0) ».

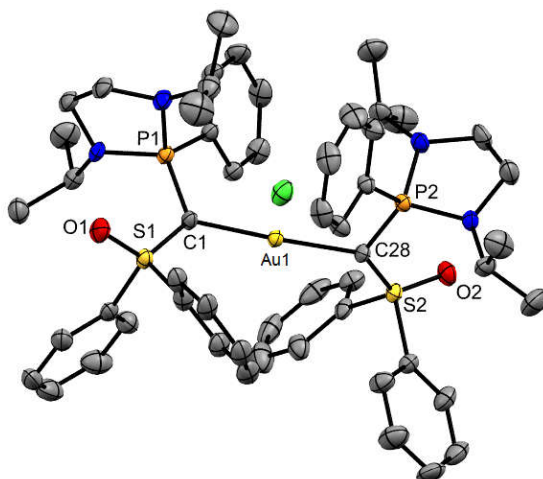


Figure 8 : Structure moléculaire du complexe cationique d'or **31**

L'anion OTf^- et les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : P1-C1 1,7027(35), P2-C28 1,7008(36), S1-C1 1,6464(35), S2-C28 1,6410(34), Au1-C1 2,0505(33), Au1-C28 2,0514(34), S1-O1 1,4530(26), S2-O2 1,4555(26), P1-C1-S1 116,66(20), P2-C28-S2 117,47(20), P1-C1-Au1 120,19(19), S1-C1-Au1 120,65(19), P2-C28-Au1 115,69(17), S2-C28-Au1 122,49(20), C1-Au1-C28 177,49(13), P1-S1-C1-Au1 162,18, P2-S2-C28-Au1 157,22

Le complexe **31** adopte une géométrie quasi-linéaire avec un angle ($\widehat{\text{CAuC}}$) de 177,5°. Les carbones centraux s'éloignent de la planarité de 10,5° et 14,3°. Par ailleurs, la similitude des longueurs de liaison P-C et S-C (1,701/1,703 et 1,641/1,646 Å respectivement) avec la structure le précurseur **4** (P-C 1,719 Å, S-C 1,653 Å) indique que la seconde paire libre du bis-ylure est délocalisée sur les atomes de phosphore et de soufre et n'est donc pas impliquée dans la liaison avec le centre métallique.

3. Coordination à l'argent et au cuivre

Fort des résultats obtenus avec les complexes d'or, nous avons étendu l'étude de la complexation du bis-ylure **9** à d'autres métaux du groupe 11. Ainsi, un complexe d'argent **32** et un

complexe de cuivre **33** ont ainsi pu être synthétisés (Schéma 19 et Schéma 20). Ces deux complexes sont iso-structuraux du complexe d'or(I) cationique **31**.

Le complexe d'argent **32** a été facilement préparé par la réaction du bis-ylure **9** avec un demi-équivalent de triflate d'argent (AgOTf). Ce complexe peut également être synthétisé par réaction entre le précurseur protoné **4** avec Ag₂O à 100 °C (Schéma 19). Cette seconde approche permet d'éviter l'ajout d'une base externe, la déprotonation s'effectue dans la sphère de coordination du précurseur métallique.

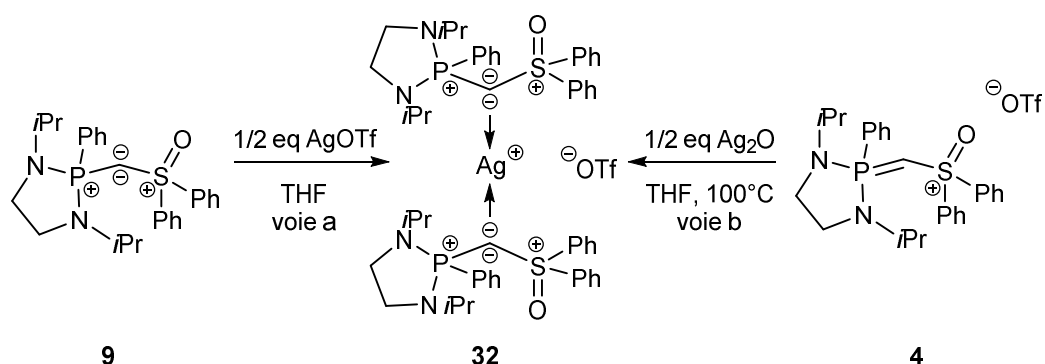


Schéma 19 : Différentes voies de synthèse du complexe cationique d'argent(I) **32**

Le complexe de cuivre **33**, analogue du complexe d'or (I) **31**, n'a pas pu être obtenu par réaction directe entre deux équivalents de bis-ylure **9** et un équivalent de précurseur de cuivre(I). En revanche, il a pu être synthétisé et isolé *via* une réaction de transmétallation à partir du complexe d'argent **32** avec CuCl (Schéma 20). Le complexe d'argent (I) **32** est facile d'accès et peut donc être utilisé comme agent de transmétallation, permettant ainsi la formation de complexes qui ne sont pas accessibles par d'autres voies de synthèse.

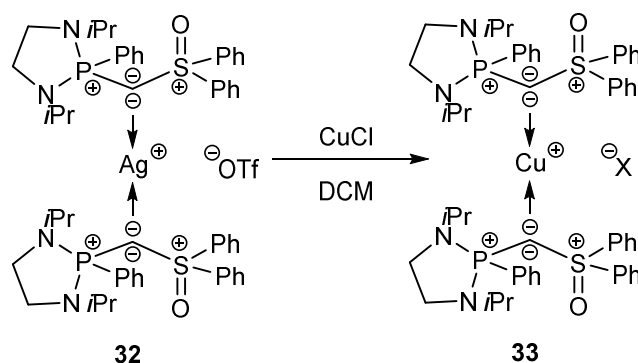


Schéma 20 : Transmétallation du complexe d'Ag(I) pour former le complexe de Cu(I) **33**

IV. Conclusions et perspectives

Le premier modèle de bis-ylure $P,S=O$ avec un groupement sulfoxonium a été synthétisé. Stable à température ambiante sous atmosphère inerte, il a pu être entièrement caractérisé par RMN et par diffraction des rayons-X. Les analyses structurales et théoriques ont révélé des caractéristiques typiques permettant de classer ce bis-ylure dans la famille des complexes de carbone(0).

L'introduction d'un groupement sulfoxonium sur le bis-ylure-P,S à la place du groupement sulfonium semble diminuer le caractère nucléophile du carbone central. L'addition d'électrophiles « mous » tel que CH_3^+ ou un sel de phosphénium sur l'atome de carbone central du bis-ylure **9** est possible mais aucune réaction n'a été observée avec des électrophiles plus « durs » tel que les composés carbonylés, ce qui diffère de la réactivité des modèles précédents.

Le bis-ylure **9** présente également une excellente capacité à se coordonner à de nombreux métaux de transition. L'analyse infrarouge des bandes d'élongation CO du complexe $[RhCl(CO)_2(BY)]$ révèle un caractère σ -donneur marqué, supérieur aux NHC.

L'obtention du complexe dinucléaire d'or(I) **30** est une preuve expérimentale démontrant la capacité du bis-ylure **9** à pouvoir donner ses 4 électrons. De plus, le premier exemple de complexe d'or(I) cationique **31** stabilisé par 2 ligands bis-ylures a pu être isolé.

De la même manière, l'obtention du complexe d'Ag(I) **32** est particulièrement intéressante puisque ce dernier peut être utilisé en tant qu'agent de transmétallation, ce qui a notamment permis l'accès au complexe de cuivre(I) **33**.

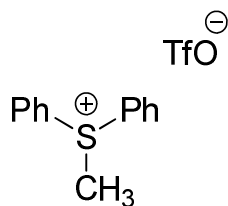
Il serait également intéressant d'étendre la chimie de coordination de ce bis-ylure mixte à d'autres centres métalliques et mettre à profit la présence de la fonction sulfoxonium, en tant que second site de coordination. L'utilisation de métaux oxophiles pourrait permettre d'obtenir une coordination de type bidentate du bis-ylure **9**.

Références bibliographiques

- (1) Dellus, N.; Kato, T.; Bagán, X.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6798–6801.
- (2) Escudié, Y. Synthèse et Réactivité d'espèces Divalentes Neutres Du Carbone : Bis-Ylures P,S Cycliques et Carbènes Capto-Datifs Cycliques. Thèse, Université Paul Sabatier - Université Toulouse III, 2014.
- (3) Kevill, D. N.; Anderson, S. W. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (25), 5029–5032.
- (4) Mori, M.; Takeuchi, H.; Minato, M.; Kobayachi, M.; Yoshida, M.; Matsuyama, H.; Kamigata, N. *Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements* **1990**, *47*, 157–164.
- (5) Ripin, D., H.; Evans, D. *Pka's of inorganic and oxo-acids*.
- (6) Lozano Gonzalez, M. Préparation de Nouvelles Cétones α,β -Insaturées à Visée Thérapeutique et Étude de La Réactivité de Nouveaux Bis-Ylures Mixtes-(P,S). Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016.
- (7) Albright, T. A.; Schweizer, E. E. Conformation and electronic structure of the lithium adduct of methylenephosphanes <https://pubs-acsc-org.docadis.ups-tlse.fr/doi/full/10.1021/jo00869a018> (accessed Jul 27, 2017).
- (8) Lavallo, V.; Ishida, Y.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. Isolation of Cyclopropenylidene–Lithium Adducts: The Weiss–Yoshida Reagent. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (40), 6652–6655.
- (9) Dellus, N. Bis-Ylures-P,S : Équivalents Synthétiques de Carbone Atomique Asymétrique. Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011.
- (10) Lavallo, V.; Dyker, C. A.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (29), 5411–5414.
- (11) Pascual, S.; Asay, M.; Illa, O.; Kato, T.; Bertrand, G.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (47), 9078–9080.
- (12) Morosaki, T.; Wang, W.-W.; Nagase, S.; Fujii, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (43), 15405–15411.
- (13) Canac, Y.; Lepetit, C. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 667–675.
- (14) Köhl, O. *Chem. Rev.* **2005**, *249* (5), 693–704.
- (15) Marrot, S.; Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (16), 2598–2601.
- (16) Dyker, C. A.; Lavallo, V.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (17), 3206–3209.
- (17) Chen, W.-C.; Hsu, Y.-C.; Lee, C.-Y.; Yap, G. P. A.; Ong, T.-G. *Organometallics* **2013**, *32* (8), 2435–2442.
- (18) Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (11), 1700–1703.
- (19) Lavigne, F.; Kazzi, A. E.; Escudié, Y.; Maerten, E.; Kato, T.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Cossío, F. P.; Baceiredo, A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (39), 12528–12536.
- (20) Denk, K.; Sirsch, P.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649* (2), 219–224.
- (21) Alcarazo, M.; Lehmann, C. W.; Anoop, A.; Thiel, W.; Fürstner, A. *Nat Chem* **2009**, *1* (4), 295–301.
- (22) Vicente, J.; Singhal, A. R.; Jones, P. G. *Organometallics* **2002**, *21* (26), 5887–5900.
- (23) Schmidbaur, H.; Zybail, C. E.; Müller, G.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22* (9), 729–730.
- (24) Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Mehler, G.; Goddard, R.; Fürstner, A. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (30), 3140–3142.
- (25) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1931–1951.
- (26) Morosaki, T.; Iijima, R.; Suzuki, T.; Wang, W.-W.; Nagase, S.; Fujii, T. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (36), 8694–8702.
- (27) Wang, X.-Y.; Song, H.-X.; Wang, S.-M.; Yang, J.; Qin, H.-L.; Jiang, X.; Zhang, C.-P. *Tetrahedron* **2016**, *72* (47), 7606–7612.

Partie expérimentale

Diphenylmethyldisulfonium

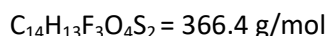
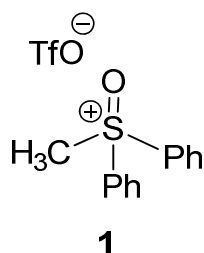


$$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_2 = 350.4 \text{ g/mol}$$

To a solution of diphenylsulfide (8.9 mL, 53 mmol, 1 eq.) in dichloromethane (100 mL) was added AgOTf (15.000 g, 58.379 mmol, 1.1 eq.) and MeI (49.5 mL, 796 mmol, 15 eq.). The reaction mixture was stirred overnight in the absence of light. The precipitated AgI was then filtered off and the solvent removed under reduced pressure. The white residue was finally washed with diethyl ether (3 x 50 mL) and dried under vacuum to yield the desired sulfonium as a crystalline white powder (17.234 g, 49.188 mmol, 93 %). Analytical data were in perfect agreement with literature.^{3,27}

HRMS (ES +) : m/z [M]⁺ calculated for C₁₃H₁₃S = 201.0738, found = 201.0739

Sulfoxonium 1



The sulfoxonium was prepared according to a modified procedure previously published.⁴

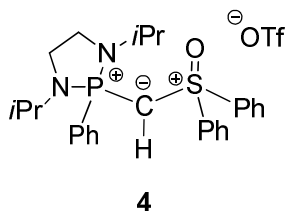
A suspension of diphenylmethanethiol (18.500 g, 52.801 mmol, 1 eq.), Na_2CO_3 (16.875 g, 158.40 mmol, 3 eq.) and meta-chloroperoxybenzoic acid (27.952 g, 158.40 mmol, 3 eq.) in H_2O (610 mL) was stirred at room temperature. After 3 days, 1 extra equivalent of Na_2CO_3 (5.596 g, 52.80 mmol, 1 eq.) and meta-chloroperoxybenzoic acid (9.270 g, 52.80 mmol, 1 eq.) were added. The reaction mixture was stirred for 3 days at room temperature. A 37 % aqueous solution of HCl was then added to the slurry until pH = 1. The white solid was filtered off and the aqueous solution was evaporated under reduced pressure. Note that the product displays limited stability upon heating i.e. the evaporation must be performed rapidly. Acetone (100 mL) was added to the residue and the precipitated NaCl was filtered off. The solvent was removed under pressure and the white solid was purified by successive crystallizations in acetone or acetone/pentane to yield the desired sulfoxonium as colorless crystals (8.506 g, 23.22 mmol, 44 %).

HRMS (ES +) : m/z $[\text{M}]^+$ calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OS} = 217.0687$, found = 217.0690

^1H NMR (DMSO- d_6 , 298 K, 300 MHz) δ = 4.86 (s, 3H, CH_3), 7.85 (d, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7.87 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7.98 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, CH_{ar}), 8.17 ppm (broad d, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 298 K, 75 MHz) δ = 37.9 (s, CH_3), 127.3 (s, CH_{ar}), 130.9 (s, CH_{ar}), 131.9 (s, C_{ipso}), 137.0 ppm (s, CH_{ar}).

^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 298 K, 282 MHz) δ = -77.7 ppm (s).

Sulfoxide ylide precursor **4**

$$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{PS}_2\text{F}_3\text{O}_4 = 614.7 \text{ g/mol}$$

A freshly prepared LDA solution (18.2 mmol, 2 eq.) in THF (20 mL) was added dropwise to a suspension of diphenylmethyl sulfoxonium (4.000 g, 10.92 mmol, 1.2 eq.) in THF (100 mL) at -78 °C and the reaction was stirred for 2 h at this temperature. The formation of a yellow precipitate was observed. After the subsequent addition of a suspension of the chlorophosphonium (2.923 g, 9.099 mmol, 1 eq.) in THF (50 mL) at -78 °C, a clear yellow solution was observed, and the reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred for 3 days. The desired ylide **1** precipitate slowly in THF as a white powder. The suspension was concentrated to 50 mL of solvent and stirred for 1 day. The solvent was filtrated off. The residue was first washed with a minimum volume of THF (2 x 4 mL), then with pentane (2 x 20 mL). The remaining solid was then extracted in dichloromethane (30 mL). After removal of the volatiles under vacuum, the ylide **4** was obtained as a white solid (3.891 g, 6.337 mmol, 69 %). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained from a saturated solution of dichloromethane/diethyl ether. Note that the use of a 95 % purity diphenylmethyl sulfoxonium allowed the synthesis of **1** in 61 % yield.

Mp = 209 °C

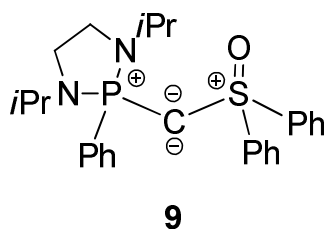
HRMS (ES +) : m/z $[M]^+$ calculated for $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ON}_2\text{PS}$ = 465.2130, found = 465.2135

^{31}P { ^1H } NMR (CDCl₃, 298 K, 121.5 MHz) δ = 45.0 ppm (s).

^1H NMR (CDCl₃, 298 K, 300 MHz) δ = 0.76 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 3.08-3.24 (m, 4H, CH_2), 3.33 (dsept, J_{PH} = 8.5 Hz & J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.80 (d, J_{PH} = 13.7 Hz, 1H, PCHS), 7.57 (m, 9H, CH_{ar}), 8.05-8.16 (m, 2H, CH_{ar}), 8.18-8.25 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl₃, 298 K, 75 MHz) δ = 19.9-20.1 (m, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 31.6 (d, J_{CP} = 137.2 Hz, PCHS), 39.1 (d, J_{PC} = 8.6 Hz, CH_2), 45.1 (d, J_{PC} = 5.7 Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 121.2 (q, J_{CF} = 318.9 Hz, CF_3), 126.7 (d, J_{PC} = 121.1 Hz, $\text{C}_q \text{ P}$), 127.1 (s, CH_{ar}), 130.0 (d, J_{PC} = 13.7 Hz, CH_{ar}), 130.4 (s, CH_{ar}), 132.8 (d, J_{PC} = 11.7 Hz, CH_{ar}), 134.4 (s, CH_{ar}), 134.5 (d, J_{PC} = 3.1 Hz, CH_{ar}), 140.4 ppm (d, J_{PC} = 2.4 Hz, $\text{C}_q \text{ S}$).

^{19}F NMR (CDCl₃, 298 K, 282 MHz) δ = -78.1 ppm (s).

Sulfoxide bis-ylide **9**

$$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PSO} = 464.6 \text{ g/mol}$$

Method A:

Both solid ylide **4** (150 mg, 0.242 mmol, 1 eq.) and KHMDS (59 mg, 0.29 mmol, 1.2 eq.) were charged in a Schlenk flask, and THF (1.5 mL) was added at room temperature. The reaction mixture was stirred until a clear yellow solution was formed (c.a. 5 min). The volatiles were removed under reduced pressure. The bis-ylide was washed with pentane (2 x 2 mL) and extracted in diethyl ether (2 x 3 mL). The bis-ylide **9** was isolated as a sticky solid (86 mg, 0.19 mmol, 76 %).

Method B:

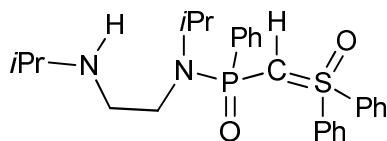
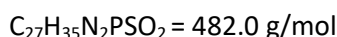
Both solid ylide **4** (150 mg, 0.242 mmol, 1 eq.) and KH (29.4 mg, 0.733 mmol, 3 eq.) were charged in a schlenk, and THF (2 mL) was added at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the bis-ylide was extracted with toluene (4 x 2 mL). The desire product **9** was isolated in quantitative yield as a sticky solid.

HRMS (ES +) : m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculated for $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ON}_2\text{PS} = 465.2130$, found = 465.2136

^{31}P { ^1H } NMR (THF- D_8 , 298 K, 202 MHz) $\delta = 29.0$ ppm (s).

^1H NMR (THF- D_8 , 298 K, 500 MHz) $\delta = 0.70$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 0.79 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 3.12 (m, 2H, CH_2), 3.18 (m, 2H, CH_2), 3.33 (dsept, $J_{\text{PH}} = 9.7$ Hz & $J_{\text{HH}} = 6.6$, Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 7.26-7.34 (m, 6H, CH_{ar}), 7.35-7.38 (m, 3H, CH_{ar}), 8.17-8.21 ppm (m, 6H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (THF- D_8 , 298 K, 126 MHz) $\delta = 20.9$ (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 31.2 (d, $J_{\text{CP}} = 84.8$ Hz, PCS), 40.3 (d, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, CH_2), 45.0 (d, $J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 128.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, CH_{ar}), 128.3 (d, $J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz, CH_{ar}), 128.8 (s, CH_{ar}), 130.6 (s, CH_{ar}), 130.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, CH_{ar}), 133.6 (d, $J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, CH_{ar}), 140.3 (d, $J_{\text{PC}} = 139.2$ Hz, C_{qP}), 152.5 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz C_{qS}).

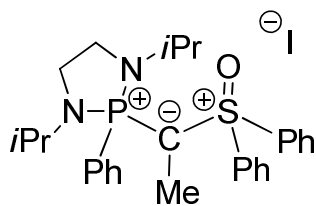
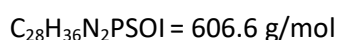
Ylide **13****13**

Both solid ylide **4** (50 mg, 0.081 mmol, 1 eq.) and KHMDS (16 mg, 0.081 mmol, 1 eq.) were charged in an NMR tube, and THF (0.6 mL) was added at room temperature. After 5 min, a clear yellow solution was obtained. Water (1.73 μL , 0.0960 mmol, 1.18 eq.) was added to the solution. After one night, the volatiles were removed under reduced pressure. C_6D_6 was added to the slurry without further purification.

^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6 , 298 K, 121 MHz) δ = 25.9 ppm (s).

^1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz) δ = 0.89 (m, 9H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.02 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 2.61 (m, 3H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_{(\text{iPr})}$), 3.11 (d, J_{PH} = 5.3 Hz, PCHS), 3.12 (m, 1H, CH_2), 3.28 (m, 1H, CH_2), 3.96 (dsept, J_{PH} = 3.8 Hz, J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 6.76 (m, 2H, CH_{ar}), 6.90 (m, 3H, CH_{ar}), 7.10 (m, 4H, CH_{ar}), 7.91 (m, 2H, CH_{ar}), 7.98 (m, 2H, CH_{ar}), 8.13 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 298 K, 75 MHz) δ = 21.9 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 22.5 (d, J_{PC} = 4.8 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 23.5 (d, J_{PC} = 1.9 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 41.0 (d, J_{CP} = 138.4 Hz, PCHS), 42.1 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, CH_2), 47.1 (d, J_{PC} = 5.3 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 48.9 (s, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 50.1 (d, J_{PC} = 1.8 Hz, CH_2), 128.3 (s, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 129.1 (s, CH_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 129.6 (s, CH_{ar}), 130.3 (d, J_{PC} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 132.0 (d, J_{PC} = 13.1 Hz, CH_{ar}), 132.5 (d, J_{PC} = 13.9 Hz, CH_{ar}), 139.6 (d, J_{PC} = 131.5 Hz, C_q), 141.5 (d, J_{PC} = 1.6 Hz, C_q), 142.6 ppm (d, J_{PC} = 7.5 Hz, C_q).

Ylide **14****14**

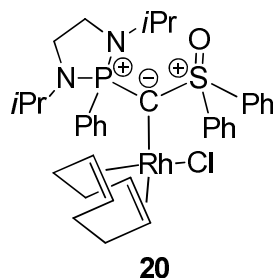
Both solid ylide **4** (200 mg, 0.325 mmol, 1 eq.) and KH (39 mg, 0.976 mmol, 3 eq.) were charged in a Schlenk flask, and THF (3 mL) was added at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure, and the bis-ylide **9** was extracted with toluene (3 x 3 mL). The toluene was removed under reduced pressure and the resulting white slurry was dissolved in THF (3 mL). The solution was cooled to -80 °C and MeI (20 mL, 0.33 mmol, 1 eq.) was added. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred for 2 h. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting white powder was washed with pentane (3 x 5 mL) to afford the clean methylated bis-ylide **14** (131 mg, 0.216 mmol, 67 %).

HRMS (ES +) : m/z $[M]^+$ calculated for $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OPS}$ = 479.2286, found = 479.2288

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121 MHz) δ = 51.9 ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz) δ = 0.86 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 0.94 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.72 (d, J_{PH} = 12.5 Hz, 3H, CH_3), 3.06-3.20 (m, 2H, CH_2), 3.20-3.33 (m, 2H, CH_2), 3.62 (dsept, J_{PH} = 7.9 Hz & J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 7.50-7.59 (m, 3H, CH_{ar}), 7.61-7.74 (m, 6H, CH_{ar}), 7.91-8.01 (m, 2H, CH_{ar}), 8.01-8.08 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz) δ = 16.4 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, CH_3), 20.2 (d, J_{CP} = 3.9 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 20.3 (d, J_{CP} = 4.9 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 34.2 (d, J_{CP} = 134.2 Hz, PCS), 39.0 (d, J_{CP} = 8.6 Hz, CH_2), 45.8 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 125.7 (d, J_{CP} = 121.2 Hz, C_{qP}), 128.3 (s, CH_{ar}), 130.0 (d, J_{CP} = 13.4 Hz, CH_{ar}), 130.5 (s, CH_{ar}), 133.1 (d, J_{CP} = 11.4 Hz, CH_{ar}), 134.1 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{ar}), 134.5 (s, CH_{ar}), 137.9 ppm (d, J_{CP} = 1.8 Hz, C_{qS}).

Rhodium complex **20**

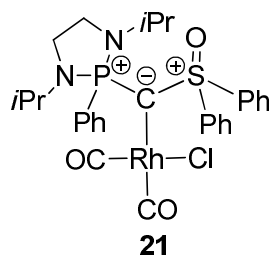
Both solid ylide **4** (100 mg, 0.163 mmol, 1 eq.) and KH (19.6 mg, 0.488 mmol, 3 eq.) were charged in a Schlenk flask, and THF (2 mL) was added at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure, and the bis-ylide **9** was extracted with toluene (3 x 2 mL). The toluene was removed under reduced pressure and the resulting white slurry was dissolved in THF (2 mL). The solution was cooled to -80 °C and a solution of $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (40.1 mg, 0.081 mmol, $\frac{1}{2}$ eq.) in THF (1 mL) was added. The ^{31}P NMR analysis of the reaction mixture indicated a quantitative reaction. Yellow crystals of **20** were obtained in benzene.

Complex **20** is stable in solution for weeks at -80 °C but decompose slowly at room temperature overnight.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 193 K, 162 MHz) δ = 42.6 ppm (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 2.7 Hz).

^1H NMR (THF- d_8 , 193 K, 400 MHz) δ = -0.25 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 0.00 (d, J_{HH} = 6.0 Hz, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 0.90 (m, 1H, CHH_{COD}), 0.98-1.15 (m, 4H, 4 x CHH_{COD}), 1.22 (d, J_{HH} = 5.9 Hz, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.23 (m, 1H, CHH_{COD}), 1.40 (m, 1H, CHH_{COD}), 1.49 (d, J_{HH} = 5.9 Hz, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.65 (m, 1H, CHH_{COD}), 2.60 (m, 1H, $\text{CHH}_{\text{bridge}}$), 2.73-2.94 (m, 3H, 1 $\text{CHH}_{\text{bridge}}$ + 2 CH_{COD}), 3.17-3.40 (m, 3H, 2 $\text{CHH}_{\text{bridge}}$ + 1 $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.50 (m, 1H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 4.20 (broad m, 1H, CH_{COD}), 4.43 (broad m, 1H, CH_{COD}), 7.07-8.21 (m, 12H, CH_{ar}), 8.44-9.30 ppm (m, 3H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 193 K, 101 MHz) δ = 16.3 (dd, J_{CP} = 56.7 Hz & J_{CRh} = 37.5 Hz, PCS), 17.3 (s, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 19.8 (s, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 21.0 (d, J_{CP} = 8.7 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 23.5 (d, J_{CP} = 4.9 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 29.3 (s, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 30.2 (s, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 32.1 (s, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 32.2 (s, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 38.6 (d, J_{CP} = 4.7 Hz, $\text{CH}_2_{\text{bridge}}$), 39.0 (d, J_{CP} = 7.1 Hz, $\text{CH}_2_{\text{bridge}}$), 44.3 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 44.8 (d, J_{CP} = 6.7 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 71.3 (d, J_{CRh} = 13.1 Hz, CH_{COD}), 71.7 (d, J_{CRh} = 14.4 Hz, CH_{COD}), 83.9 (d, J_{CRh} = 9.5 Hz, CH_{COD}), 84.3 (d, J_{CRh} = 8.3 Hz, CH_{COD}), 126.3 (s, CH_{Ar}), 128.8 (d, J_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ar}), 129.0 (s, CH_{Ar}), 129.2 (s, CH_{Ar}), 129.9 (s, CH_{Ar}), 132.2 (s, CH_{Ar}), 132.6 (d, J_{CP} = 1.7 Hz, CH_{Ar}), 132.7 (s, CH_{Ar}), 136.3 (d, J_{CP} = 124.7 Hz, C_{qP}), 138.6 (s, CH_{Ar}), 148.4 (d, J_{CP} = 14.9 Hz, C_{qS}), 149.6 ppm (d, J_{CP} = 0.8 Hz, C_{qS}).

Rhodium complex **21**

$$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PSO}_3\text{ClRh} = 658.98 \text{ g/mol}$$

Carbon monoxide was bubbled (5 min) at -78°C through a solution of complex **20** (200 mg, 0.281 mmol) in THF (3 mL). The color changed from yellow to brown-red. The reaction was followed by ^{31}P NMR to ensure complete conversion. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the complex was washed with pentane (3 x 8 mL). The desired product was extracted with toluene (2 x 3 mL). The complex **21** was isolated as a mixture of **21:4** in a ratio 9:1. Even though the protonated ligand **4** could not be removed, crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a concentrated benzene solution at 4°C .

Complex **21** is not stable at room temperature in solution and decomposed after few hours.

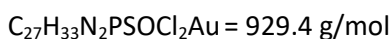
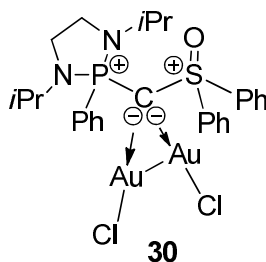
HRMS (ES +) : m/z $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ calculated for $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_2\text{PSRh} = 623.1005$, found = 623.1008

IR ν_{CO} : 2055.4 cm^{-1} and 1977.0 cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 193 K, 162 MHz) $\delta = 43.1 \text{ ppm}$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 2.3 \text{ Hz}$).

^1H NMR (THF- d_8 , 193 K, 400 MHz) $\delta = -0.15$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 0.01 (d, $J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.35 (d, $J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.60 (d, $J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 2.71 (q, $J_{\text{HH}} = 10.6 \text{ Hz}$, 1H, CHH), 2.86 (dt, $J_{\text{PH}} = 19.8 \text{ Hz}$ & $J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, CHH), 3.12-3.33 (m, 1H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 3.34-3.46 (m, 1H, CHH), 3.57-3.66 (m, 1H, CHH), 3.74-3.86 (m, 1H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 7.43-7.56 (m, 4H, CH_{ar}), 7.58-7.65 (m, 3H, CH_{ar}), 7.68-7.80 (broad m, 2H, CH_{ar}), 8.06-8.16 (m, 2H, CH_{ar}), 8.47-8.62 (broad m, 1H, CH_{ar}), 8.70 (dd, $J_{\text{HP}} = 13.0 \text{ Hz}$ & $J_{\text{HRh}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, CH_{ar}), 8.87 ppm (broad m, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 193 K, 101 MHz) $\delta = 17.4$ (s, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 20.6-20.7 (m, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 20.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 66.6 \text{ Hz}$ & $J_{\text{CRh}} = 33.0 \text{ Hz}$, PCS), 22.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 38.0 (d, $J_{\text{CP}} = 7.1 \text{ Hz}$, CH_2 bridge), 39.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4.1 \text{ Hz}$, CH_2 bridge), 44.9 (d, $J_{\text{CP}} = 5.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 45.5 (d, $J_{\text{CP}} = 5.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 127.5 (s, CH_{Ar}), 128.5 (s, CH_{Ar}), 129.4 (s, CH_{Ar}), 130.1 (s, CH_{Ar}), 130.2 (s, CH_{Ar}), 131.4 (s, CH_{Ar}), 132.9 (d, $J_{\text{CP}} = 125.1 \text{ Hz}$, C_{QP}), 133.5 (s, CH_{Ar}), 133.6 (s, CH_{Ar}), 135.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.9 \text{ Hz}$, CH_{Ar}), 146.8 (s, C_{QS}), 148.4 (d, $J_{\text{CP}} = 12.6 \text{ Hz}$, C_{QS}), 184.4 (d, $J_{\text{CRh}} = 75.7 \text{ Hz}$, CO), 185.0 ppm (d, $J_{\text{CRh}} = 61.3 \text{ Hz}$, CO).

Gold dimer complex **30**

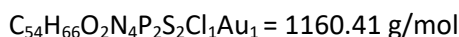
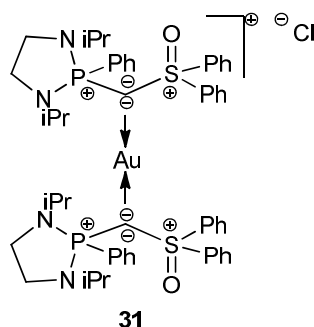
Both solid ylide **4** (150 mg, 0.244 mmol, 1 eq.) and KH (29 mg, 0.73 mmol, 3 eq.) were charged in a Schlenk flask, and THF (2.5 mL) was added at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure, and the bis-ylide **9** was extracted with toluene (3 x 3 mL). The toluene solution was concentrated to 2 mL. The solution was cooled to -80 °C and a solution of [AuClSM₂] (144 mg, 0.488 mmol, 2 eq.) in toluene (1 mL) was added. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred for 16 h. Complex **30** precipitated as a white solid. The precipitate was isolated by filtration and the residue was washed with toluene (3 x 2 mL). The white powder was then washed with pentane (4 x 4 mL) and dried under vacuum to afford the diaurated complex **30** (154 mg, 0.166 mmol, 68 %). Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a concentrated dichloromethane solution.

HRMS (ES +) : m/z [M-Cl]⁺ calculated for C₂₇H₃₃ON₂PSClAu₂ = 893.1071, found = 893.1096

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 298 K, 162 MHz) δ = 41.2 ppm (s).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 298 K, 400 MHz) δ = 0.76 (d, *J*_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 0.77 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃(*i*Pr)), 3.30 (m, 2H, CH₂), 3.40 (m, 2H, CH₂), 4.14 (septd, *J*_{PH} = 7.2 Hz & *J*_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(*i*Pr)), 7.47 (td, *J*_{HH} = 7.7 Hz & *J*_{PH} = 4.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.60 (m, 5H, CH_{ar}), 7.68 (m, 2H, CH_{ar}), 8.58 (dd, *J*_{PH} = 13.6 Hz & *J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.71 ppm (d, *J*_{HH} = 8.1 Hz, 4H, CH_{ar}).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 193 K, 101 MHz) δ = 20.1 (d, *J*_{CP} = 1.6 Hz, CH₃(*i*Pr)), 20.7 (d, *J*_{CP} = 5.0 Hz, CH₃(*i*Pr)), 35.8 (d, *J*_{CP} = 47.5 Hz, PCS), 39.9 (d, *J*_{CP} = 7.4 Hz, CH₂), 47.0 (d, *J*_{CP} = 5.0 Hz, CH(*i*Pr)), 128.4 (s, CH_{ar}), 129.0 (d, *J*_{CP} = 13.3 Hz, CH_{ar}), 129.8 (d, *J*_{CP} = 120.0 Hz, C_{qp}), 130.4 (s, CH_{ar}), 134.3 (d, *J*_{CP} = 2.9 Hz, CH_{ar}), 134.4 (s, CH_{ar}), 134.8 (d, *J*_{CP} = 10.5 Hz, CH_{ar}), 142.7 ppm (d, *J*_{CP} = 4.7 Hz, C_{qs}).

Gold dimer complex **31**

Both solid ylides **4** (100 mg, 0.162 mmol, 1 eq.) and KH (20 mg, 0.49 mmol, 3 eq.) were charged in a Schlenk flask, and THF (2.5 mL) was added at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure, and the bis-ylide **9** was extracted with toluene (3 x 3 mL). The solution of **9** was concentrated (1.5 mL) and was added to a solution of $[\text{AuClSMe}_2]$ (24 mg, 0.081 mmol, $\frac{1}{2}$ eq.) in toluene (1 mL) at -78°C . The reaction mixture was slowly warmed up to room temperature and stirred overnight. A white precipitate corresponding to the desired product formed overnight. The precipitate was isolated by filtration and the residue was washed with toluene (3 x 2 mL). The white powder was then washed with pentane (4 x 4 mL) and dry under reduced pressure. Complex **31** was isolated as a white powder in 39 % yield (37 mg, 0.032 mmol).

HRMS (ES +) : m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculated for $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{O}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Au}_1 = 1125.3768$, found = 1125.3793

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, 202 MHz) $\delta = 42.3$ ppm (s).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, 500 MHz) $\delta = 0.34$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 0.37 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 2.84-3.00 (m, 6H, CH_2 bridge & $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 7.36-7.41 (m, 2H, CH_{ar}), 7.55-7.60 (m, 5H, CH_{ar}), 7.65-7.71 (m, 4H, CH_{ar}), 7.83-7.85 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 193 K, 126 MHz) $\delta = 19.35$ (d, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 19.39 (d, $J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 38.37 (d, $J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, CH_2 bridge), 40.53 (d, $J_{\text{CP}} = 80.3$ Hz, PCS), 44.71 (d, $J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 127.47 (s, CH_{Ar}), 128.81 (d, $J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, CH_{ar}), 129.24 (s, CH_{ar}), 132.39 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH_{ar}), 132.62 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, CH_{ar}), 132.73 (s, CH_{ar}), 133.70 (d, $J_{\text{CP}} = 130.1$ Hz, PC_q), 147.45 ppm (d, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, SC_q).

Chapitre IV : Synthèse et réactivité d'un nouveau yldiure

Introduction

Nous avons vu que les bis-ylures **I** présentent deux fonctions ylures cumulées sur un même atome de carbone, ils possèdent donc un atome de carbone portant deux charges négatives stabilisées par deux groupements chargés positivement (Schéma 1). La réactivité de ces espèces ainsi que des calculs théoriques ont conduit à leur représentation sous la forme de complexes de C(0) stabilisés par deux ligands L. Le remplacement d'un des ligand L par un substituant R conduit aux analogues anioniques des bis-ylures, appelés yldiures **II** (Schéma 1).¹



Schéma 1 : Comparaison entre les bis-ylures **I** et les yldiures **II**

Les yldiures étant hautement réactifs, seuls quelques exemples ont été décrits jusqu'à présent.

I. Introduction bibliographique

La première synthèse d'un ylure métallé a été réalisée par Schlosser *et al.* en 1966, par réaction du pentaphénylphosphorane avec un excès de *n*BuLi (Schéma 2).² Le composé **III** n'a pas été isolé mais caractérisé après réaction avec HBr en tant que bromure de *n*-butyltriphenylphosphonium avec un faible rendement.

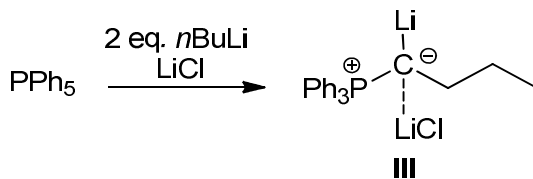


Schéma 2 : Synthèse du premier yldiure proposé par Schlosser

Le groupe de Corey a décrit la synthèse de l'yldiure **IV**, qui lui non plus n'a pas pu être isolé. Sa formation a cependant pu être confirmée à travers sa réactivité en tant que réactif de Wittig. Deux voies de synthèses sont décrites. La première consiste en la réaction du bromure de méthyltriphenylphosphonium avec deux équivalents de *sec*-BuLi (Schéma 3).³ La seconde, en deux

étapes, s'appuie sur la formation triphénylméthylène phosphorane **V** par l'addition de *n*BuLi sur le bromure de méthyltriphenylphosphonium, suivi de la lithiation réalisée à l'aide de *t*-BuLi.

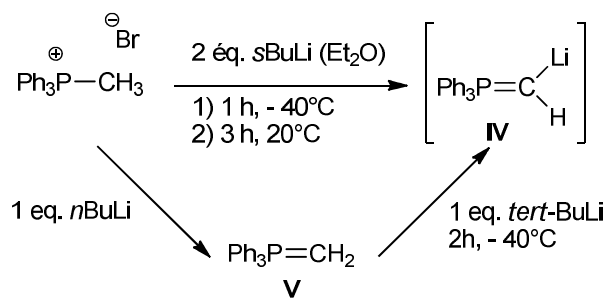


Schéma 3 : Synthèses de l'ylidiure **IV**

Les auteurs ont montré que l'ylidiure **IV** présente une réactivité de Wittig accrue notamment vis-à-vis des cétones encombrées telles que la fenchone (Schéma 4).

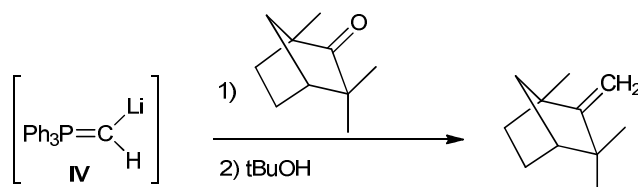


Schéma 4 : Réactivité de l'ylidiure **IV** avec une cétone encombrée

L'addition de deux équivalents de composés carbonylés sur l'ylidiure **IV** mène à la formation d'alcools allyliques possédant une configuration *trans* (Schéma 5, voie a). Le composé **IV** peut également réagir avec des époxydes, par ouverture de cycle, formant ainsi un ylure qui peut réagir avec un équivalent de benzaldéhyde pour former un alcool homoallylique (Schéma 5, voie b).

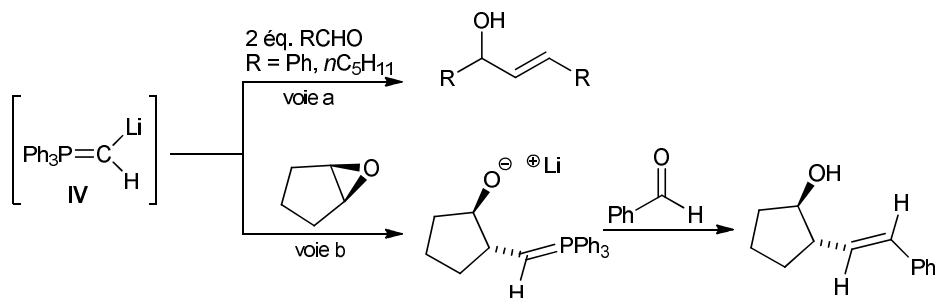


Schéma 5 : Exemple de réactivité de l'ylidiure **IV**

Le premier ylidiure stable (**VI**) a été synthétisé et caractérisé par Bestmann *et al.* en 1987 (Schéma 6).⁴ Le modèle de Bestmann présente la particularité de présenter une fonction $\text{C}\equiv\text{N}$ en α du

carbone ylidique, qui permet sa stabilisation. Les données spectroscopiques (RMN ^{31}P et IR) attestent de l'importance de la forme de résonance **VI'**.⁵

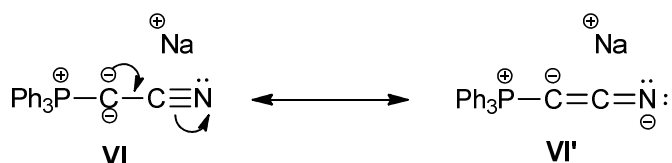


Schéma 6 : L'ylidiure de Bestmann *et al.*

L'ylidiure **VI** est un excellent nucléophile ainsi qu'un bon réactif de Wittig. Ces réactivités ont été exploitées pour la synthèse des composés **VII** ou encore pour la formation de l'alcyne **VIII** (Schéma 7).

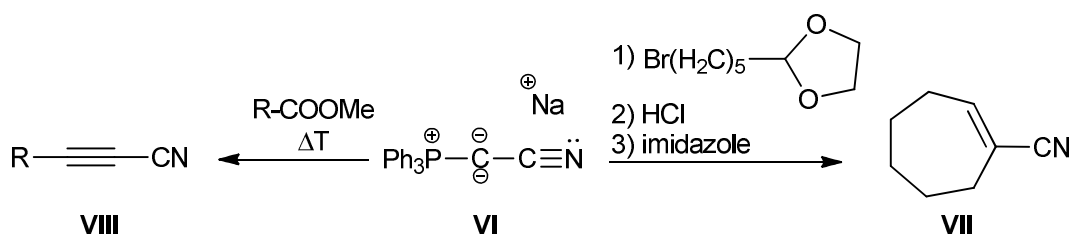


Schéma 7 : Exemples de réactivités de l'ylidiure **VI**

A ce jour, seulement quatre yldiures ont pu être isolés et caractérisés par diffraction des rayons-X (Schéma 8). Les deux premiers modèles ont été décrits à la fin des années 90 par les groupes de Niecke (**IX**)⁶ et Bertrand (**X**).⁷

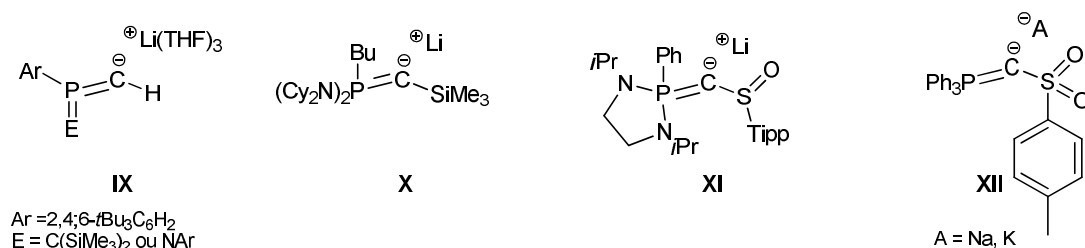
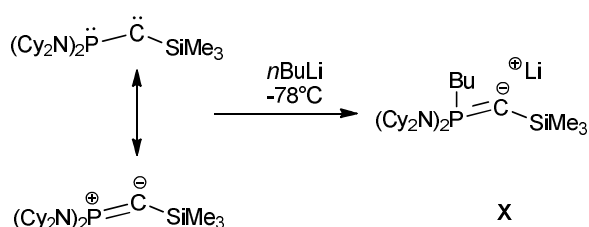


Schéma 8 : Yldiures caractérisés par RX

L'ylidiure **IX** a été obtenu par déprotonation de l'ylure de phosphore correspondant.⁶ Cette réaction de lithiation est favorisée ici par la présence de l'insaturation sur l'atome de phosphore. L'ylidiure **X** a été obtenu par une réaction d'addition 1,2 du *n*BuLi sur un phosphanyl(silyl)carbène (Schéma 9).⁷

Schéma 9 : Synthèse de l'ylidiure **X** à partir du phosphanyl(silyl)carbène

A l'état solide, les ylidiures **IX** et **X** présentent une coordination entre l'atome de carbone anionique et l'atome de lithium (C-Li : 2,085/2,081 Å et 2,062 Å, respectivement pour **IX** et **X**). Ces deux modèles possèdent des liaisons P-C courtes (1,624 à 1,636 Å) qui sont dans la gamme des distances P-C des CDP (1,584 à 1,648 Å). Ceci démontre la délocalisation des charges négatives vers l'atome de phosphore. L'ylidiure **X** présente une géométrie coudée, une distance Si-C (1,775 Å) plus courte qu'une liaison simple (Si-CH₃ : 1,863 Å),⁸ témoignant de la stabilisation de la charge négative par le groupe silylé.

Le caractère nucléophile marqué de l'ylidiure **X** a été mis en évidence par la réaction vis-à-vis d'électrophiles tels que le iodométhane ou les chlorophosphines (Schéma 10).⁷

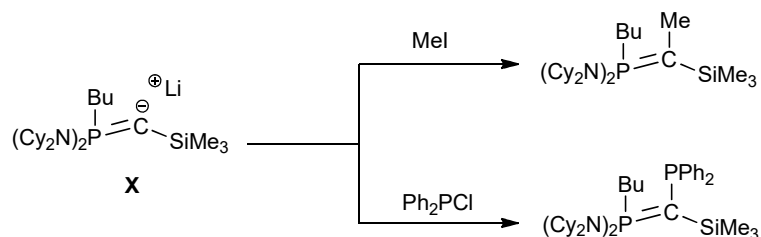
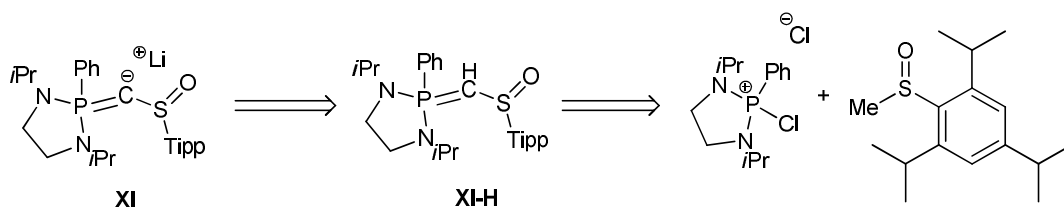


Schéma 10 : Exemples de réactivités vis-à-vis d'électrophiles

Au laboratoire, un modèle d'ylure lithié présentant un groupement anionique sulfinyl **XI** a été développé.⁹ Ce dernier est obtenu à partir du précurseur protoné **XI-H**, grâce à une réaction de déprotonation / lithiation de l'atome de carbone central (Schéma 11). L'ylure **XI-H** est synthétisé par réaction entre un sel de chlorophosphonium et le méthyl(triisopropylphenyl)sulfoxyde en présence de deux équivalents de base forte non nucléophile.

Schéma 11 : Rétrosynthèse de l'ylidiure **XI**

En parallèle de nos recherches, le groupe de Gessner a décrit la synthèse et la caractérisation de l'yldiure **XII** présentant un groupement sulfonyl.¹⁰ Ce dernier modèle d'yldiure a également été obtenu par déprotonation de son précurseur protoné **XII-H** (Schéma 12). Diverses bases métallées (LiHMDS, NaHMDS, KHMDS) ont été utilisées, permettant ainsi la formation de l'yldiure **XII** avec trois cations métalliques différents (**XII-Li**, **XII-Na** et **XII-K**).

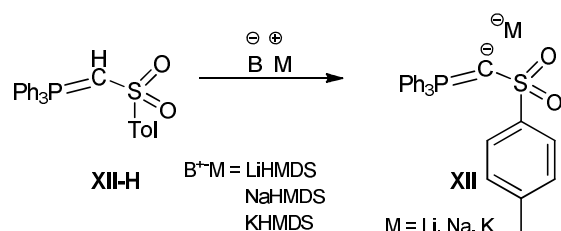


Schéma 12 : Synthèse de l'yldiure **XII** par déprotonation

Seuls les yldiures **XII-Na** et **XII-K** ont pu être isolés et entièrement caractérisés par spectroscopie RMN.¹⁰ De la même manière, l'yldiure **XI** développé dans l'équipe est stable en solution et a pu être caractérisé par spectroscopie RMN.⁹

Dans les deux cas, la déprotonation des précurseurs protonés (**XI-H** et **XII-H**) s'accompagne en RMN ³¹P par un blindage du signal conséquent ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 28,8$ ppm et 25,3 à 26,3 ppm, respectivement pour **XI** et **XII**, Tableau 1). En RMN ¹³C la déprotonation n'a que peu d'effet sur le déplacement chimique du signal de l'atome de carbone ylidique ($\Delta = 3,2$ ppm et 6,7 à 9,6 ppm, respectivement pour **XI** et **XII**). Ces atomes de carbone résonnent sous la forme de doublets entre 41 et 49 ppm, avec de larges constantes de couplage attestant de leur connectivité avec un atome de phosphore ($^1J_{\text{CP}} = 30,6$ Hz et 38,0 Hz, respectivement pour **XI** et **XII**).

Tableau 1 : Valeurs spectroscopiques des yldiures **IX** et **X**, ainsi que de leurs précurseurs

	XI-H	XI	XII-H	XII-K /XII-Na
³¹ P	46,8 ppm	18,0 ppm	14,2 ppm	-12,1 ppm / -11,1 ppm
¹³ C	45,1 ppm (151,3 Hz)	48,3 ppm (30,6 Hz)	34,5 ppm (123,3 Hz)	44,1 ppm / 41,2 ppm (signal large / 38,0 Hz)
¹ H	3,53 ppm (25,0 Hz)	-	2,93 ppm (14,0 Hz)	-

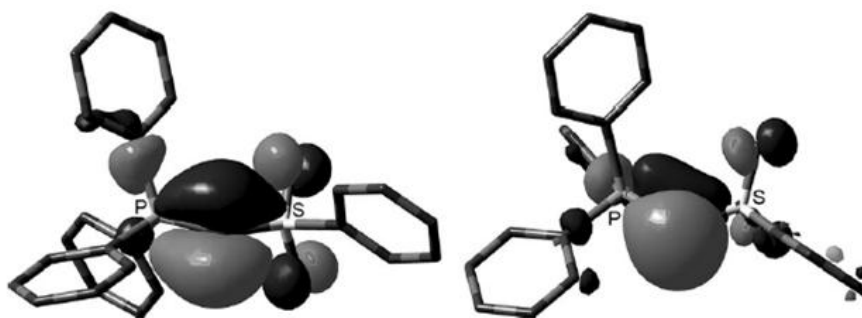
Les yldiures **XI**, **XII-K** et **XII-Na** ont été obtenus sous la forme de monocristaux et analysés par diffraction des rayons-X. Pour le composé **XII-K**, l'ajout d'un équivalent d'éther couronne a été

nécessaire pour obtenir une structure cristalline. Les trois structures moléculaires confirment la métallation de l'atome de carbone central. De plus, dans chacun des cas, le cation métallique est également coordonné à un atome d'oxygène de la fonction sulfinyl ou sulfonyl. Les données RX des composés **XI** et **XII-K** et de leurs précurseurs sont données dans le Tableau 2 ci-dessous. Dans les deux cas, la déprotonation entraîne un raccourcissement des distances P-C et S-C ($\Delta_{PC} = 0,028$ Å et $0,054$ Å ; $\Delta_{SC} = 0,043$ à $0,054$ Å et $0,057$ Å, respectivement pour **XI** et **XII-K**), et l'allongement des liaisons S-O (Δ_{SO} entre $0,032$ et $0,054$ Å). Ces valeurs sont en accord avec les données obtenues pour les bis-ylures P,S, et témoignent d'une plus grande délocalisation des charges négatives vers les hétéroatomes.^{11,12,13}

Tableau 2 : Données structurales des ylidiures **XI** et **XII-K**

	XI-H	XI	XII-H	XII-K [18-6]
P-C (Å)	1,677	1,649	1,700	1,646
S-C (Å)	1,736	1,682 - 1,693	1,683	1,626
S-O (Å)	1,500	1,546 - 1,554	1,446	1,478
P-C-S (°)	120,83	115,53 - 117,51	124,2	124,3

De la même manière que pour les complexes de carbone (0), les calculs NPA révèlent des valeurs largement négatives sur les atomes de carbone centraux de -1,33 et -1,358, pour **XI** et **XII** respectivement. Par ailleurs, l'analyse des orbitales frontières révèle la présence de deux paires libres d'électrons sur l'atome de carbone central. La HOMO-1, de symétrie σ , est centrée sur l'atome de carbone central et pointe dans la direction de l'angle $\widehat{PCS}$. La HOMO correspondant à la seconde paire libre, est de symétrie π et est perpendiculaire au plan PCS (Figure 1).^{9,10}

Figure 1 : HOMO (gauche) et HOMO-1 (droite) de l'ylidiure **XII**

La réactivité de ces deux ylidiures avec des substrats organiques a également été testée. A l'instar du bis-ylure P,S acyclique présenté dans le chapitre I,¹¹ l'ylidiure **XI** réagit avec des composés carbonylés : en présence de benzaldéhyde, le composé **XI** agit en tant qu'organocatalyseur et permet la formation du benzoate de benzyle par une réaction d'hydroacylation (Schéma 13, voie a, cf chapitre I, partie III.2.). L'ylidiure **XI** agit également en tant que réactif de Wittig ; en présence de trifluoroacétophénone, l'oxaphosphétane **XIII** est immédiatement formé. Cet intermédiaire de Wittig évolue lentement à température ambiante, vers la formation de l'oléfine **XIV** et de l'oxyde de phosphine correspondant (Schéma 13, voie b). Ce résultat est à comparer avec la décomposition de l'oxaphosphétane obtenu à partir du bis-ylure P,S acyclique, qui nécessitait soit une activation thermique (150°C) soit l'ajout d'un acide de Bronsted ou de Lewis (cf chapitre I, partie III.1.). Dans le cas présent, le cation lithium interagit probablement avec la charge négative présente sur l'atome de carbone central, favorisant ainsi la réaction de Wittig à température ambiante. Cette hypothèse est confortée par des calculs théoriques qui montrent que cette interaction carbanion-lithium permet de réduire la barrière énergétique nécessaire pour décomposer l'oxaphosphétane d'environ 6,8 kcal.mol⁻¹.

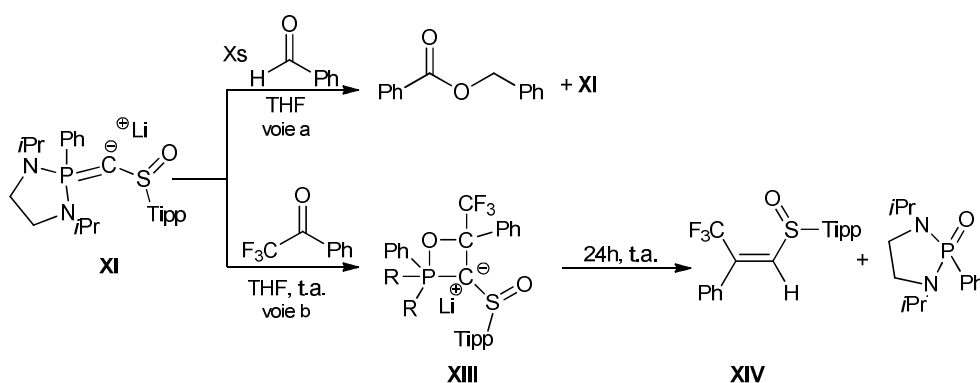


Schéma 13 : Réactivité de l'ylidiure **XI** vis-à-vis des composés carbonylés

Il est à noter qu'un ylidiure très similaire au modèle **XI**, a été développé dans le groupe de Chauvin (Schéma 14). Ce dernier n'a pas pu être isolé mais son précurseur protoné a été coordonné au rhodium cyclooctadiène (**XV**). La déprotonation a ensuite été réalisée dans la sphère de coordination du métal à l'aide d'hydruide de sodium, menant au complexe de rhodium(I) **XVI**. Ce complexe a été étudié par des calculs DFT qui attestent du caractère ylidique du ligand chélatant.¹⁴

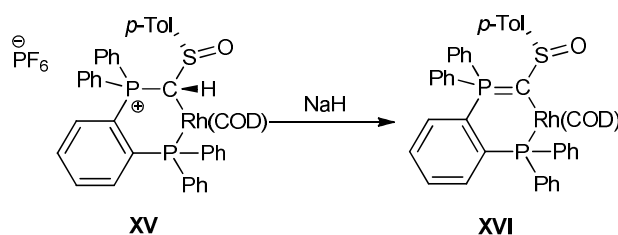


Schéma 14: Synthèse du complexe Rh(I) **XVI**

L'ylidiure **XII** synthétisé par Gessner *et al.* présente également une réactivité différente vis-à-vis des composés carbonylés. En effet, la réaction entre l'ylidiure **XII** et le benzaldéhyde mène majoritairement à la formation de la cétone **XVIIa** (Schéma 15). Cette cétone est obtenue par élimination d'un hydrure sans précision sur son devenir. Lorsque le pentafluorobenzaldéhyde est ajouté sur le ylidiure **XII**, l'aldéhyde **XVIIb** est formé, en raison du pouvoir nucléofuge de l'anion aromatique fluoré.¹⁰

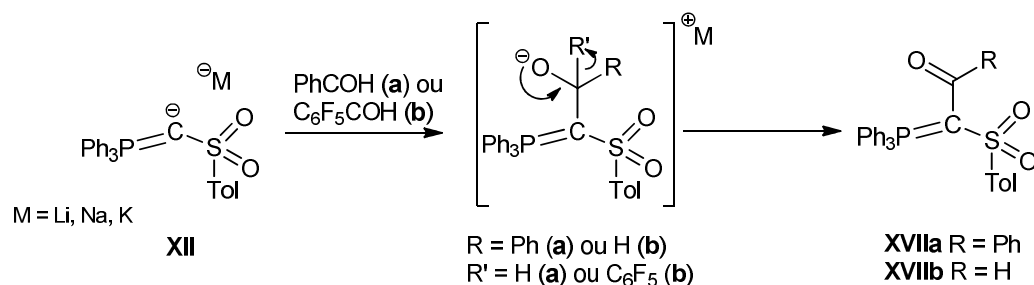


Schéma 15 : Réactivité de l'ylidiure **XII** vis-à-vis de composés carbonylés

L'ylidiure **XII-Na** réagit également avec des boranes tels que $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, pour former sélectivement le borane **XVIII** (Schéma 16). L'analyse par diffraction des rayons-X révèle un borane monomérique, ce qui est très rare. Une structure similaire dicationique a été obtenue par le groupe de Ong avec deux carbodicarbènes stabilisant le centre boré.¹⁵

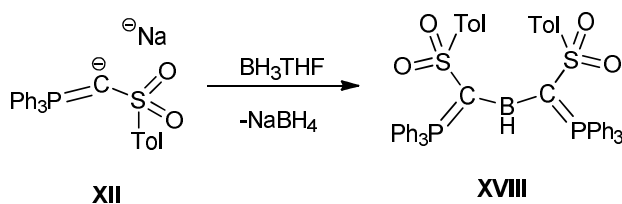
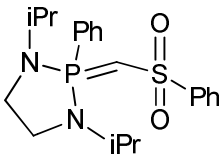
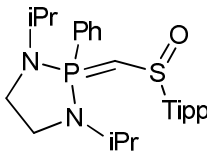
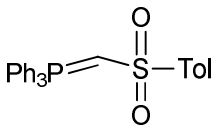


Schéma 16 : Hydroborane monomérique **XVIII** substitué par 2 fragments ylidiure

Par la suite, les auteurs ont démontré qu'il était possible d'abstraire l'hydrure présent sur l'atome de bore, menant ainsi à la formation d'un cation borenium **XIX** (Schéma 17)¹⁶. Le composé **XIX** est stable thermiquement, et a pu être entièrement caractérisé par diverses méthodes spectroscopiques. Gessner *et al.* attribuent cette stabilité à la forte donation des ligands ylidiures. Le caractère cationique de **XIX** a été mis en évidence par réaction avec des bases de Lewis pour conduire aux adduits **XX**. En revanche, l'utilisation d'amines secondaires et primaires mène à une activation N-H permettant la formation des tri(amino)boranes **XXI**.

proche de celui de l'ylure **XI-H** (46,8 ppm).⁹ Après traitement, le composé **1** est isolé avec un rendement de 71 %, et a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN. La présence du proton sur l'atome de carbone central a été confirmée par un signal doublet caractéristique à 3,27 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 21,0$ Hz). L'atome de carbone central est observé en RMN ^{13}C à 38,2 ppm sous la forme d'un doublet avec une large constante de couplage ($^1J_{\text{PC}} = 154,8$ Hz) indiquant la connectivité avec l'atome de phosphore. De plus, ce déplacement chimique est proche de celui obtenu dans le cas du précurseur d'ylidiure décrit par Gessner **XII-H** (34,5 ppm, Tableau 3).^{10,9}

Tableau 3 : Comparaison des données spectroscopiques des précurseurs d'ylidiures

			
	1	XI-H	XII-H
^{31}P	39,9 ppm	46,8	14,2
^{13}C	38,2 ppm (154,8 Hz)	45,1 ppm (151,3 Hz)	34,5 ppm (123,3 Hz)
^1H	3,27 ppm (21,0 Hz)	3,53 ppm (25,0 Hz)	2,93 ppm (14,0 Hz)

La structure moléculaire du composé **1** a été établie par diffraction des rayons-X sur monocristaux (Figure 2).

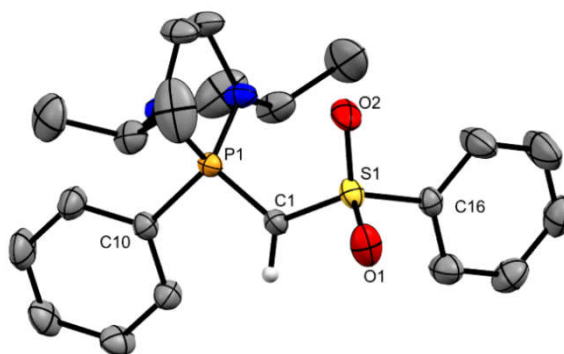


Figure 2 : Structure moléculaire de l'ylure **1**

Les atomes d'hydrogène (à l'exception de celui porté par le carbone central) ont été volontairement omis par souci de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : S1-C1 1,6854(16), P1-C1 1,6867(17), S1-C16 1,7849(17), S1-O1 1,4503(14), S1-O2 1,4462(14), P1-C10 1,8049(16), S1-C1-P1 124,32(10).

Les liaisons P-C1 (1,6867 Å) et S-C1 (1,6854 Å) sont plus courtes que des liaisons simples et sont dans la même gamme de grandeur que les distances P-C et S-C observées pour les précurseurs des ylidiures **XI-H** et **XII-H** (Tableau 4). Ces valeurs révèlent une délocalisation de la charge négative de l'atome de carbone central vers les hétéroatomes adjacents. De plus, l'angle $\widehat{PCS}$ de 124,32° est quasiment identique à celui du modèle **XII-H** (124,2°).

Tableau 4 : Comparaison des distances P-C et S-C et de l'angle PCS des précurseurs des ylidiures

	1	XI-H	XII-H
P-C1	1,6867	1,677	1,700
S-C1	1,6854	1,736	1,683
P-C1-S	124,32	120,83	124,2

2. Synthèse et caractérisation de l'ylidiure 2

L'ylidiure **2** est obtenu par déprotonation de l'ylure **1** en utilisant comme base *n*BuLi en léger excès (1,1 équivalents) (Schéma 20).

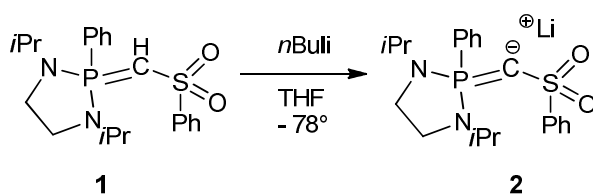


Schéma 20 : Formation de l'ylidiure **2** par déprotonation de l'ylure **1**

Les analyses RMN multi-noyaux permettent de confirmer la formation de l'ylidiure **2**. La réaction de déprotonation est suivie par RMN ^{31}P , qui révèle un signal résonnant à 23,3 ppm sous la forme d'un large singulet, déplacé vers les champs forts par rapport à celui du précurseur **1** ($\Delta\delta_p = 16,6$ ppm). Ce blindage est caractéristique de la formation d'un ylidiure (cf. partie I).^{9,10} Le carbone central apparaît en RMN ^{13}C sous la forme d'un doublet à 41,5 ppm avec une large constante de couplage ($^1J_{\text{CP}} = 64,9$ Hz), là encore déplacement chimique voisin des autres ylidiures déjà décrits (Tableau 5).^{9,10}

Tableau 5 : Comparaison des données spectroscopiques des ylidiures

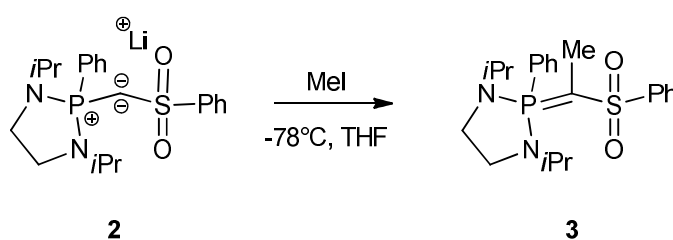
	2	XI	XII-K /XII-Na
^{31}P	23,3 ppm	18,0 ppm	-12,1 ppm / -11,1 ppm
^{13}C	41,5 ppm (64,9 Hz)	48,3 ppm (30,6 Hz)	44,1 ppm / 41,2 ppm (signal large / 38,0 Hz)

L'ylidiure **2** est parfaitement soluble dans les solvants organiques couramment utilisés dans le laboratoire (éther diéthylique, pentane, toluène, THF). De plus, sous atmosphère inerte, l'ylure lithié **2** est stable en solution pendant plusieurs jours à température ambiante. Malgré diverses tentatives de cristallisation, il n'a malheureusement pas été possible d'isoler l'ylidiure **2** sous forme monocristalline.

III. Réactivité chimique

1. Réactivité avec des électrophiles

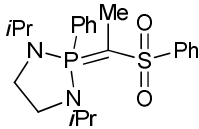
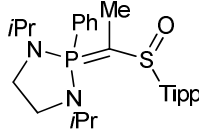
Le caractère nucléophile de **2** a été confirmé par sa réactivité avec l'iodure de méthyle qui conduit à la formation quantitative de l'ylure C-méthylé **3** (Schéma 21).

**Schéma 21** : Réaction de méthylation de l'ylidiure **2**

En RMN ^{31}P , le composé **3** présente un déplacement chimique à 47,7 ppm. La méthylation du carbone central est confirmée par la présence d'un signal résonnant à haut champ sous la forme d'un doublet à 1,81 ppm ($^3J_{\text{HP}} = 13,7$ Hz) sur le spectre RMN ^1H . De plus, l'atome de carbone du groupement méthyle apparaît en RMN ^{13}C sous la forme d'un doublet à 14,7 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 10,9$ Hz). L'atome de carbone central portant le méthyle a été identifié grâce au spectre HSBC, il résonne sous la forme d'un doublet à 42,6 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 154,2$ Hz) en RMN ^{13}C . Toutes ces valeurs sont comparables

à celles du produit **XI-Me** issue de la méthylation de l'ylidiure **XI**, synthétisé précédemment dans l'équipe (Tableau 6).⁹

Tableau 6 : Comparaison des données RMN des produits de méthylation **3** et **XI-Me**

			
		3	XI-Me
³¹ P		47,7 ppm	48,6 ppm
¹³ C	CH ₃	14,7 ppm (10,9 Hz)	11,0 ppm (12,1 Hz)
	PCS	42,6 ppm (154,2 Hz)	47,4 ppm (160,0)
¹ H		1,81 ppm (13,7 Hz)	2,02 ppm (13,2 Hz)

Une réactivité similaire a été observée avec l'hexachloroéthane qui conduit à la chloration de l'atome de carbone central, avec la formation de l'ylure C-chloré **4** (Schéma 22).

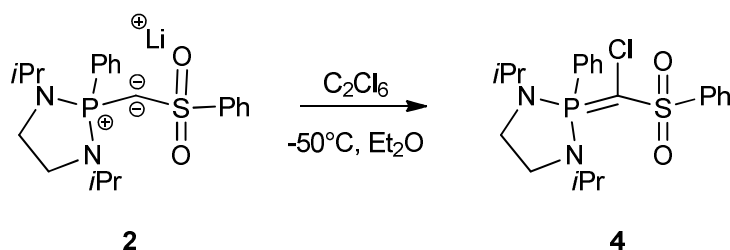


Schéma 22 : Réaction de chloration de l'ylidiure **2**

La réaction est sélective et le composé **4** est caractérisé par un singulet à 45,5 ppm en RMN ³¹P, similaire au composé **3**. L'atome de carbone central apparaît sous la forme d'un doublet à 56,1 ppm (¹J_{CP} = 142,1 Hz) en RMN ¹³C. L'analyse de monocristaux par diffraction des rayons-X confirme la présence de l'atome de chlore sur l'atome de carbone central (Figure 3).

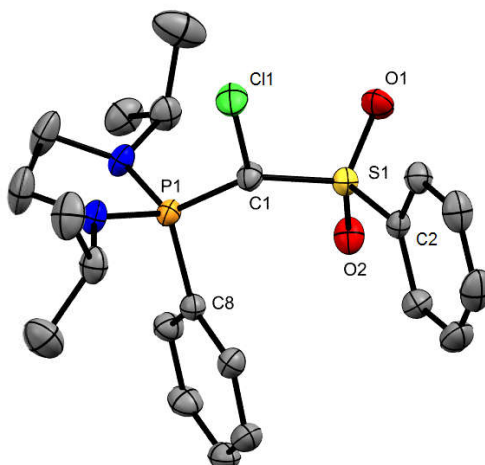


Figure 3 : Structure moléculaire du composé chloré **4**

Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : S1-C1 1,7099(16), P1-C1 1,7057(16), S1-C16 1,7736(17), C1-Cl1 1,7630(16), S1-O1 1,4424(13), S1-O2 1,4493(12), P1-C10 1,7991(16), S1-C1-P1 127,19(9).

Les liaisons P-C et S-C du composé **4** (1,7057 Å et 1,7099 Å, respectivement) sont notablement plus longues que celles de l'ylure précurseur **1** (1,6867 Å et 1,6854 Å respectivement pour les liaisons P-C et S-C). Ce phénomène peut être expliqué par l'effet inductif attracteur de l'atome de chlore, qui diminue la délocalisation de la charge négative présente sur l'atome de carbone vers les atomes de phosphore et de soufre.

Une réaction, à basse température, de l'ylidiure **2** avec une chlorophosphine conduit à la formation de l'ylure **5**. En RMN ^{31}P , un système AB à 51,7 et 104,7 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 147,8$ Hz), indiquant la présence de deux atomes de phosphore différents, est majoritairement observé (98 %), accompagné de traces du précurseur protoné **1**. L'ylure **5** même s'il n'a pas pu être isolé, a été caractérisé en solution. Ainsi, en RMN ^1H , 10 protons aromatiques ont été dénombrés, confirmant la présence du groupement sulfonyle. De plus, l'atome de carbone central résonne sous la forme d'un doublet dédoublé à 57,1 ppm ($^1J_{\text{PP}} = 111,2$ Hz et 113,8 Hz), en accord avec la présence de deux centres phosphorés différents.

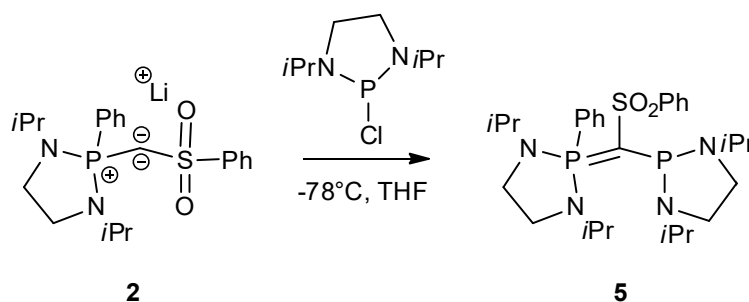


Schéma 23 : Réaction de l'ylidiure **2** avec une chlorophosphine

2. Réactivité vis-à-vis de composés carbonylés

L'addition d'un équivalent de benzaldéhyde sur l'ylidiure **2** conduit à un changement de couleur progressif du jaune vers le rouge. Le suivi par RMN ^{31}P , n'indique aucune évolution, seul le signal de l'ylidiure à 23,3 ppm est détecté. L'analyse du brut réactionnel en RMN ^1H met en évidence la consommation totale du benzaldéhyde et l'apparition d'un signal à 5,5 ppm caractéristique de la formation de benzoate de benzyle (Schéma 24).¹⁷ Afin de confirmer le rôle de catalyseur de l'ylidiure **2** pour la réaction d'hydroacylation du benzaldéhyde, il a été utilisé en quantité catalytique (10 mol %, Figure 4) et la réaction a été suivie par RMN du milieu réactionnel.

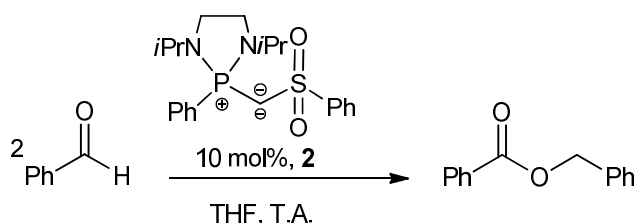


Schéma 24 : Réaction d'hydroacylation du benzaldéhyde catalysée par l'ylidiure **2**

Après 3 jours de réaction, 95 % du benzaldéhyde a été consommé (disparition du signal à 10,1 ppm) et la formation quantitative du benzoate de benzyle est indiquée par le singulet caractéristique à 5,5 ppm. Cette transformation est plus rapide que dans le cas de l'ylidiure **XI** dans les mêmes conditions expérimentales (taux de conversion de 90 % en 10 jours).

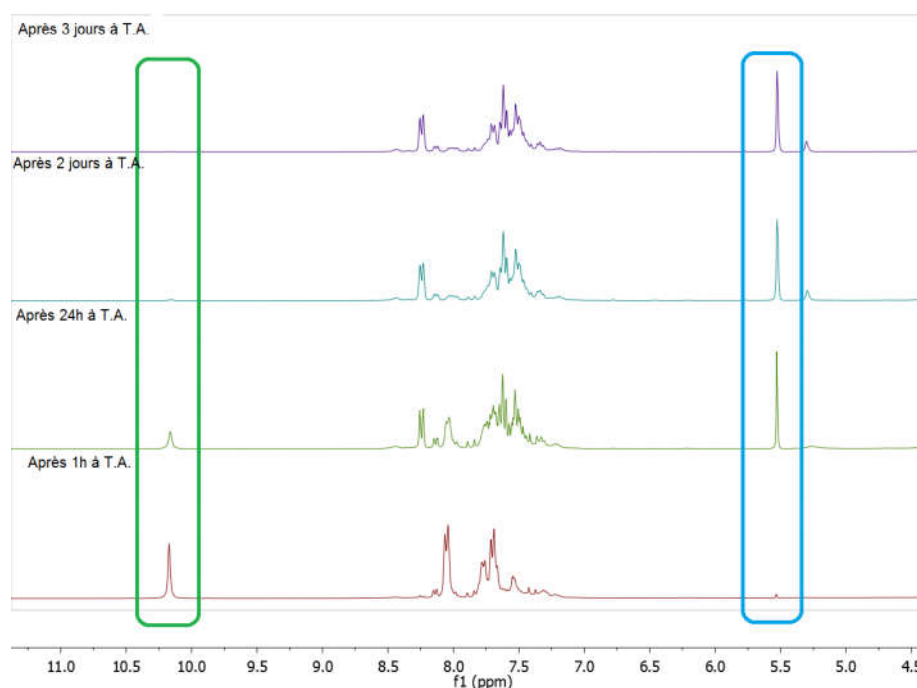


Figure 4 : Suivi RMN ^1H de la réaction organocatalysée d'hydroacylation du benzaldéhyde

Les yldiures étant considérés comme de bons réactifs de Wittig vis-à-vis des cétones en raison de leur nucléophilie exacerbée, nous avons envisagé la réaction de l'yldiure **2** avec la trifluoroacétophénone. Le suivi par RMN ^{31}P permet d'observer l'apparition immédiate d'un signal à haut champ (-43,8 ppm), typique d'atomes de phosphore pentacoordinés et pouvant correspondre à l'oxaphosphétane **6** (Schéma 25).

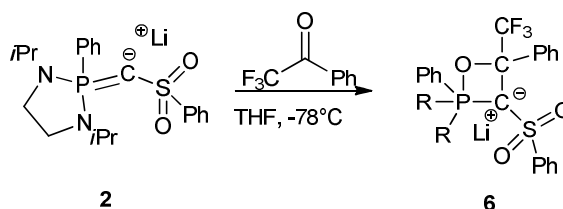


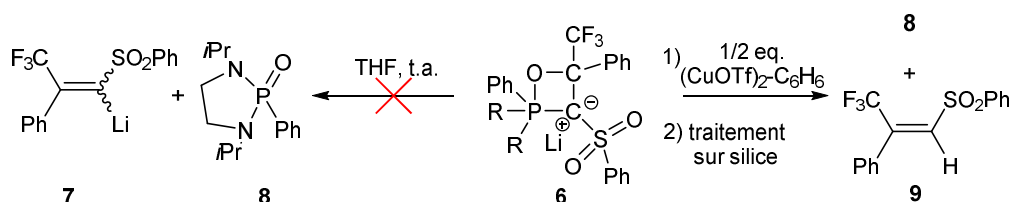
Schéma 25 : Formation de l'oxaphosphétane **6**

En RMN ^{19}F , un signal résonnant à -72,9 ppm rappelle le déplacement observé pour l'oxaphosphétane **XVI** (-74,1 ppm, Tableau 7).^{9,12}

Tableau 7 : Comparaison des données spectroscopiques des oxaphosphétanes **6**, **XIII** et **XVI**

	6	XIII	XVI
^{31}P	-43,8 ppm	-39 ppm	-33 ppm
^{19}F	-72,9 ppm	-	-74,1 ppm

A la différence de l'oxaphosphétane **XIII**, le composé **6** ne se décompose pas spontanément à température ambiante (Schéma 26). L'ajout d'un additif est alors nécessaire afin de déclencher la formation de l'oléfine et de l'oxyde de phosphine **8**. Notre choix s'est porté sur l'addition d'une quantité stœchiométrique de triflate de cuivre (I). La RMN ^{31}P révèle la formation quantitative de l'oxyde de phosphine. Après passage sur colonne de silice, l'alcène **9** est obtenu avec un rendement de 71 % (Schéma 26).

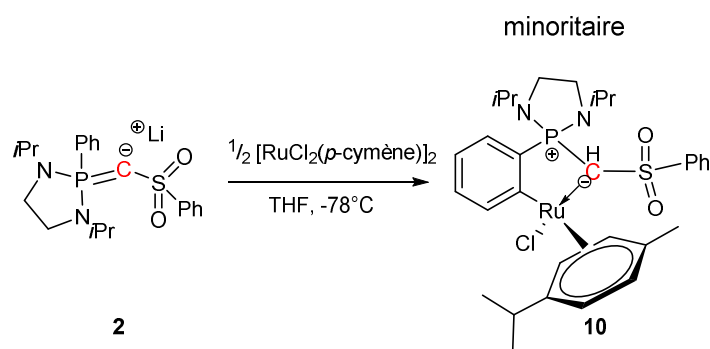
Schéma 26 : Formation de l'oléfine **9** par décomposition de l'oxaphosphétane **6**

L'alcène **9** a été caractérisé par spectroscopie RMN multinucléaire. En RMN ^{19}F , le signal à -56,8 ppm est typique de groupement CF_3 porté par un carbone hybridé sp^2 .^{12,18} Une analyse de type NOESY, a permis de confirmer la configuration *cis* de l'alcène **9**.

IV. Chimie de coordination

Comme dans le cas des bis-ylures, la présence de deux paires libres sur l'atome de carbone central ainsi que la structure coudée des ylidiures font de ces derniers des candidats potentiels pour la chimie de coordination.

Plusieurs tests de coordination de l'ylidiure **2** à divers métaux de transitions ont donc été réalisés. Les premiers essais avec les précurseurs métalliques $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ et $[\text{ZrCl}_2(\text{Cp})_2]$ ont conduit à la formation de mélanges complexes. Cependant, avec le $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$, même si la réaction n'est pas sélective, la formation d'un complexe organométallique original **10** a pu être observée et caractérisé par diffraction RX (Schéma 27).

Schéma 27 : Formation du complexe de Ru(II) **10**

Le complexe de Ru(II) **10** révèle une activation C-H du groupe phényle porté par l'atome de phosphore. Les liaisons P-C et S-C (1,789 Å et 1,764 Å) sont logiquement plus longues que celles observées pour le précurseur protoné **1** ($\Delta\text{P-C} = 0,1023$ Å et $\Delta\text{S-C} = 0,0786$ Å) et sont proches des valeurs correspondant à des liaisons simples (P-C simple $\approx 1,872$ Å et S-C simple $\approx 1,82$ Å).^{19,20} Nous notons un angle $\widehat{\text{PCS}}$ de $110,7^\circ$, conforme à la géométrie d'un atome carbone hybridé sp^3 .

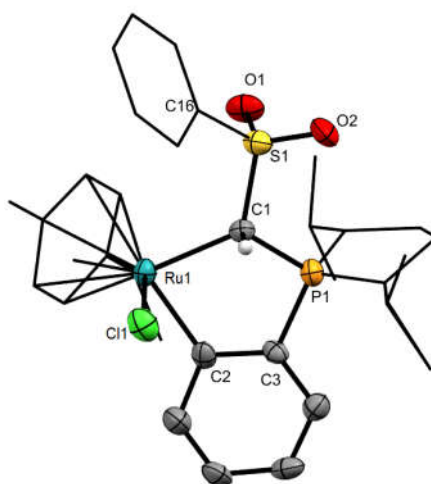


Figure 5 : Structure moléculaire du complexe de Ru(II) **10**

Les atomes d'hydrogène (à l'exception de celui porté par le carbone central) ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : S1-C1 1,764(6), P1-C1 1,789(6), Ru1-C1 2,174(5), Ru1-C2 2,044(7), Ru1-Cl1 2,4290(17), P1-C3 1,761(6), S1-C16 1,777(7), S1-O1 1,446(4), S1-O2 1,446(4), S1-C1-P1 110,7(3).

V. Photochimie

De nombreuses publications démontrent qu'il est possible d'activer les groupements sulfonyles sous irradiation.^{21,22} Ces observation nous ont amené à étudier le comportement photochimique de l'ylidiure **2**.

1. Irradiation de l'ylidiure **2** sans agent de piégeage

Les premiers tests d'irradiation de **2** ont été réalisés à température ambiante, dans le THF. Un suivi en RMN ³¹P indique la formation lente d'un nouveau signal à 50,8 ppm (85 % de conversion en 72 h). L'analyse du brut réactionnel a permis d'identifier la formation du l'ylure **11** (Schéma 28).

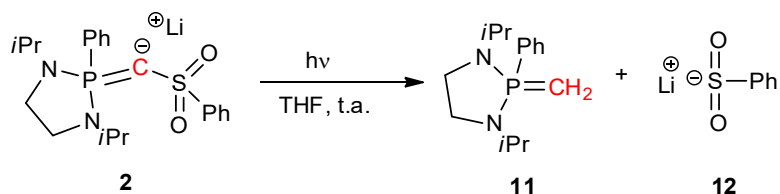


Schéma 28 : Formation de l'ylure **11** par réaction d'irradiation de l'ylidiure **2**

L'analyse RMN ¹H révèle la présence d'un doublet à 0,33 ppm (²J_{HP} = 13,2 Hz) attestant du couplage avec un atome de phosphore avec une intégration pour deux protons correspondant au groupement P=CH₂. L'analyse HSQC confirme la corrélation entre ces deux atomes d'hydrogène et l'atome de carbone ylure résonnant à 3,9 ppm en RMN ¹³C sous la forme d'un doublet avec une large

constante de couplage ($^1J_{CP} = 167$ Hz). L'ylure **11** se forme en présence du précurseur protoné de l'ylidiure **1** ($\approx 35\%$). La complexité du mélange réactionnel ne nous a pas permis d'isoler **11**. La source des 2 protons n'a pour l'instant pas pu être déterminée avec certitude puisqu'en plus des réactions acido-basiques plausibles, des réactions radicalaires peuvent également être envisagées.

Plusieurs hypothèses peuvent alors être émises pour justifier la formation de l'ylure **11**. Sous irradiation, la rupture homolytique de la liaison C-S pourrait conduire à la formation de deux radicaux (voie a). La rupture hétérolytique pourrait également être considérée, conduisant à la formation du vinylidène carbène **14** et de LiSO_2Ph (Schéma 29, voie b).

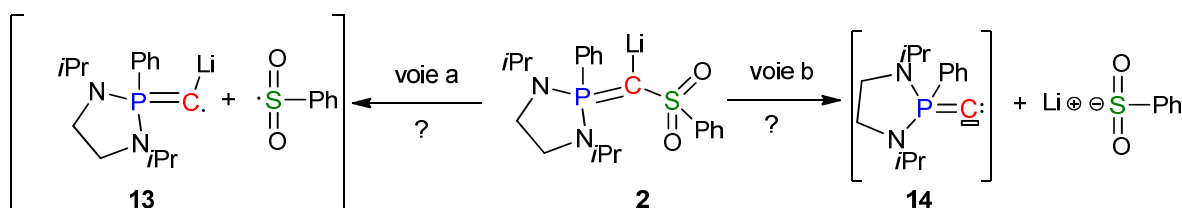


Schéma 29 : Proposition de mécanisme

Pour identifier la formation d'espèces radicalaires, des expériences RPE sous irradiation à l'aide d'une lampe à mercure ont été réalisées. Malheureusement dans ces conditions, la formation de l'ylure **11** n'a pas été probante (formation en quantité négligeable). Des signaux ont pu être observés en RPE mais leurs signatures ne nous a pas permis déterminer la structure de ces radicaux.

Si le mécanisme passe par la formation du vinylidène carbène **14**, ceci pourrait être rapproché des travaux du groupe de Julia.²³ Ces derniers ont montré qu'il est possible de générer un carbène transitoire à partir d'une sulfone α -lithiée à l'aide d'un catalyseur métallique. Le passage par un carbène a été démontré en réalisant la réaction en présence d'alcènes pauvres, ce qui a conduit à l'obtention de motifs cyclopropaniques, caractéristiques de cycloadditions [2+1] (Schéma 30).

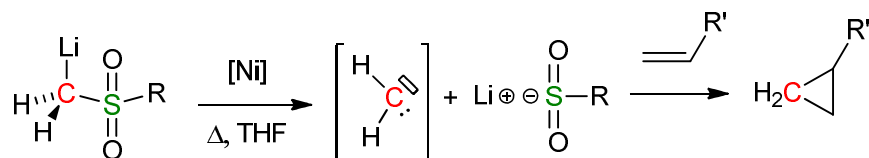


Schéma 30 : Formation d'un carbène à partir d'une sulfone α -lithiée

Par analogie, nous avons effectué l'irradiation de l'ylidiure **2** en présence d'alcènes. Malheureusement, un suivi RMN ^{31}P indique que la présence de ces derniers semble bloquer la transformation.

2. Réaction d'irradiation de l'ylidiure **2** en présence d'un agent de piégeage

a) Utilisation d'une phosphine

Les phosphines étant connues pour pouvoir réagir avec des carbènes transitoires pour former des ylures de phosphinium stable, nous avons envisagé la réaction de photolyse en présence de Me_3P .²⁴

L'irradiation de l'ylidiure **2** à température ambiante, en présence d'un excès de triméthylphosphine conduit à la formation d'un nouveau produit **15** qui apparaît en RMN ^{31}P sous la forme d'un système AB à 19,5 et 27,2 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 53,4$ Hz), en accord avec la présence de 2 centres phosphorés différents. (Schéma 31). La conversion totale de **2** est obtenue après 3 h d'irradiation, et on note également la formation en faibles quantités de l'ylure **11** et du précurseur protoné **1**. Le composé **15** n'a pas pu être isolé du milieu réactionnel, de par sa sensibilité, mais sa structure carbodiphosphorane a été déduite des analyses spectroscopiques en solution et par comparaison avec un échantillon pur préparé par une autre voie.

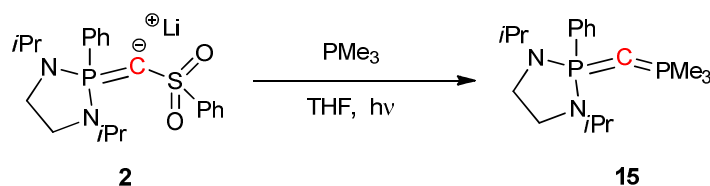


Schéma 31 : Irradiation de l'ylidiure **2** en présence de PMe_3

Le carbodiphosphorane **15** a également été caractérisé sous sa forme protonée **16** en ajoutant un équivalent d'acide (solution étherée de HCl) (Schéma 32). En RMN ^{31}P , le composé **16** est caractérisé par un système AB à 46,8 et 12,1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 53,4$ Hz), attestant de la présence des deux centres phosphorés. En RMN ^1H , le proton porté par l'atome de carbone central à 1,40 ppm résonne sous la forme d'un doublet de doublet ($^2J_{\text{HP}} = 3,9$ et $4,9$ Hz). De plus, l'atome de carbone central apparaît lui aussi sous la forme d'un doublet de doublet à 16,5 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 61$ et 64 Hz) en RMN ^{13}C .

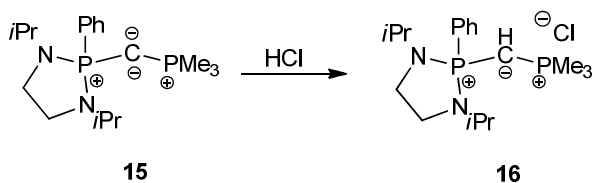


Schéma 32 : Protonation du CDP **15**

Le sel de phosphonium **16** peut être également obtenu par une méthode alternative. La réaction du tetraméthyle phosphonium **17** avec le chlorophosphonium **18** en présence de deux équivalents de base forte non nucléophile, tel que le LDA, permet la formation non sélective du composé **16** (Schéma 33). En effet, la présence de plusieurs sites acides sur le tetraméthyl phosphonium **17** favorise la formation du composé **19**. Il a néanmoins été possible d'extraire les données spectroscopiques correspondant à **16** (composé majoritaire) qui sont en adéquation avec celles obtenues précédemment.

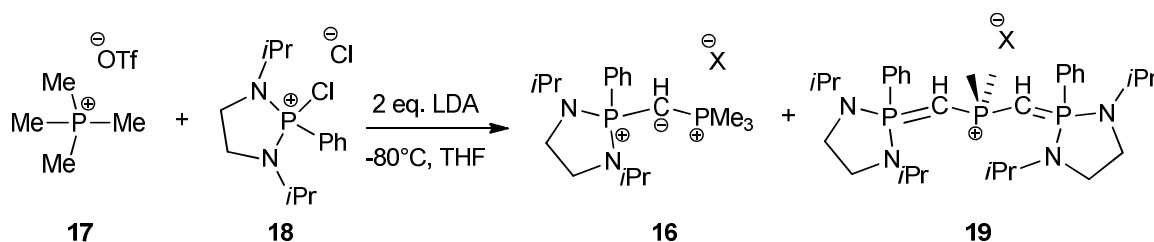


Schéma 33 : Voie de synthèse alternative du précurseur de CDP **16**

L'irradiation de l'yldiure **2** en présence d'une phosphine offre donc une voie de synthèse originale aux carbodisphosphoranes dissymétriques. Afin d'étendre cette nouvelle méthodologie de synthèse, d'autres bases de Lewis ont été utilisées.

En présence de triphénylphosphine (Schéma 34), un temps d'irradiation plus long est nécessaire (15h). L'analyse du milieu réactionnel par RMN ^{31}P permet d'identifier la formation de deux nouveaux systèmes AB résonnant respectivement à 23,4/-11,4 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 74,3$ Hz) et 53,1/-25,1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 143,8$ Hz). La formation de ces nouveaux composés s'accompagne de l'apparition d'une quantité non négligeable (environ 35 %) du précurseur protoné **1**, ainsi que de l'ylure **11** (8 %). La complexité du mélange réactionnel n'a pas permis d'isoler le CDP **20**. Afin de confirmer sa formation, nous avons cherché à le préparer par une méthode alternative.

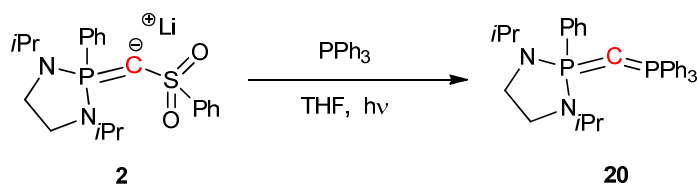


Schéma 34 : Réaction d'irradiation de l'yldiure **2** en présence de PPh₃

Comme précédemment, le précurseur cationique **22** du CDP **20** a été sélectivement synthétisé par réaction entre le méthyltriphénylphosphonium **21** et le chlorophosphonium **18** en présence de deux équivalents de base (Schéma 35).

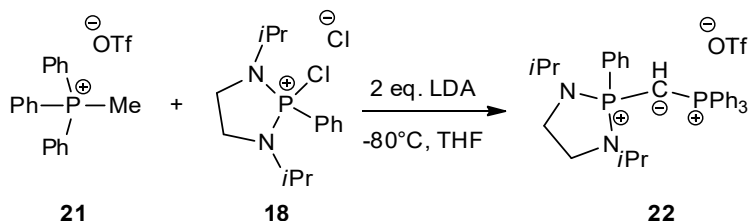


Schéma 35 : Synthèse du sel de phosphonium **22**

Le composé **22** a été isolé avec un rendement de 45% et a été caractérisé par RMN ^{31}P , et présente un système AB résonnant à 48,9 et 18,6 ppm avec une constante de couplage de 14,6 Hz confirmant la présence de deux atomes de phosphore non-équivalents dans la même molécule. Le proton porté par l'atome de carbone central, en RMN ^1H , apparaît à 2,0 ppm sous la forme d'un pseudo-triplet avec une constante de couplage de 4,6 Hz. L'atome de carbone central résonne sous la forme d'un doublet de doublet à 5,2 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 111,7$ et $158,5$ Hz). En outre, le composé **20** a été obtenu sous forme monocristalline à partir d'une solution saturée d'éther permettant ainsi la détermination de sa structure par diffraction des rayons X (Figure 6).²⁵

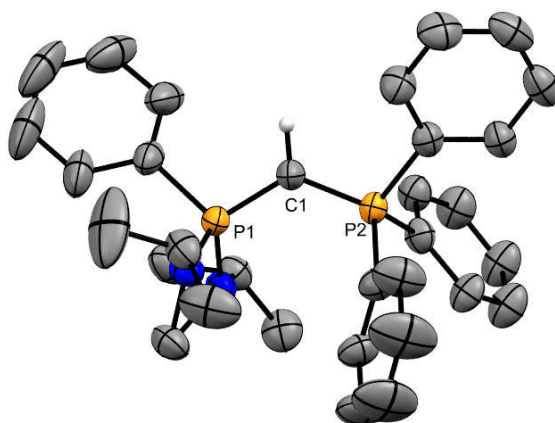
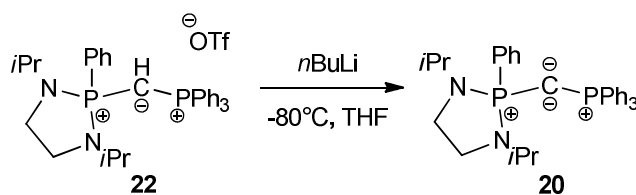


Figure 6 : Structure moléculaire du précurseur de CDP **22**

L'anion OTf^- et les atomes d'hydrogène (à l'exception de celui porté par le carbone central) ont été volontairement omis par soucis de lisibilité, longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$) : P1-C1 1,691(3), P2-C1 1,708(3), P1-C1-P2 127,09(9).

Le CDP correspondant **20** a été obtenu par déprotonation de **22** à l'aide d'un équivalent de $n\text{BuLi}$ (Schéma 36). L'analyse RMN ^{31}P révèle la présence d'un nouveau système AB majoritaire, dont

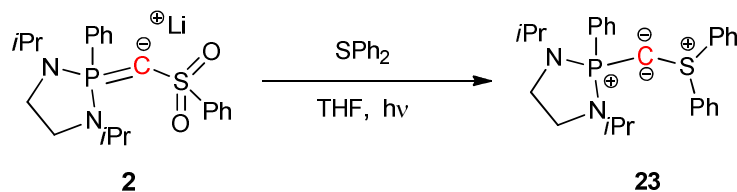
les signaux (23,4 et -11,4 ppm, $^2J_{PP} = 74,3$ Hz) sont déplacés vers des champs plus forts en comparaison avec l'ylure protoné **20** (49,0 et 18,6 ppm). Ce blindage est caractéristique de la formation de bis-ylures acycliques.^{26,25} Ces données RMN ^{31}P sont en adéquation avec celles obtenues pour l'un des systèmes AB observés pendant la réaction d'irradiation.

Schéma 36 : Formation du CDP **20**

Malheureusement, le deuxième produit formé majoritairement lors de l'irradiation (système AB à 53,1 et -25,1 ppm, $^2J_{PP} = 143,8$ Hz) n'a pas pu être caractérisé compte tenu de sa très grande sensibilité.

b) Utilisation d'autres agents de piégeage

Les sulfures étant également connus pour réagir avec les carbènes pour former des ylures de sulfonium, nous avons réalisé la réaction de photolyse en présence de diphénylsulfure. Dans ce cas l'irradiation de **2** en présence de Ph_2S devrait nous permettre d'obtenir le bis-ylure P,S **23**, dont nous connaissons les caractéristiques spectroscopiques (Schéma 37).¹¹

Schéma 37 : Irradiation de l'ylidiure **2** en présence de Ph_2S

Après 4 h d'irradiation, la RMN ^{31}P révèle la consommation totale de l'ylidiure **2**. Cette réaction n'est pas sélective et l'on observe la formation de nombreux signaux, dont deux majoritaires résonnant à 48,4 ppm et 39,9 ppm. Il n'a pas été possible de séparer ces deux composés, mais le spectre RMN ^1H et l'analyse RMN 2D HMBC $\{^1\text{H} - ^{31}\text{P}\}$, nous permettent d'assigner le signal résonnant à 39,9 ppm au précurseur protoné **1**. D'autre part, le signal présentant une résonnance à 48,4 ppm a formellement été identifié comme correspondant au précurseur de bis-ylure P,S protoné **24** (Schéma 38). En effet, le spectre RMN ^1H révèle la présence d'un signal doublet à 3,2 ppm correspondant au proton présent sur l'atome de carbone central. Ce dernier apparaît sous la forme d'un doublet

résonnant à 11,0 ppm ($^2J_{CP} = 160$ Hz) en RMN ^{13}C . Ces données spectroscopiques sont en accord avec la littérature.¹¹ Comme pour la formation de l'ylure **11**, nous n'avons pas identifié la provenance des protons conduisant aux composés **1** et **24**.

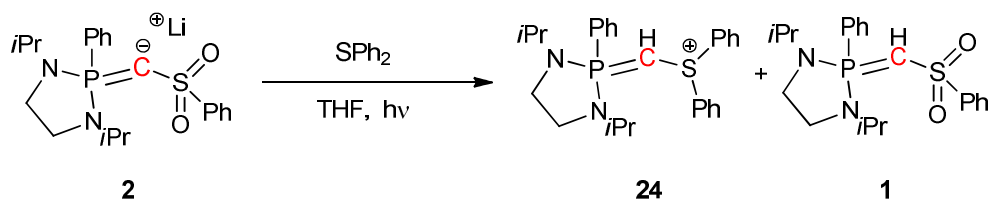


Schéma 38 : Réaction d'irradiation du composé **2** en présence de Ph_2S

Des tests d'irradiation de **2** ont également été réalisés en présence de dialcyl sulfure tel que le diéthyl sulfure et le tétrahydrothiophène. Dans les deux cas, après 24 h d'irradiation, l'analyse par RMN ^{31}P révèle que l'ylidure **2** reste le produit majoritaire (plus de 70 %), accompagné par l'ylure **11** (environ 10 %) et du composé protoné **1** (environ 15 %) (Schéma 39).

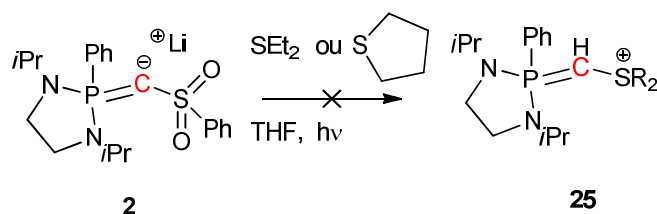


Schéma 39 : Irradiation de l'ylidure **2** en présence de dialcyl sulfures

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse d'un nouveau modèle d'ylidure. Ce dernier est stable à température ambiante sous atmosphère inerte et a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN multinucléaire. Ce bis-ylure anionique s'ajoute à la courte liste des yldiures précédemment isolés. Sa nucléophilie a pu être démontrée par les réactions avec l'iodure de méthane ou les chlorophosphines. Ces composés ont été isolés et complètement caractérisés.

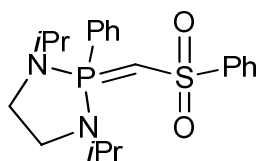
Cet yldiure a également été utilisé en tant que réactif de Wittig. En effet il réagit avec l'acétophénone pour former un oxaphosphétane stable qui peut ensuite être décomposé par l'ajout d'un acide de Lewis. L'ylidure **2** peut également être utilisé en tant qu'organocatalyseur dans des réactions d'hydroacylation du benzaldéhyde.

Enfin l'ylure anionique **2** présente une réactivité originale sous irradiation en présence de bases de Lewis. Celle-ci permet un accès, pour l'instant limité, à de nouveaux complexes de $\text{C}(0)$, et en particulier la synthèse de carbodiphosphorane dissymétriques.

Référence bibliographique

- (1) Scharf, L. T.; Gessner, V. H. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 8599–8607.
- (2) Schlosser, M.; Kadibelban, T.; Steinhoff, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5* (11), 968–969.
- (3) Corey, E. J.; Kang, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (17), 4724–4725.
- (4) Bestmann, H. J.; Schmidt, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26* (1), 79–81.
- (5) Bestmann, H. J.; Hotz, M.; Witschel, M.; Roth, D. *Chem. Ber.* **1993**, *126* (9), 2151–2153.
- (6) Baumgartner, T.; Schinkels, B.; Gudat, D.; Nieger, M.; Niecke, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (50), 12410–12411.
- (7) Goumri-Magnet, S.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (5), 678–680.
- (8) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, *0* (12), S1–S19.
- (9) Garduno-Alva, A.; Lenk, R.; Escudié, Y.; González, M. L.; Bousquet, L.; Saffon-Merceron, N.; Toledano, C. A.; Bagan, X.; Branchadell, V.; Maerten, E.; Baceiredo, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (29), 3494–3497.
- (10) Scherpf, T.; Wirth, R.; Molitor, S.; Feichtner, K.-S.; Gessner, V. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (29), 8542–8546.
- (11) Dellus, N.; Kato, T.; Bagán, X.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6798–6801.
- (12) Dellus, N. Bis-Ylures-P,S : Équivalents Synthétiques de Carbone Atomique Asymétrique. Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- (13) Lozano Gonzalez, M. Préparation de Nouvelles Cétones α,β -Insaturées à Visée Thérapeutique et Étude de La Réactivité de Nouveaux Bis-Ylures Mixtes-(P,S). Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2016.
- (14) Zurawinski, R.; Lepetit, C.; Canac, Y.; Mikolajczyk, M.; Chauvin, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (5), 2147–2155.
- (15) Chen, W.-C.; Lee, C.-Y.; Lin, B.-C.; Hsu, Y.-C.; Shen, J.-S.; Hsu, C.-P.; Yap, G. P. A.; Ong, T.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (3), 914–917.
- (16) Scherpf, T.; Feichtner, K.-S.; Gessner, V. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (12), 3275–3279.
- (17) Li, L.; Sheng, H.; Xu, F.; Shen, Q. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27* (6), 1127–1131.
- (18) Shimizu, M.; Fujimoto, T.; Liu, X.; Minezaki, H.; Hata, T.; Hiyama, T. *Tetrahedron* **2003**, *59* (49), 9811–9823.
- (19) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed.; Ithaca, Cornell University Press, New York, 1960.
- (20) Trinajstić, N. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9* (12), 1529–1532.
- (21) Klán, P.; Wirz, J. *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*; John Wiley & Sons, 2009.
- (22) Langler, R. F.; Marini, Z. A.; Pincock, J. A. *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 903.
- (23) Gai, Y.; Julia, M.; Verpeaux, J.-N. *Synlett* **1991**, *1991* (01), 56–57.
- (24) Goumri-Magnet, S.; Polishchuk, O.; Gornitzka, H.; Marsden, C. J.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (24), 3727–3729.
- (25) Shevchenko, I. V.; Mikolenko, R. N.; Lork, E.; Röschenhaler, G.-V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (9), 2377–2383.
- (26) Pascual, S.; Asay, M.; Illa, O.; Kato, T.; Bertrand, G.; Saffon-Merceron, N.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (47), 9078–9080.

Partie expérimentale

Sulfonyl Ylide **1****1**

$$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PSO}_2 = 404.5 \text{ g/mol}$$

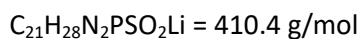
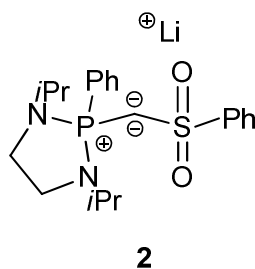
To a solution of diisopropylamine (0.72 mL, 5.1 mmol, 2 eq.) in THF was added dropwise at -78°C *n*BuLi (1.6 M in hexane, 3.2 mL, 5.1 mmol, 2 eq.). The reaction mixture was stirred for 30 min at this temperature, and a cold solution of methyl phenyl sulfone (400 mg, 2.56 mmol, 1 eq.) in THF was added. Upon addition of the sulfone, a yellow coloration was observed. The reaction was stirred for 30 min and warmed up to -50°C . The reaction mixture was cooled to -78°C and added to a cold solution of chlorophosphonium (820 mg, 2.56 mmol, 1 eq.) in THF. After 2 h stirring and slowly warming, the volatiles were removed under reduced pressure. The desired product was extracted with toluene (20 mL). The volatiles were removed under reduced pressure to afford an orange powder in 71 % yield (736 mg, 1.82 mmol). The sulfonyl ylide **1** was crystallized in diethyl ether as colorless plate crystals.

HRMS (ES +) : m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ = 405.1766, found = 405.1766

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 39.9 ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.76 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.03 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 3.00-3.20 (m, 2 H, CH_2), 3.27 (d, J_{HP} = 21.0 Hz, 1 H, PCHS), 3.20-3.40 (m, 2H, CH_2), 3.40-3.55 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 7.30-7.55 (m, 6H, CH_{ar}), 7.70-7.80 (m, 2H, CH_{ar}), 7.90-8.10 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.1 MHz) δ = 20.4 (d, J_{CP} = 3.3 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 20.5 (d, J_{CP} = 4.3 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 38.2 (d, J_{CP} = 154.8 Hz, PCHS), 38.7 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, CH_2), 44.1 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 125.0 (s, CH_{Ar}), 128.3 (s, CH_{Ar}), 128.8 (d, J_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ar}), 130.1 (s, CH_{Ar}), 131.3 (d, J_{CP} = 9.9 Hz, CH_{Ar}), 131.7 (d, J_{CP} = 119.6 Hz, C_{ipso}), 132.1 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Ar}), 150.0 ppm (d, J_{CP} = 1.0 Hz, C_{ipso}).

Sulfonyl Ylidiide **2**

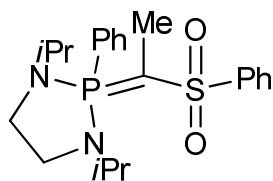
A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.13 mL, 0.22 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at -78°C to a solution of **1** (80 mg, 0.20 mmol, 1.1 eq.) in THF (330 mL). After 30 min stirring at this temperature, the reaction mixture was allowed to warm to room temperature. The volatiles were removed under reduced pressure and the product **2** was analyzed without further purification. The ylidiide **2** was obtained as a brown solid in 90 % yield (73 mg, 0.17 mmol).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- D_8 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 23.3 ppm (s).

^1H NMR (THF- D_8 , 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.50 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 0.69 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 2.90-3.10 (m, 4 H, CH_2), 3.30-3.45 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 7.10-7.30 (m, 6H, CH_{ar}) 7.80-7.20 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (THF- D_8 , 298 K, 75.1 MHz) δ = 20.5 (s, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 21.0 (d, J_{CP} = 4.3 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 39.9 (d, J_{CP} = 5.5 Hz, CH_2), 41.5 (d, J_{CP} = 64.9 Hz, PCS), 44.3 (d, J_{CP} = 6.8 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 126.9 (s, CH_{ar}), 127.8 (d, J_{CP} = 12.1 Hz, CH_{ar}), 128.0 (s, CH_{ar}), 128.3 (s, CH_{ar}), 129.7 (s, CH_{ar}), 133.8 (d, J_{CP} = 8.5 Hz, CH_{ar}), 141.1 (d, J_{CP} = 132.1 Hz, C_{ipso}), 155.8 ppm (s, C_{ipso}).

^7Li NMR (THF- D_8 , 298 K, 116.6 MHz) δ = 0.87 ppm (m).

Methylated ylides **3****3**

$$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{PSO}_2 = 418.5 \text{ g/mol}$$

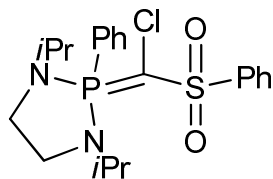
To a solution of sulfonyl ylide **1** (500 mg, 1.23 mmol, 1 eq.) in THF (8 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of *n*BuLi (1.6 M in hexane, 0.85 mL, 1.36 mmol, 1.1 eq.). The reaction mixture was stirred for 30 min at -78 °C. Methyl iodide (85 µL, 1.4 mmol, 1.1 eq.) was added and the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 30 min. The volatiles were removed under reduced pressure. The methylated ylide **3** was extracted with DCM (3 x 6 mL) and fully characterized (466 mg, 1.11 mmol, 90 % yield).

HRMS (ES +) : m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ = 419.1922, found = 419.1918

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 47.7 ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.84 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.19 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.81 (d, J_{HP} = 13.7 Hz, 3 H, PCCH_3S), 2.95-3.03 (m, 2 H, CH_2), 3.24-3.32 (m, 2H, CH_2), 3.66-3.75 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 7.38-7.53 (m, 6H, CH_{ar}) 7.72-7.82 ppm (m, 4H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.1 MHz) δ = 14.73 (d, J_{CP} = 10.9 Hz, CH_3), 20.73 (d, J_{CP} = 4.2 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 20.84 (d, J_{CP} = 4.2 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 39.34 (d, J_{CP} = 8.9 Hz, CH_2), 42.58 (d, J_{CP} = 154.2 Hz, PCCH_3S), 45.30 (d, J_{CP} = 6.6 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 126.73 (s, CH_{ar}), 128.74 (s, CH_{ar}), 129.09 (d, J_{CP} = 13.7 Hz, CH_{ar}), 130.33 (s, CH_{ar}), 132.26 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{ar}), 132.92 (d, J_{CP} = 124.3 Hz, C_{ipso}), 133.21 (d, J_{CP} = 9.7 Hz, CH_{ar}), 149.94 ppm (d, J_{CP} = 3.7 Hz, C_{ipso}).

Chlorinated ylides **4****4**

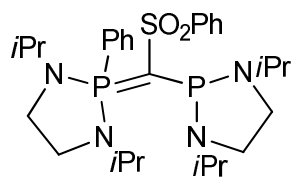
$$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PSO}_2 = 439.0 \text{ g/mol}$$

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.68 mL, 1.1 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of sulfonyl ylides **1** (400 mg, 0.999 mmol, 1 eq.) in diethyl ether (5 mL). The reaction mixture was stirred for 10 min, and hexachloroethane (258 mg, 1.09 mmol, 1.1 eq.) was added at -50 °C. After 20 min stirring, a brown precipitate was formed. The solid was isolated by filtration and washed with diethyl ether (3 x 3 mL). The desired product was obtained in 60 % yield as a light-brown powder (260 mg, 0.593 mmol). Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from a saturated diethyl ether solution.

Mp = 131 °C**³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 298 K, 202.4 MHz)** δ = 45.5 ppm (s).

¹H NMR (C₆D₆, 298 K, 500.1 MHz) δ = 0.57 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 6 H, CH₃(*i*Pr)), 1.13 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 6 H, CH₃(*i*Pr)), 2.40-2.43 (m, 2 H, CH₂), 2.80-2.84 (m, 2H, CH₂), 3.66-3.73 (m, 2H, CH(*i*Pr)), 7.02 (m, 1H, CH_{ar}) 7.05 (m, 5H, CH_{ar}), 7.79 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.81 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.25 ppm (d, *J*_{HH} = 7.8 Hz, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR (C₆D₆, 298 K, 125.7 MHz) δ = 20.32 (d, *J*_{CP} = 4.6 Hz, CH₃(*i*Pr)), 20.43 (d, *J*_{CP} = 3.5 Hz, CH₃(*i*Pr)), 38.52 (d, *J*_{CP} = 9.6 Hz, CH₂), 44.83 (d, *J*_{CP} = 6.6 Hz, CH(*i*Pr)), 56.05 (d, *J*_{CP} = 142.1 Hz, PCS), 127.01 (s, CH_{ar}), 128.44 (s, CH_{ar}), 128.45 (d, *J*_{CP} = 14.1 Hz, CH_{ar}), 130.66 (s, CH_{ar}), 130.80 (d, *J*_{CP} = 133.6 Hz, C_{ipso}), 132.32 (d, *J*_{CP} = 3.3 Hz, CH_{ar}), 132.85 (d, *J*_{CP} = 10.8 Hz, CH_{ar}), 147.48 ppm (d, *J*_{CP} = 4.9 Hz, C_{ipso}).

Ylide **5****5**

$$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{SO}_2 = 576.7 \text{ g/mol}$$

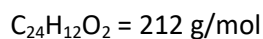
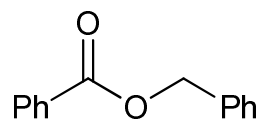
A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.35 mL, 0.56 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of sulfonyl ylide **1** (206 mg, 0.509 mmol, 1 eq.) in THF (2 mL). The reaction mixture was stirred for 10 min, and a chlorophosphine solution (106 mg, 0.508 mmol, 1 eq.) in THF (0.5 mL) was added at -78 °C. The solution was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The volatiles were removed under reduced pressure. Ylide **5** was extracted in diethyl ether (5 mL) as a major product (90 % by ^{31}P NMR). Unfortunately any attempt to purify it leads to the decomposition of compound **5**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 202.4 MHz) δ = 51.7 (d, J_{PP} = 147.7 Hz, P_4), 104.7 ppm (d, J_{PP} = 147.7 Hz, P_3).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz) δ = 0.77 (d, J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 0.95 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.03 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.07 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 2.80 (m, 2H, CH_2), 2.96 (m, 2H, CH_2), 3.21-3.31 (m, 4H, CH_2), 3.34 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 3.74 (septd, J_{HH} = 6.51 Hz & J_{PH} = 7.4 Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 7.36-7.49 (m, 6H, CH_{ar}), 7.84 (m, 2H, CH_{ar}), 8.15 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 125.7 MHz) δ = 20.3 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_3), 20.5 (d, J_{CP} = 3.6 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 21.0 (d, J_{CP} = 5.9 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 22.6 (d, J_{CP} = 8.5 Hz, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 38.4 (d, J_{CP} = 8.8 Hz, CH_2), 44.6 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 45.0 (d, J_{CP} = 8.1 Hz, CH_2), 49.2 (d, J_{CP} = 30.1 Hz, $\text{CH}_{(\text{iPr})}$), 57.1 (dd, J_{CP} = 111.2 Hz, J_{CP} = 113.8 Hz, PCS), 126.1 (s, CH_{ar}), 127.8 (s, CH_{ar}), 128.1 (d, J_{CP} = 12.8 Hz, CH_{ar}), 129.9 (s, CH_{ar}), 131.4 (bs, CH), 132.1 (dd, J_{CP} = 122.7 Hz, J_{CP} = 4.5 Hz C_{ipso}), 132.6 (bs, CH_{ar}), 150.8 ppm (bs, C_{ipso}).

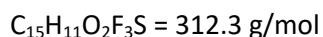
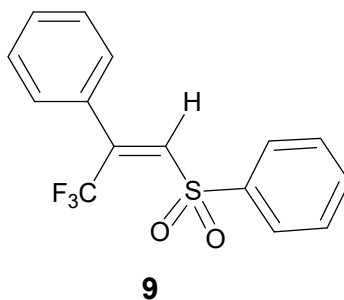
Benzylbenzoate



A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.068 mL, 0.11 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of sulfonyl ylide **1** (40 mg, 0.10 mmol, 1 eq.) in THF (0.5 mL). The reaction mixture was stirred for 10 min, and benzaldehyde (0.10 mL, 0.99 mmol, 10 eq.) was added at room temperature. The solution was stirred for 3 days. The volatiles were removed under reduced pressure and the product was dissolved in pentane. The remaining benzaldehyde was reduced to the corresponding alcohol by adding NaBH₄ to the solution. Benzyl benzoate was separated from the alcohol by column chromatography with a mixture of pentane/ether (90/10) as the eluent. Benzyl benzoate was obtained as a colorless oil (62.9 mg, 60 %).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz) δ = 5.38 (s, 2H, CH₂O), 7.32-7.57 (m, 8 H), 8.08-8.11 ppm (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 125.7 MHz) δ = 66.8 (s, CH₂), 128.3 (s, CH_{ar}), 128.4 (s, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 128.7 (s, CH_{ar}), 129.8 (s, CH_{ar}), 130.3 (s, C_{ipso}), 133.2 (s, CH_{ar}), 136.2 (s, C_{ipso}), 166.3 ppm (s, CO).

Alkene **9**

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.17 mL, 0.27 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at -78°C to a solution of sulfonyl ylide **1** (100 mg, 0.247 mmol, 1 eq.) in THF (3 mL). After 10 min stirring, trifluoroacétophénone (35 μ L, 0.24 mmol, 1 eq.) was slowly added at -78°C. The reaction mixture was stirred for 3h. The reaction was monitored by ^{31}P NMR with the observation of the oxaphosphétane **6** ($\delta = -43.8$ ppm). When the conversion was complete, a solution of $[(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{benzene}]$ (62 mg, 0.12 mmol, $\frac{1}{2}$ eq) in THF (0.5 mL) was added. The reaction mixture was stirred for 30 min. The volatiles were removed under reduced pressure and the resulting oil was purified by column chromatography on silica gel (heptane:ethyl acetate, 75:25), the alkene **9** was obtained as a colorless oil (55 mg, 0.18 mmol, 71 %).

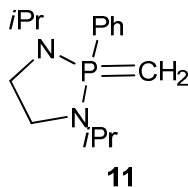
The *cis* configuration of the alkene was confirmed by NOESY analysis.

HRMS (DCI-CH₄) : m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{F}_3\text{S} = 313.0510$, found = 313.0523

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 471 MHz) $\delta = -56.8$ ppm (s).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz) $\delta = 6.81$ (s, 1H, C=CH), 7.33 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.40 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.44 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.60 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.69 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.01 ppm (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 121.0$ (q, $J_{\text{CF}} = 278.1$ Hz, CF_3), 128.1 (s, CH_{Ar}), 128.2 (s, CH_{Ar}), 129.0 (s, CH_{Ar}), 129.6 (s, CH_{Ar}), 130.6 (s, CH_{Ar}), 132.9 (q, $J_{\text{CF}} = 1.6$ Hz, C_{ipso}), 134.4 (s, CH_{Ar}), 138.7 (q, $J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz, C=CH), 140.6 (s, C_{ipso}), 141.4 ppm (q, $J_{\text{CF}} = 34.7$ Hz, C=CH).

Ylide **11**

$$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{PN}_2 = 264.4 \text{ g/mol}$$

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.13 mL, 0.22 mmol, 1.1 eq.) was added at -78 °C to a solution of ylide **1** (80 mg, 0.20 mmol, 1 eq.) in THF (3 mL). The reaction was stirred for 10 min and warmed to room temperature. The reaction mixture was placed under irradiation conditions for 3 days. The volatiles were removed under reduced pressure. It was not possible to separate the ylide **11** (60 %, calculated by ^{31}P NMR) from the starting ylide **1**. The product **11** was thus characterized in the presence of **1**.

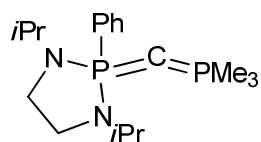
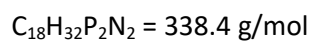
HRMS (Cl, CH₄) : m/z [M-H]⁺ calculated for C₁₅H₂₄N₂P = 263.1677, found = 263.1670

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-D₈, 298 K, 202 MHz) δ = 50.8 ppm (s).

^1H NMR (THF, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.33 ppm (d, J_{HP} = 13.2 Hz, PCH₂). The other signals were not attributed due to the complexity of the mixture

^{13}C NMR (CDCl₃, 298 K, 75.1 MHz) δ = 3.9 (d, J_{CP} = 167.0 Hz, PCH₂), 19.5 (d, J_{CP} = 3.9 Hz, CH₃(*i*Pr)), 20.5 (d, J_{CP} = 3.7 Hz, CH₃(*i*Pr)), 37.0 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, CH₂), 42.8 (d, J_{CP} = 7.5 Hz, CH(*i*Pr)), 127.6 (d, J_{CP} = 5.9 Hz, CH_{Ar}), 129.5 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Ar}), 130.8 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, CH_{Ar}), 136.0 ppm (d, J_{CP} = 111.5 Hz, C_{ipso}).

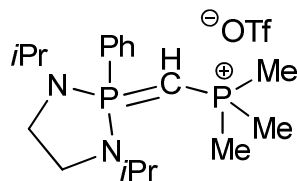
CDP 15

**15**

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 0.13 mL, 0.22 mmol, 1.1 eq.) was added at -78 °C to a solution of ylide **1** (80 mg, 0.20 mmol, 1 eq.) in THF (4 mL). The reaction was stirred for 10 min and warmed to room temperature. Trimethylphosphine (24 μ L, 0.22 mmol, 1.2 eq.) was added to the reaction mixture. The reaction mixture was placed under irradiation conditions for 3 h. The reaction mixture was analyzed without further purification.

HRMS (ES +) : m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}_2 = 339.2119$, found = 339.2116

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 19.5$ (d, $J_{\text{pp}} = 53.4$ Hz), -27.2 ppm (d, $J_{\text{pp}} = 53.4$ Hz).

Protonated CDP **16****16**

$$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{N}_2\text{SO}_3\text{F}_3 = 488.5 \text{ g/mol}$$

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 1.82 mL, 2.92 mmol, 2 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of diisopropylamine (0.41 mL, 2.9 mmol, 2 eq.) in THF (6 mL). The reaction mixture was stirred for 30 min at this temperature. A cold solution of tetramethylphosphonium **17** (350 mg, 1.46 mmol, 1 eq.) in THF was added to the solution. The reaction was stirred for 30 min and warmed to -50 °C. The reaction mixture was cooled to -78 °C, and a cold solution of chlorophosphonium was added (466 mg, 1.46 mmol, 1 eq.). The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and the volatiles were removed under reduced pressure. The solid was washed with diethyl ether (3 x 3 mL). A yellow solid was obtained, corresponding to a mixture of the desired protonated CDP **16** and the protonated dimer in a 70:30 ratio (calculated by ^{31}P NMR).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) :

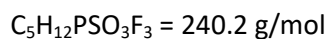
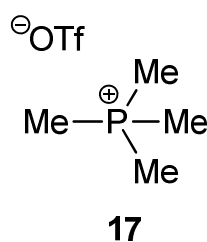
CDP **16** : $\delta = 46.8$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 14.0$ Hz), 12.2 ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 14.0$ Hz)

Dimer **19** : $\delta = 45.4$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 14.8$ Hz), 2.8 ppm (t, $^2J_{\text{PP}} = 14.8$ Hz)

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.80$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.59$ Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.19 (d, $J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$), 1.40 (dd, $J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz & 3.9 Hz, 1H, PCHP), 1.83 (dd, $J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz & 0.4 Hz, 9 H, PCH₃), 3.26 (m, 4 H, CH₂), 3.58 (m, 2H, CH_(iPr)), 7.43-7.50 (m, 2H, CH_{ar}), 7.51-7.57 (m, 1H, CH_{ar}), 7.67-7.74 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 6.43$ (dd, $J_{\text{CP}} = 161.91$ Hz, 104.23 Hz, PCHP), 15.69 (dd, $J_{\text{CP}} = 60.82$ Hz & 2.72 Hz, PCH₃), 19.80 (d, $J_{\text{CP}} = 2.72$ Hz, CH_{3(iPr)}), 21.34 (d, $J_{\text{CP}} = 4.97$ Hz, CH_{3(iPr)}), 38.24 (d, $J_{\text{CP}} = 8.84$ Hz, CH₂), 44.10 ppm (d, $J_{\text{CP}} = 6.66$ Hz, CH_(iPr)). Because of the complexity of the mixture, the signals in the aromatic area were not assigned.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 298 K, 282.4 MHz) $\delta = -78.2$ ppm (s).

Tetramethylphosphonium **17**

Methyl triflate (0.42 mL, 3.7 mmol, 1.1 eq.) was slowly added at 0 °C to a solution of trimethylphosphine (0.35 mL, 3.4 mmol, 1 eq.) in diethyl ether (6 mL). The formation of a white precipitate was observed. The reaction mixture was stirred for 20 min. The precipitate was isolated by filtration and washed with diethyl ether (3 x 5 mL). The desired product was obtained in 99 % yield as a white powder (806 mg, 3.36 mmol).

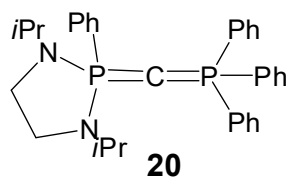
Mp = 270 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMF, 298 K, 121.5 MHz) δ = 25.8 ppm (s).

^1H NMR (DMF, 298 K, 300.1 MHz) δ = 2.05 ppm (d, J_{HP} = 15.3 Hz, 12 H, CH_3).

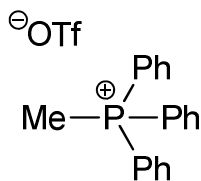
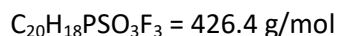
^{13}C NMR (DMF, 298 K, 75.1 MHz) δ = 9.76 ppm (d, J_{CP} = 55.9 Hz, CH_3).

^{19}F NMR (CDCl_3 , 298 K, 282.4 MHz) δ = -78.2 ppm (s).

CDP **20**

To a solution of protonated carbodiphosphorane **22** (100 mg, 0.15 mmol) in THF was added a solution of nBuli at -78°C (0.09mL, 0.15mmol). The reaction mixture is stirred 1h at this temperature then warm up to room temperature. The CDP **20** is obtained as the major product (70% calculated by ^{31}P NMR). The solution was analyzed without further purification.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 23.2 (d, J_{pp} = 74.0 Hz), -12.13 ppm (d, J_{pp} = 74.0 Hz).

Methyltriphenylphosphonium **21****21**

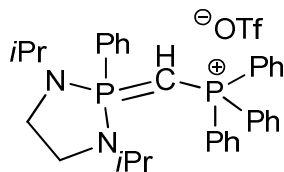
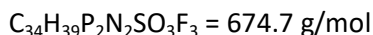
Methyl triflate (0.95 mL, 8.4 mmol, 1.1 eq.) was slowly added at 0 °C to a solution of methyltriphenylphosphine (2.00 g, 7.63 mmol, 1 eq.) in diethyl ether (15 mL). The formation of a white precipitate was observed. The reaction mixture was stirred for 20 min. The precipitate was isolated by filtration and washed with diethyl ether (3 x 8 mL). The compound **21** was obtained in 96% yield as a white powder (3.12 g, 7.32 mmol).

Mp = 130 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMF, 298 K, 121.5 MHz) δ = 22.7 ppm (s).

^1H NMR (DMF, 298 K, 300.1 MHz) δ = 3.32 (d, J_{HP} = 14.53 Hz, 3 H, CH_3), 7.80-7.86 (m, 6 H, CH_{ar}), 7.87-7.90 (m, 2 H, CH_{ar}), 7.93-8.03 ppm (m, 6 H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (DMF, 298 K, 75.1 MHz) δ = 8.5 (d, J_{CP} = 56.7 Hz, CH_3), 121.39 (d, J_{CP} = 44.3 Hz, C_q), 131.29 (d, J_{CP} = 12.8 Hz, CH_{ar}), 134.59 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH_{ar}), 136.01 ppm (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{ar}).

Protonated CDP **22****22**

A *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 1.46 mL, 2.35 mmol, 2 eq.) was added dropwise at -78 °C to a solution of diisopropylamine (0.33 mL, 2.4 mmol, 2 eq.) in THF (4 mL). The reaction mixture was stirred for 30 min at this temperature. A cold solution of phosphonium **21** (500 mg, 1.17 mmol, 1 eq.) in THF was added. The reaction was stirred for 30 min and slowly warmed to -50 °C. The reaction mixture was cooled to -78°C, and a cold solution of chlorophosphonium was added (375 mg, 1.17 mmol, 1 eq.). The reaction mixture was slowly warmed to room temperature, and the volatiles were removed under reduced pressure. The solid was washed with diethyl ether (3 x 3 mL) and crystallized from a saturated diethyl ether solution. The protonated CDP **22** was obtained in 45 % yield as colorless crystals (355 mg, 0.526 mmol).

Mp = 156 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, 121.5 MHz) δ = 48.9 (d, J_{PP} = 14.6 Hz), 18.6 ppm (d, J_{PP} = 14.6 Hz).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.46 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 0.69 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 2.00 (t, J_{PH} = 4.6 Hz, 1H, PCHP), 2.82-2.91 (m, 2 H, CH_2), 3.08-3.16 (m, 2H, CH_2), 3.32-3.44 (m, 2H, $\text{CH}_{(i\text{Pr})}$), 7.50-7.63 (m, 15H, CH_{ar}), 7.68-7.74 (m, 3H, CH_{ar}), 7.80-7.87 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.1 MHz) δ = 3.3-7.0 (dd, J_{CP} = 111.7 Hz & 158.5 Hz, PCHP), 19.6 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 20.1 (d, J_{CP} = 5.8 Hz, $\text{CH}_{3(i\text{Pr})}$), 31.4 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, CH_2), 44.5 (d, J_{CP} = 6.6 Hz, $\text{CH}_{(i\text{Pr})}$), 126.3 (dd, J_{CP} = 92.4 Hz & 2.8 Hz, C_{ipso}), 129.5 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, CH_{ar}), 129.7 (d, J_{CP} = 12.5 Hz, CH_{ar}), 131.1 (dd, J_{CP} = 13.0 Hz & 114.7 Hz, C_{ipso}), 131.6 (d, J_{CP} = 10.2 Hz, CH_{ar}), 133.2 (d, J_{CP} = 10.2 Hz, CH_{ar}), 133.2 (m, CH_{ar}), 133.9 ppm (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{ar}).

^{19}F NMR (CDCl_3 , 298 K, 282.4 MHz) δ = -78.1 ppm (s).

Conclusion générale

Les complexes de C(0) ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années qui ont permis leur utilisation notamment en chimie de coordination ou encore en tant que source de carbone atomique. La versatilité de ces espèces nous a amené au cours de cette thèse à préparer de nouveaux modèles et à étudier leurs réactivités.

Dans un premier temps, nous avons concentré nos efforts sur la synthèse d'un nouveau bis-ylure P,S cyclique. Malgré plusieurs approches synthétiques proposées pour relever le challenge de l'étape de cyclisation, le composé cible n'a pas pu être obtenu. Ces travaux nous ont toutefois permis d'accéder à de nouveaux précurseurs de bis-ylure P-chlorés. Cette nouvelle classe de bis-ylures mixtes dissymétriques montre un caractère électrophile important sur l'atome de phosphore ouvrant l'accès à de nouvelles réactivités.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'impact de la nature de la fonction chimique soufrée sur la réactivité organique et organométallique d'un bis-ylure mixte P,S. Non seulement, il a été possible de synthétiser, d'isoler et de caractériser un bis-ylure phosphonium-sulfoxonium complètement original, mais nous avons également étudié sa capacité à agir en tant que ligand. Une nouvelle famille de complexes organométalliques a ainsi pu être développée. En fonction du centre métallique utilisé ainsi que des conditions expérimentales, différents modes de coordination ont été observés. Forts de ces résultats, le potentiel de ces complexes en catalyse mérité d'être évalué, notamment pour la cyclisation d'amines propargyliques dans le cas des complexes d'Au.

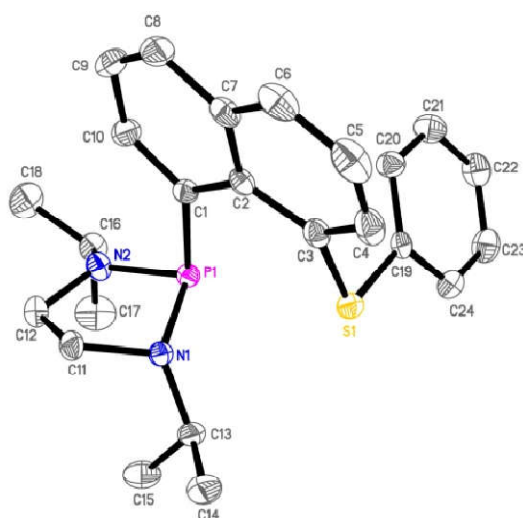
Enfin, dans une dernière partie, nous avons porté notre attention sur l'étude d'un nouveau modèle de bis-ylure anionique, connu sous le nom d'ylidiure. Ces espèces hautement réactives sont connues pour être difficiles à isoler. Au cours de cette thèse, nous avons réussi à obtenir un ylidiure stable à température ambiante. L'étude de sa réactivité a démontré un caractère nucléophile fort sur le carbone ylidique, permettant son utilisation en tant que réactif de Wittig. De plus, nous avons découvert une réactivité originale sous irradiation en présence de phosphines permettant l'accès à des carbodiphosphoranes. Des études complémentaires permettant de mieux comprendre cette transformation sont nécessaires afin d'élargir le potentiel de cette réaction.

Annexes

I. Annexes Chapitre II

Données cristallographiques

Composé 2

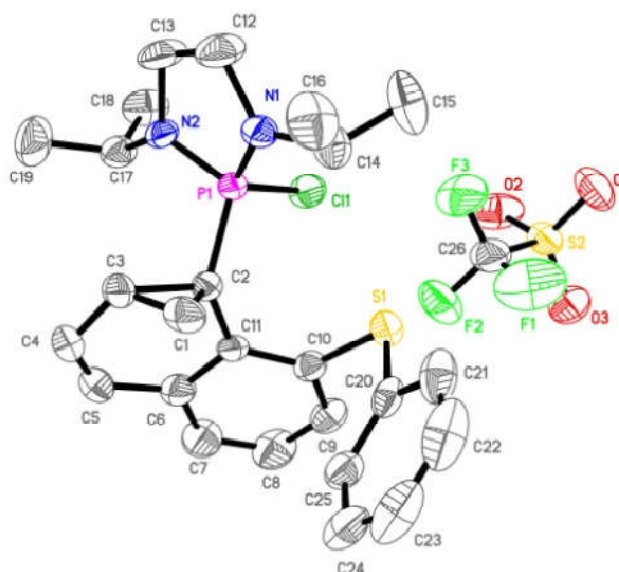


Empirical formula	C ₂₄ H ₂₉ N ₂ P S
Formula weight	408.52
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P ₂ ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.4796(3) Å α = 90° b = 19.3782(5) Å β = 96.3693(11)° c = 10.6512(3) Å γ = 90°
Volume	2149.65(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.262 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.237 mm ⁻¹
F(000)	872
Crystal size	0.450 x 0.250 x 0.150 mm ³
Theta range for data collection	2.892 to 28.281°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 25, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	32961
Independent reflections	5320 [R(int) = 0.0404]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7463 and 0.7072
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5320 / 0 / 257
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0796
R indices (all data)	R1 = 0.0501, wR2 = 0.0873
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.299 and -0.313 e.Å ⁻³

Tableau 1 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(2)	1.7051(12)	C(2)-C(3)	1.433(2)	C(13)-C(15)	1.527(2)
P(1)-N(1)	1.7147(12)	C(2)-C(7)	1.436(2)	C(16)-C(17)	1.521(2)
P(1)-C(1)	1.8768(14)	C(3)-C(4)	1.381(2)	C(16)-C(18)	1.523(2)
N(1)-C(11)	1.4748(17)	C(4)-C(5)	1.406(2)	C(19)-C(20)	1.389(2)
N(1)-C(13)	1.4776(18)	C(5)-C(6)	1.357(3)	C(19)-C(24)	1.394(2)
N(2)-C(12)	1.4624(18)	C(6)-C(7)	1.419(2)	C(20)-C(21)	1.390(2)
N(2)-C(16)	1.4711(18)	C(7)-C(8)	1.417(2)	C(21)-C(22)	1.384(2)
S(1)-C(19)	1.7730(14)	C(8)-C(9)	1.358(2)	C(22)-C(23)	1.384(2)
S(1)-C(3)	1.7753(15)	C(9)-C(10)	1.408(2)	C(23)-C(24)	1.383(2)
C(1)-C(10)	1.3794(19)	C(11)-C(12)	1.542(2)		
C(1)-C(2)	1.4436(19)	C(13)-C(14)	1.526(2)		
N(2)-P(1)-N(1)	94.00(6)	C(7)-C(2)-C(1)	118.24(13)	N(1)-C(13)-C(14)	109.06(13)
N(2)-P(1)-C(1)	100.43(6)	C(4)-C(3)-C(2)	121.27(14)	N(1)-C(13)-C(15)	115.00(13)
N(1)-P(1)-C(1)	97.15(6)	C(4)-C(3)-S(1)	115.77(12)	C(14)-C(13)-C(15)	111.38(13)
C(11)-N(1)-C(13)	117.67(11)	C(2)-C(3)-S(1)	122.95(11)	N(2)-C(16)-C(17)	113.16(13)
C(11)-N(1)-P(1)	106.99(9)	C(3)-C(4)-C(5)	121.29(15)	N(2)-C(16)-C(18)	111.28(13)
C(13)-N(1)-P(1)	118.02(9)	C(6)-C(5)-C(4)	119.17(15)	C(17)-C(16)-C(18)	111.62(14)
C(12)-N(2)-C(16)	120.38(12)	C(5)-C(6)-C(7)	121.50(15)	C(20)-C(19)-C(24)	119.57(14)
C(12)-N(2)-P(1)	113.52(9)	C(8)-C(7)-C(6)	119.64(14)	C(20)-C(19)-S(1)	124.57(11)
C(16)-N(2)-P(1)	120.80(10)	C(8)-C(7)-C(2)	120.03(13)	C(24)-C(19)-S(1)	115.81(11)
C(19)-S(1)-C(3)	104.19(7)	C(6)-C(7)-C(2)	120.33(14)	C(19)-C(20)-C(21)	119.66(14)
C(10)-C(1)-C(2)	117.95(13)	C(9)-C(8)-C(7)	120.52(14)	C(22)-C(21)-C(20)	120.65(15)
C(10)-C(1)-P(1)	117.02(11)	C(8)-C(9)-C(10)	119.64(14)	C(23)-C(22)-C(21)	119.58(15)
C(2)-C(1)-P(1)	125.01(10)	C(1)-C(10)-C(9)	123.08(14)	C(24)-C(23)-C(22)	120.28(15)
C(3)-C(2)-C(7)	115.95(13)	N(1)-C(11)-C(12)	108.62(11)	C(23)-C(24)-C(19)	120.25(15)
C(3)-C(2)-C(1)	125.81(13)	N(2)-C(12)-C(11)	105.49(11)		

Composé 12



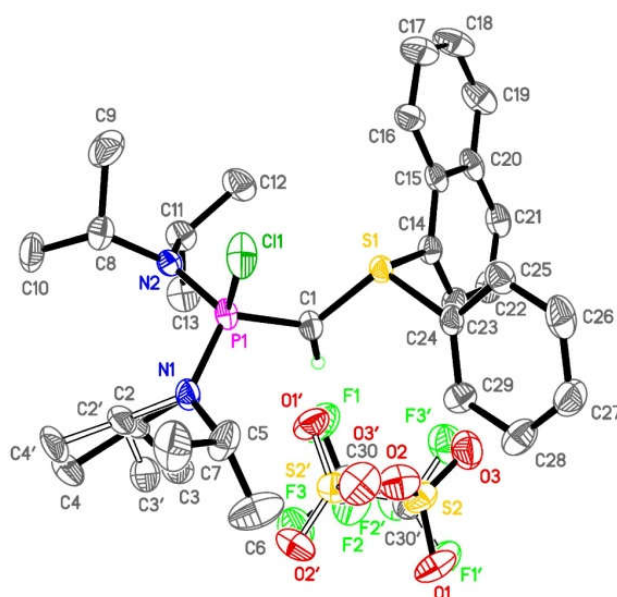
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₁ Cl F ₃ N ₂ O ₃ P S ₂
Formula weight	607.07
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 18.0627(7) Å α = 90°. b = 9.9565(3) Å β = 116.1591(15)°. c = 17.9189(8) Å γ = 90°.
Volume	2892.48(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.394 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.382 mm ⁻¹
F(000)	1264
Crystal size	0.400 x 0.200 x 0.030 mm ³
Theta range for data collection	2.962 to 28.769°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	59950
Independent reflections	7505 [R(int) = 0.0788]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7458 and 0.6561
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7505 / 0 / 347
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1246
R indices (all data)	R1 = 0.1082, wR2 = 0.1553
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.586 and -0.620 e.Å ⁻³

Tableau 2 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(1)	1.606(2)	C(5)-C(6)	1.461(5)	C(23)-C(24)	1.370(6)
P(1)-N(2)	1.607(2)	C(6)-C(7)	1.390(4)	C(24)-C(25)	1.386(5)
P(1)-C(2)	1.789(3)	C(6)-C(11)	1.407(4)	C(26)-F(3)	1.320(4)
P(1)-Cl(1)	2.0204(10)	C(7)-C(8)	1.367(5)	C(26)-F(2)	1.321(5)
S(1)-C(10)	1.775(3)	C(8)-C(9)	1.381(5)	C(26)-F(1)	1.345(5)
S(1)-C(20)	1.779(3)	C(9)-C(10)	1.388(4)	C(26)-S(2)	1.790(4)
N(1)-C(12)	1.474(4)	C(10)-C(11)	1.400(4)	S(2)-O(1)	1.423(3)
N(1)-C(14)	1.483(4)	C(12)-C(13)	1.479(5)	S(2)-O(3)	1.428(3)
N(2)-C(13)	1.462(4)	C(14)-C(15)	1.516(5)	S(2)-O(2)	1.444(3)
N(2)-C(17)	1.481(4)	C(14)-C(16)	1.529(5)		
C(1)-C(3)	1.481(5)	C(17)-C(18)	1.518(5)	C(4)-C(3)-C(2)	116.4(3)
C(1)-C(2)	1.524(4)	C(17)-C(19)	1.520(5)	C(1)-C(3)-C(2)	60.57(19)
C(2)-C(11)	1.497(4)	C(11)-C(10)-S(1)	121.0(2)	C(5)-C(4)-C(3)	122.4(3)
C(2)-C(3)	1.539(4)	C(10)-C(11)-C(6)	118.6(2)	C(4)-C(5)-C(6)	122.8(3)
N(1)-P(1)-N(2)	97.91(12)	C(10)-C(11)-C(2)	122.2(2)	C(7)-C(6)-C(11)	118.8(3)
N(1)-P(1)-C(2)	115.16(14)	C(6)-C(11)-C(2)	119.1(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.8(3)
N(2)-P(1)-C(2)	114.68(13)	N(1)-C(12)-C(13)	108.9(3)	C(11)-C(6)-C(5)	120.2(3)
N(1)-P(1)-Cl(1)	115.49(10)	N(2)-C(13)-C(12)	108.6(3)	C(8)-C(7)-C(6)	121.8(3)
N(2)-P(1)-Cl(1)	107.10(10)	N(1)-C(14)-C(15)	111.1(3)	C(7)-C(8)-C(9)	119.7(3)
C(2)-P(1)-Cl(1)	106.36(9)	N(1)-C(14)-C(16)	109.8(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.6(3)
C(10)-S(1)-C(20)	101.07(14)	C(15)-C(14)-C(16)	112.5(3)	C(9)-C(10)-S(1)	118.2(2)
C(12)-N(1)-C(14)	121.1(2)	N(2)-C(17)-C(18)	111.8(3)	C(20)-C(25)-C(24)	120.3(3)
C(12)-N(1)-P(1)	111.0(2)	N(2)-C(17)-C(19)	109.8(3)	F(3)-C(26)-F(2)	110.0(3)
C(14)-N(1)-P(1)	126.1(2)	C(18)-C(17)-C(19)	112.3(3)	F(3)-C(26)-F(1)	105.6(4)
C(13)-N(2)-C(17)	121.9(2)	C(21)-C(20)-C(25)	119.7(3)	F(2)-C(26)-F(1)	105.8(3)
C(13)-N(2)-P(1)	111.5(2)	C(21)-C(20)-S(1)	116.5(3)	F(3)-C(26)-S(2)	111.7(3)
C(17)-N(2)-P(1)	124.39(19)	C(25)-C(20)-S(1)	123.9(2)	F(2)-C(26)-S(2)	112.4(3)
C(3)-C(1)-C(2)	61.6(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.0(4)	F(1)-C(26)-S(2)	110.9(3)
C(11)-C(2)-C(1)	116.2(2)	C(23)-C(22)-C(21)	121.1(4)	O(1)-S(2)-O(3)	117.98(19)
C(11)-C(2)-C(3)	116.7(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(4)	O(1)-S(2)-O(2)	113.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	57.8(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(4)	O(3)-S(2)-O(2)	114.05(18)
C(11)-C(2)-P(1)	120.52(19)	C(4)-C(3)-C(1)	127.9(3)	O(1)-S(2)-C(26)	103.03(19)
C(1)-C(2)-P(1)	119.6(2)	C(20)-C(21)	1.385(4)	O(3)-S(2)-C(26)	103.95(18)

C(3)-C(2)-P(1)	109.28(19)	C(20)-C(25)	1.386(4)	O(2)-S(2)-C(26)	101.8(2)
C(3)-C(4)	1.473(5)	C(21)-C(22)	1.389(6)		
C(4)-C(5)	1.321(5)	C(22)-C(23)	1.374(7)		

Ylure 14a



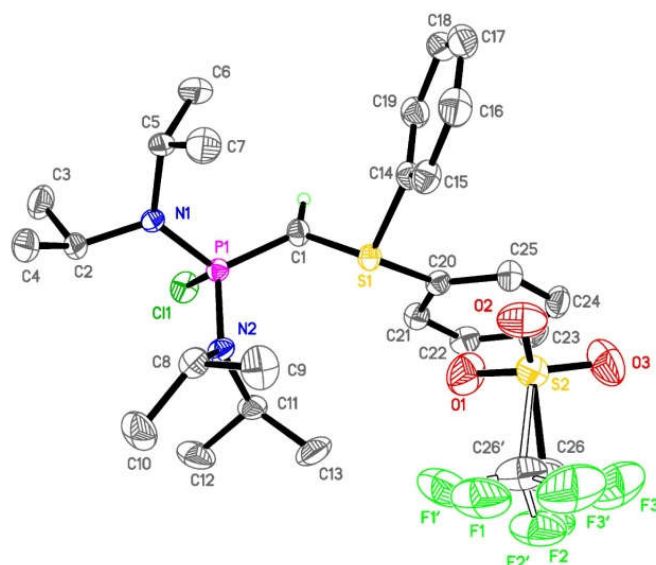
Empirical formula	C30 H41 Cl F3 N2 O3 P S2
Formula weight	665.19
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	$a = 9.3531(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.7555(15)$ Å $\beta = 103.446(2)^\circ$ $c = 17.4269(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3290.3(4)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.343 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.342 mm ⁻¹
F(000)	1400
Crystal size	0.260 x 0.200 x 0.030 mm ³
Theta range for data collection	5.197 to 26.350°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -25 ≤ k ≤ 25, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	35925
Independent reflections	5861 [R(int) = 0.0696]
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7409 and 0.7088
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5861 / 365 / 486
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1024
R indices (all data)	R1 = 0.0916, wR2 = 0.1179
Absolute structure parameter	0.01(4)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.583 and -0.413 e.Å ⁻³

Tableau 3 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(2)	1.615(5)	C(8)-C(9)	1.518(10)	C(26)-C(27)	1.370(11)
P(1)-N(1)	1.621(5)	C(8)-C(10)	1.524(9)	C(27)-C(28)	1.368(11)
P(1)-C(1)	1.685(6)	C(11)-C(12)	1.489(9)	C(28)-C(29)	1.397(9)
P(1)-Cl(1)	2.068(2)	C(11)-C(13)	1.502(10)	C(30)-F(2)	1.290(14)
S(1)-C(1)	1.693(6)	C(14)-C(23)	1.346(8)	C(30)-F(1)	1.334(19)
S(1)-C(24)	1.791(6)	C(14)-C(15)	1.413(9)	C(30)-F(3)	1.349(17)
S(1)-C(14)	1.811(6)	C(15)-C(16)	1.412(10)	C(30)-S(2)	1.813(13)
N(2)-C(8)	1.505(7)	C(15)-C(20)	1.433(8)	S(2)-O(3)	1.380(15)
N(2)-C(11)	1.508(7)	C(16)-C(17)	1.355(9)	S(2)-O(1)	1.402(19)
N(1)-C(2')	1.491(18)	C(17)-C(18)	1.389(11)	S(2)-O(2)	1.411(11)
N(1)-C(5)	1.498(8)	C(18)-C(19)	1.341(11)	C(30')-F(2')	1.26(2)
N(1)-C(2)	1.499(15)	C(19)-C(20)	1.395(10)	C(30')-F(1')	1.34(3)
C(2)-C(4)	1.530(18)	C(20)-C(21)	1.413(9)	C(30')-F(3')	1.36(2)
C(2)-C(3)	1.557(18)	C(21)-C(22)	1.367(10)	C(30')-S(2')	1.835(18)
C(2')-C(3')	1.52(2)	C(22)-C(23)	1.408(9)	S(2')-O(2')	1.355(19)
C(2')-C(4')	1.53(2)	C(24)-C(29)	1.380(9)	S(2')-O(1')	1.39(2)
C(5)-C(6)	1.402(11)	C(24)-C(25)	1.402(9)	S(2')-O(3')	1.427(17)
C(5)-C(7)	1.513(10)	C(25)-C(26)	1.380(10)		
N(2)-P(1)-N(1)	110.0(2)	N(2)-C(8)-C(9)	111.1(5)	C(28)-C(27)-C(26)	120.7(7)
N(2)-P(1)-C(1)	118.5(3)	N(2)-C(8)-C(10)	112.4(6)	C(27)-C(28)-C(29)	120.1(7)
N(1)-P(1)-C(1)	111.1(3)	C(9)-C(8)-C(10)	111.4(6)	C(24)-C(29)-C(28)	118.9(7)
N(2)-P(1)-Cl(1)	103.33(19)	C(12)-C(11)-C(13)	114.0(6)	F(2)-C(30)-F(1)	108.8(13)
N(1)-P(1)-Cl(1)	106.8(2)	C(12)-C(11)-N(2)	114.3(6)	F(2)-C(30)-F(3)	102.1(14)
C(1)-P(1)-Cl(1)	106.1(2)	C(13)-C(11)-N(2)	112.3(6)	F(1)-C(30)-F(3)	108.5(14)
C(1)-S(1)-C(24)	109.5(3)	C(23)-C(14)-C(15)	123.1(5)	F(2)-C(30)-S(2)	113.7(10)
C(1)-S(1)-C(14)	108.8(3)	C(23)-C(14)-S(1)	120.4(5)	F(1)-C(30)-S(2)	111.7(12)
C(24)-S(1)-C(14)	100.6(3)	C(15)-C(14)-S(1)	116.5(5)	F(3)-C(30)-S(2)	111.5(11)
C(8)-N(2)-C(11)	114.9(5)	C(16)-C(15)-C(14)	125.3(6)	O(3)-S(2)-O(1)	117.0(12)
C(8)-N(2)-P(1)	119.0(4)	C(16)-C(15)-C(20)	117.7(6)	O(3)-S(2)-O(2)	110.4(9)
C(11)-N(2)-P(1)	125.8(4)	C(14)-C(15)-C(20)	117.0(6)	O(1)-S(2)-O(2)	115.5(9)
P(1)-C(1)-S(1)	119.2(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(7)	O(3)-S(2)-C(30)	107.8(8)
C(2')-N(1)-C(5)	123.5(16)	C(16)-C(17)-C(18)	121.8(8)	O(1)-S(2)-C(30)	101.7(11)
C(5)-N(1)-C(2)	124.3(13)	C(19)-C(18)-C(17)	119.3(7)	O(2)-S(2)-C(30)	102.6(7)
C(2')-N(1)-P(1)	121.6(16)	C(18)-C(19)-C(20)	122.1(8)	F(2')-C(30')-F(1')	112(2)
C(5)-N(1)-P(1)	114.9(5)	C(19)-C(20)-C(21)	122.5(7)	F(2')-C(30')-F(3')	91(2)
C(2)-N(1)-P(1)	119.1(12)	C(19)-C(20)-C(15)	118.7(7)	F(1')-C(30')-F(3')	117(2)
N(1)-C(2)-C(4)	115.8(16)	C(21)-C(20)-C(15)	118.8(6)	F(2')-C(30')-S(2')	112.0(16)

N(1)-C(2)-C(3)	111.6(14)	C(22)-C(21)-C(20)	121.4(6)	F(1')-C(30')-S(2')	114.0(18)
C(4)-C(2)-C(3)	111.8(15)	C(21)-C(22)-C(23)	119.8(6)	F(3')-C(30')-S(2')	109.6(17)
N(1)-C(2')-C(3')	111.0(19)	C(14)-C(23)-C(22)	119.7(6)	O(2')-S(2')-O(1')	123(2)
N(1)-C(2')-C(4')	112.1(17)	C(29)-C(24)-C(25)	120.9(6)	O(2')-S(2')-O(3')	111.4(16)
C(3')-C(2')-C(4')	115.4(19)	C(29)-C(24)-S(1)	122.4(5)	O(1')-S(2')-O(3')	109.4(17)
C(6)-C(5)-N(1)	116.0(7)	C(25)-C(24)-S(1)	116.7(5)	O(2')-S(2')-C(30')	105.4(15)
C(6)-C(5)-C(7)	114.3(8)	C(26)-C(25)-C(24)	118.5(7)	O(1')-S(2')-C(30')	104.3(13)
N(1)-C(5)-C(7)	112.8(6)	C(27)-C(26)-C(25)	120.8(7)	O(3')-S(2')-C(30')	101.4(12)

Ylure 14b

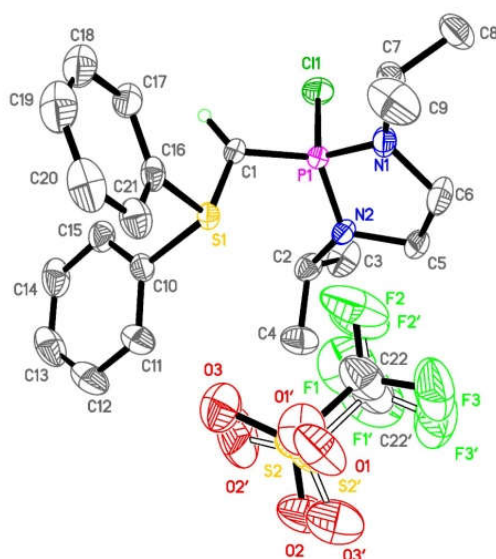


Empirical formula	C ₂₆ H ₃₉ Cl F ₃ N ₂ O ₃ P S ₂
Formula weight	615.13
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 11.3089(4) Å α = 90°. b = 19.4803(9) Å β = 104.9356(15)°. c = 14.1004(7) Å γ = 90°.
Volume	3001.4(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.361 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.369 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal size	0.440 x 0.200 x 0.020 mm ³
Theta range for data collection	2.871 to 28.321°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -26 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	70183
Independent reflections	7456 [R(int) = 0.0640]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6741
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7456 / 130 / 388
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0484, wR2 = 0.0993
R indices (all data)	R1 = 0.0790, wR2 = 0.1156
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.348 and -0.500 e.Å ⁻³

Tableau 4 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(1)	1.6218(18)	C(5)-C(6)	1.528(4)	C(22)-C(23)	1.387(4)
P(1)-N(2)	1.632(2)	C(8)-C(10)	1.519(4)	C(23)-C(24)	1.379(4)
P(1)-C(1)	1.692(2)	C(8)-C(9)	1.521(4)	C(24)-C(25)	1.391(4)
P(1)-Cl(1)	2.0874(8)	C(11)-C(13)	1.524(4)	O(1)-S(2)	1.429(2)
S(1)-C(1)	1.685(2)	C(11)-C(12)	1.531(4)	O(2)-S(2)	1.440(2)
S(1)-C(14)	1.791(2)	C(14)-C(15)	1.382(3)	O(3)-S(2)	1.433(2)
S(1)-C(20)	1.805(2)	C(14)-C(19)	1.388(3)	S(2)-C(26)	1.825(6)
N(1)-C(5)	1.499(3)	C(15)-C(16)	1.394(4)	S(2)-C(26')	1.828(13)
N(1)-C(2)	1.502(3)	C(16)-C(17)	1.377(4)	C(26)-F(1)	1.320(6)
N(2)-C(11)	1.493(3)	C(17)-C(18)	1.384(4)	C(26)-F(2)	1.329(7)
N(2)-C(8)	1.501(3)	C(18)-C(19)	1.393(4)	C(26)-F(3)	1.335(6)
C(2)-C(3)	1.526(4)	C(20)-C(25)	1.378(3)	C(26')-F(1')	1.316(14)
C(2)-C(4)	1.532(4)	C(20)-C(21)	1.388(3)	C(26')-F(3')	1.319(14)
C(5)-C(7)	1.521(4)	C(21)-C(22)	1.391(3)	C(26')-F(2')	1.330(14)
N(1)-P(1)-N(2)	110.47(10)	N(2)-C(8)-C(9)	113.8(2)	O(1)-S(2)-O(2)	115.00(14)
N(1)-P(1)-C(1)	118.35(11)	C(10)-C(8)-C(9)	111.3(2)	O(3)-S(2)-O(2)	115.44(14)
N(2)-P(1)-C(1)	113.55(11)	N(2)-C(11)-C(13)	114.0(2)	O(1)-S(2)-C(26)	105.2(3)
N(1)-P(1)-Cl(1)	103.38(8)	N(2)-C(11)-C(12)	112.8(2)	O(3)-S(2)-C(26)	100.5(3)
N(2)-P(1)-Cl(1)	106.73(8)	C(13)-C(11)-C(12)	111.7(2)	O(2)-S(2)-C(26)	104.5(2)
C(1)-P(1)-Cl(1)	102.83(8)	C(15)-C(14)-C(19)	122.2(2)	O(1)-S(2)-C(26')	97.1(6)
C(1)-S(1)-C(14)	107.70(11)	C(15)-C(14)-S(1)	116.32(19)	O(3)-S(2)-C(26')	111.8(7)
C(1)-S(1)-C(20)	107.64(11)	C(19)-C(14)-S(1)	121.32(19)	O(2)-S(2)-C(26')	101.1(6)
C(14)-S(1)-C(20)	102.43(11)	C(14)-C(15)-C(16)	118.6(3)	F(1)-C(26)-F(2)	108.8(7)
C(5)-N(1)-C(2)	116.04(17)	C(17)-C(16)-C(15)	120.2(3)	F(1)-C(26)-F(3)	107.2(5)
C(2)-N(1)-P(1)	118.42(15)	C(16)-C(17)-C(18)	120.6(3)	F(2)-C(26)-F(3)	106.6(7)
C(11)-N(2)-C(8)	122.72(19)	C(17)-C(18)-C(19)	120.3(3)	F(1)-C(26)-S(2)	112.1(4)
C(11)-N(2)-P(1)	116.42(16)	C(14)-C(19)-C(18)	118.2(3)	F(2)-C(26)-S(2)	111.0(6)
C(8)-N(2)-P(1)	120.84(15)	C(25)-C(20)-C(21)	121.0(2)	F(3)-C(26)-S(2)	110.9(4)
S(1)-C(1)-P(1)	118.20(14)	C(25)-C(20)-S(1)	120.22(18)	F(1')-C(26')-F(3')	108.1(13)
N(1)-C(2)-C(3)	110.7(2)	C(21)-C(20)-S(1)	118.17(18)	F(1')-C(26')-F(2')	105.2(17)
N(1)-C(2)-C(4)	112.5(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.3(2)	F(3')-C(26')-F(2')	107.8(17)
C(3)-C(2)-C(4)	110.8(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(2)	F(1')-C(26')-S(2)	111.2(11)
N(1)-C(5)-C(7)	111.3(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(2)	F(3')-C(26')-S(2)	111.8(11)
N(1)-C(5)-C(6)	114.6(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.8(2)	F(2')-C(26')-S(2)	112.5(16)
C(7)-C(5)-C(6)	112.4(2)	C(20)-C(25)-C(24)	119.0(2)		
N(2)-C(8)-C(10)	113.6(2)	O(1)-S(2)-O(3)	113.97(15)		

Ylure 14c



Empirical formula	C ₂₂ H ₂₉ Cl F ₃ N ₂ O ₃ P S ₂
Formula weight	557.01
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pna2 ₁
Unit cell dimensions	a = 16.5034(8) Å α = 90°. b = 10.7250(4) Å β = 90°. c = 15.0351(7) Å γ = 90°.
Volume	2661.2(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.390 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.408 mm ⁻¹
F(000)	1160
Crystal size	0.400 x 0.300 x 0.260 mm ³
Theta range for data collection	3.115 to 30.566°
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -15 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	108699
Independent reflections	8139 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 25.242°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6589
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8139 / 298 / 384
Goodness-of-fit on F ²	1.083
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0923
R indices (all data)	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1041
Absolute structure parameter	-0.006(10)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.455 and -0.558 e.Å ⁻³

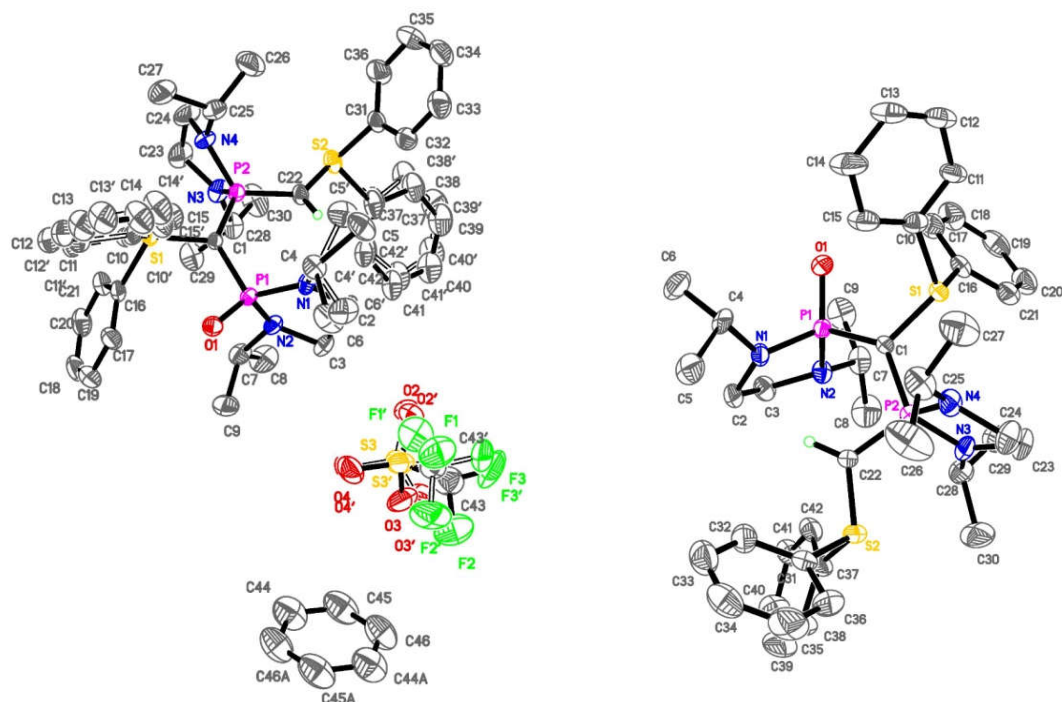
Tableau 5 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

Cl(1)-P(1)	2.0292(11)	C(7)-C(9)	1.512(7)	C(22)-F(3)	1.302(9)
P(1)-N(2)	1.620(2)	C(7)-C(8)	1.515(5)	C(22)-F(1)	1.318(9)
P(1)-N(1)	1.624(3)	C(10)-C(11)	1.384(4)	C(22)-F(2)	1.367(10)
P(1)-C(1)	1.688(3)	C(10)-C(15)	1.386(4)	C(22)-S(2)	1.801(7)
S(1)-C(1)	1.696(3)	C(11)-C(12)	1.395(5)	S(2)-O(3)	1.420(7)
S(1)-C(10)	1.800(3)	C(12)-C(13)	1.370(6)	S(2)-O(2)	1.423(7)
S(1)-C(16)	1.802(3)	C(13)-C(14)	1.382(6)	S(2)-O(1)	1.426(7)
N(1)-C(7)	1.461(4)	C(14)-C(15)	1.400(4)	C(22')-F(3')	1.22(2)
N(1)-C(6)	1.467(4)	C(16)-C(21)	1.382(5)	C(22')-F(1')	1.28(2)
N(2)-C(5)	1.469(4)	C(16)-C(17)	1.389(5)	C(22')-F(2')	1.32(2)
N(2)-C(2)	1.471(4)	C(17)-C(18)	1.400(5)	C(22')-S(2')	1.766(17)
C(2)-C(4)	1.511(5)	C(18)-C(19)	1.377(7)	S(2')-O(2')	1.394(17)
C(2)-C(3)	1.525(5)	C(19)-C(20)	1.382(7)	S(2')-O(3')	1.403(19)
C(5)-C(6)	1.513(5)	C(20)-C(21)	1.396(5)	S(2')-O(1')	1.474(16)
N(2)-P(1)-N(1)	95.92(13)	N(1)-C(7)-C(8)	111.7(3)	F(1)-C(22)-S(2)	112.3(6)
N(2)-P(1)-C(1)	117.41(13)	C(9)-C(7)-C(8)	110.9(3)	F(2)-C(22)-S(2)	107.5(7)
N(1)-P(1)-C(1)	120.41(16)	C(11)-C(10)-C(15)	122.6(3)	O(3)-S(2)-O(2)	112.5(5)
N(2)-P(1)-Cl(1)	111.39(10)	C(11)-C(10)-S(1)	116.8(2)	O(3)-S(2)-O(1)	120.3(6)
N(1)-P(1)-Cl(1)	110.15(12)	C(15)-C(10)-S(1)	120.6(2)	O(2)-S(2)-O(1)	108.6(6)
C(1)-P(1)-Cl(1)	101.83(11)	C(10)-C(11)-C(12)	118.0(3)	O(3)-S(2)-C(22)	105.2(5)
C(1)-S(1)-C(10)	108.36(15)	C(13)-C(12)-C(11)	120.9(3)	O(2)-S(2)-C(22)	106.0(5)
C(1)-S(1)-C(16)	108.26(15)	C(12)-C(13)-C(14)	120.1(3)	O(1)-S(2)-C(22)	102.7(5)
C(10)-S(1)-C(16)	100.44(13)	C(13)-C(14)-C(15)	120.7(4)	F(3')-C(22')-F(1')	92(2)
C(7)-N(1)-C(6)	122.2(3)	C(10)-C(15)-C(14)	117.6(3)	F(3')-C(22')-F(2')	121(2)
C(7)-N(1)-P(1)	124.3(2)	C(21)-C(16)-C(17)	122.5(3)	F(1')-C(22')-F(2')	102.0(19)
C(6)-N(1)-P(1)	113.4(2)	C(21)-C(16)-S(1)	117.0(3)	F(3')-C(22')-S(2')	109.2(19)
C(5)-N(2)-C(2)	121.5(2)	C(17)-C(16)-S(1)	120.5(3)	F(1')-C(22')-S(2')	113.9(17)
C(5)-N(2)-P(1)	112.48(19)	C(16)-C(17)-C(18)	118.1(4)	F(2')-C(22')-S(2')	116.1(17)
C(2)-N(2)-P(1)	121.84(19)	C(19)-C(18)-C(17)	120.2(4)	O(2')-S(2')-O(3')	108.2(15)
P(1)-C(1)-S(1)	114.46(16)	C(18)-C(19)-C(20)	120.6(3)	O(2')-S(2')-O(1')	110.6(14)
N(2)-C(2)-C(4)	110.4(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.6(4)	O(3')-S(2')-O(1')	126.5(18)
N(2)-C(2)-C(3)	111.7(3)	C(16)-C(21)-C(20)	118.0(4)	O(2')-S(2')-C(22')	104.4(13)
C(4)-C(2)-C(3)	111.2(3)	F(3)-C(22)-F(1)	117.4(8)	O(3')-S(2')-C(22')	97.8(15)
N(2)-C(5)-C(6)	106.8(2)	F(3)-C(22)-F(2)	97.7(8)	O(1')-S(2')-C(22')	106.3(14)
N(1)-C(6)-C(5)	107.4(2)	F(1)-C(22)-F(2)	103.8(7)		
N(1)-C(7)-C(9)	110.5(3)	F(3)-C(22)-S(2)	115.6(6)		

Tableau 6 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

S(1)-C(11)	1.7820(19)	C(5)-C(6)	1.430(3)	C(14)-C(15)	1.386(4)
S(1)-C(1)	1.7852(19)	C(6)-C(7)	1.418(3)	C(15)-C(16)	1.385(3)
S(1)-C(17)	1.790(2)	C(7)-C(8)	1.366(3)	C(18)-F(2)	1.325(3)
C(1)-C(2)	1.370(3)	C(8)-C(9)	1.405(4)	C(18)-F(3)	1.326(3)
C(1)-C(6)	1.427(3)	C(9)-C(10)	1.353(4)	C(18)-F(1)	1.331(3)
C(2)-C(3)	1.411(3)	C(11)-C(12)	1.384(3)	C(18)-S(2)	1.816(3)
C(3)-C(4)	1.361(3)	C(11)-C(16)	1.384(3)	S(2)-O(2)	1.4322(16)
C(4)-C(5)	1.406(3)	C(12)-C(13)	1.382(3)	S(2)-O(1)	1.4385(16)
C(5)-C(10)	1.417(3)	C(13)-C(14)	1.373(4)	S(2)-O(3)	1.4425(14)
C(11)-S(1)-C(1)	102.95(9)	C(4)-C(3)-C(2)	120.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.1(2)
C(11)-S(1)-C(17)	104.60(9)	C(3)-C(4)-C(5)	121.55(19)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(2)
C(1)-S(1)-C(17)	105.63(9)	C(4)-C(5)-C(10)	121.7(2)	C(11)-C(16)-C(15)	118.15(19)
C(2)-C(1)-C(6)	122.69(18)	C(4)-C(5)-C(6)	119.66(19)	F(2)-C(18)-F(3)	108.0(2)
C(2)-C(1)-S(1)	121.71(15)	C(10)-C(5)-C(6)	118.7(2)	F(2)-C(18)-F(1)	107.1(2)
C(6)-C(1)-S(1)	115.59(14)	C(7)-C(6)-C(1)	124.71(18)	F(3)-C(18)-F(1)	108.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.12(19)	C(7)-C(6)-C(5)	118.67(18)	F(2)-C(18)-S(2)	111.87(18)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(2)	C(1)-C(6)-C(5)	116.62(18)	F(3)-C(18)-S(2)	111.32(17)
C(3)-C(4)-C(5)	121.55(19)	C(8)-C(7)-C(6)	120.4(2)	F(1)-C(18)-S(2)	110.47(18)
C(4)-C(5)-C(10)	121.7(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.8(2)	O(2)-S(2)-O(1)	115.38(11)
C(11)-S(1)-C(1)	102.95(9)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(2)	O(2)-S(2)-O(3)	115.15(10)
C(11)-S(1)-C(17)	104.60(9)	C(9)-C(10)-C(5)	121.0(2)	O(1)-S(2)-O(3)	114.64(9)
C(1)-S(1)-C(17)	105.63(9)	C(12)-C(11)-C(16)	122.31(18)	O(2)-S(2)-C(18)	103.45(12)
C(2)-C(1)-C(6)	122.69(18)	C(12)-C(11)-S(1)	115.73(15)	O(1)-S(2)-C(18)	103.16(12)
C(2)-C(1)-S(1)	121.71(15)	C(16)-C(11)-S(1)	121.94(15)	O(3)-S(2)-C(18)	102.54(10)
C(6)-C(1)-S(1)	115.59(14)	C(13)-C(12)-C(11)	118.1(2)		
C(1)-C(2)-C(3)	119.12(19)	C(14)-C(13)-C(12)	120.9(2)		

Composé 21



Empirical formula	C ₄₆ H ₆₀ F ₃ N ₄ O ₄ P ₂ S ₃
Formula weight	948.10
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.8812(4) Å α = 90°. b = 22.2370(7) Å β = 97.5551(13)°. c = 20.4285(8) Å γ = 90°.
Volume	4900.1(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.285 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.273 mm ⁻¹
F(000)	2004
Crystal size	0.200 x 0.150 x 0.080 mm ³
Theta range for data collection	2.904 to 28.337°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -29 ≤ k ≤ 29, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	144561
Independent reflections	12199 [R(int) = 0.0975]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6526
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12199 / 804 / 776
Goodness-of-fit on F ²	1.010
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.0962
R indices (all data)	R1 = 0.0797, wR2 = 0.1107
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.713 and -0.374 e.Å ⁻³

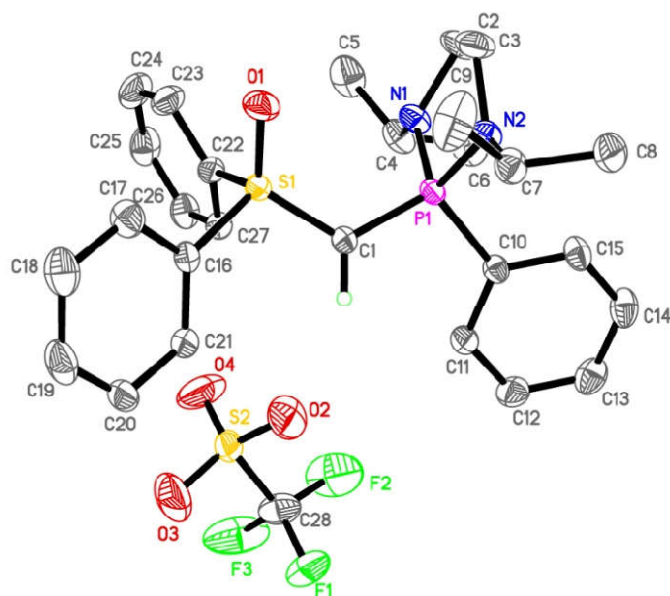
Tableau 7 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-O(1)	1.4826(14)	C(12)-C(13)	1.369(8)	C(37)-C(38)	1.407(8)
P(1)-N(1)	1.6565(16)	C(13)-C(14)	1.386(8)	C(38)-C(39)	1.393(7)
P(1)-N(2)	1.6669(16)	C(14)-C(15)	1.396(9)	C(39)-C(40)	1.380(8)
P(1)-C(1)	1.7788(18)	C(10')-C(15')	1.376(10)	C(40)-C(41)	1.388(6)
N(1)-C(4')	1.40(2)	C(10')-C(11')	1.401(9)	C(41)-C(42)	1.393(7)
N(1)-C(2)	1.463(2)	C(11')-C(12')	1.387(9)	C(37')-C(42')	1.364(13)
N(1)-C(4)	1.528(19)	C(12')-C(13')	1.359(9)	C(37')-C(38')	1.402(15)
N(2)-C(3)	1.473(2)	C(13')-C(14')	1.385(8)	C(38')-C(39')	1.378(12)
N(2)-C(7)	1.478(3)	C(14')-C(15')	1.385(9)	C(39')-C(40')	1.361(13)
P(2)-N(3)	1.6536(17)	C(16)-C(21)	1.380(3)	C(40')-C(41')	1.379(11)
P(2)-N(4)	1.6646(16)	C(16)-C(17)	1.391(3)	C(41')-C(42')	1.402(12)
P(2)-C(22)	1.6987(19)	C(17)-C(18)	1.385(3)	C(43)-F(3)	1.268(15)
P(2)-C(1)	1.7577(18)	C(19)-C(20)	1.370(4)	C(43)-F(2)	1.294(15)
N(3)-C(23)	1.453(3)	C(19)-C(18)	1.383(4)	C(43)-F(1)	1.354(15)
N(3)-C(28)	1.474(3)	C(20)-C(21)	1.390(3)	C(43)-S(3)	1.689(14)
N(4)-C(24)	1.457(3)	C(22)-S(2)	1.6806(18)	S(3)-O(4)	1.435(13)
N(4)-C(25)	1.469(3)	C(23)-C(24)	1.496(4)	S(3)-O(2)	1.439(14)
C(1)-S(1)	1.7127(17)	C(25)-C(26)	1.523(3)	S(3)-O(3)	1.478(14)
C(2)-C(3)	1.517(3)	C(25)-C(27)	1.526(3)	C(43')-F(3')	1.334(4)
C(4)-C(6)	1.521(10)	C(28)-C(29)	1.518(3)	C(43')-F(2')	1.340(4)
C(4)-C(5)	1.535(11)	C(28)-C(30)	1.525(3)	C(43')-F(1')	1.364(4)
C(4')-C(6')	1.523(11)	C(31)-C(32)	1.379(3)	C(43')-S(3')	1.801(3)
C(4')-C(5')	1.532(12)	C(31)-C(36)	1.380(3)	S(3')-O(4')	1.421(4)
C(7)-C(9)	1.527(3)	C(31)-S(2)	1.794(2)	S(3')-O(2')	1.435(4)
C(7)-C(8)	1.527(3)	C(32)-C(33)	1.382(3)	S(3')-O(3')	1.439(4)
S(1)-C(10)	1.785(8)	C(33)-C(34)	1.374(4)	C(44)-C(45)	1.370(5)
S(1)-C(16)	1.791(2)	C(34)-C(35)	1.364(4)	C(44)-C(46)#1	1.383(4)
S(1)-C(10')	1.806(9)	C(35)-C(36)	1.390(4)	C(45)-C(46)	1.364(5)
C(10)-C(15)	1.371(9)	S(2)-C(37')	1.793(12)	C(46)-C(44)#1	1.383(4)
C(10)-C(11)	1.386(9)	S(2)-C(37)	1.818(6)		
C(11)-C(12)	1.375(8)	C(37)-C(42)	1.375(7)		
O(1)-P(1)-N(1)	114.54(8)	C(15)-C(10)-C(11)	122.4(7)	C(31)-S(2)-C(37)	101.3(9)
O(1)-P(1)-N(2)	119.61(8)	C(15)-C(10)-S(1)	120.6(8)	C(42)-C(37)-C(38)	120.7(6)
N(1)-P(1)-N(2)	93.65(8)	C(11)-C(10)-S(1)	116.6(7)	C(42)-C(37)-S(2)	119.1(6)
O(1)-P(1)-C(1)	106.88(8)	C(12)-C(11)-C(10)	118.1(7)	C(38)-C(37)-S(2)	120.2(6)
N(1)-P(1)-C(1)	113.27(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120.3(6)	C(39)-C(38)-C(37)	118.8(6)
N(2)-P(1)-C(1)	108.63(8)	C(12)-C(13)-C(14)	121.7(6)	C(40)-C(39)-C(38)	120.2(5)

C(4')-N(1)-C(2)	118.7(9)	C(13)-C(14)-C(15)	118.3(7)	C(39)-C(40)-C(41)	120.7(5)
C(2)-N(1)-C(4)	121.1(8)	C(10)-C(15)-C(14)	119.1(7)	C(40)-C(41)-C(42)	119.6(6)
C(4')-N(1)-P(1)	123.6(9)	C(15')-C(10')-C(11')	120.1(8)	C(37)-C(42)-C(41)	119.9(6)
C(2)-N(1)-P(1)	113.28(13)	C(15')-C(10')-S(1)	118.4(8)	C(42')-C(37')-C(38')	122.5(15)
C(4)-N(1)-P(1)	121.5(7)	C(11')-C(10')-S(1)	120.6(8)	C(42')-C(37')-S(2)	121.6(13)
C(3)-N(2)-C(7)	117.99(15)	C(12')-C(11')-C(10')	120.1(8)	C(38')-C(37')-S(2)	113.9(13)
C(3)-N(2)-P(1)	109.93(13)	C(13')-C(12')-C(11')	119.0(7)	C(39')-C(38')-C(37')	116.1(11)
C(7)-N(2)-P(1)	119.42(13)	C(12')-C(13')-C(14')	121.4(7)	C(40')-C(39')-C(38')	122.0(11)
N(3)-P(2)-N(4)	92.72(9)	C(13')-C(14')-C(15')	120.0(7)	C(39')-C(40')-C(41')	120.5(11)
N(3)-P(2)-C(22)	110.28(9)	C(10')-C(15')-C(14')	119.2(7)	C(40')-C(41')-C(42')	119.4(12)
N(4)-P(2)-C(22)	120.65(9)	C(21)-C(16)-C(17)	120.98(19)	C(37')-C(42')-C(41')	118.1(13)
N(3)-P(2)-C(1)	121.08(9)	C(21)-C(16)-S(1)	113.99(16)	F(3)-C(43)-F(2)	100.7(14)
N(4)-P(2)-C(1)	107.33(8)	C(17)-C(16)-S(1)	124.99(16)	F(3)-C(43)-F(1)	109.7(14)
C(22)-P(2)-C(1)	105.48(9)	C(18)-C(17)-C(16)	118.3(2)	F(2)-C(43)-F(1)	116.1(14)
C(23)-N(3)-C(28)	120.73(18)	C(20)-C(19)-C(18)	120.1(2)	F(3)-C(43)-S(3)	113.5(13)
C(23)-N(3)-P(2)	113.52(15)	C(19)-C(18)-C(17)	121.0(2)	F(2)-C(43)-S(3)	116.0(12)
C(28)-N(3)-P(2)	125.16(14)	C(19)-C(20)-C(21)	120.0(2)	F(1)-C(43)-S(3)	101.2(12)
C(24)-N(4)-C(25)	120.60(18)	C(16)-C(21)-C(20)	119.6(2)	O(4)-S(3)-O(2)	115.8(17)
C(24)-N(4)-P(2)	112.75(15)	S(2)-C(22)-P(2)	119.72(11)	O(4)-S(3)-O(3)	102.4(13)
C(25)-N(4)-P(2)	121.41(14)	N(3)-C(23)-C(24)	105.27(18)	O(2)-S(3)-O(3)	110.0(16)
S(1)-C(1)-P(2)	110.76(9)	N(4)-C(24)-C(23)	105.51(18)	O(4)-S(3)-C(43)	114.4(12)
S(1)-C(1)-P(1)	119.26(10)	N(4)-C(25)-C(26)	112.6(2)	O(2)-S(3)-C(43)	108.8(14)
P(2)-C(1)-P(1)	129.22(10)	N(4)-C(25)-C(27)	110.1(2)	O(3)-S(3)-C(43)	104.7(11)
N(1)-C(2)-C(3)	106.52(16)	C(26)-C(25)-C(27)	111.3(2)	F(3')-C(43')-F(2')	108.0(3)
N(2)-C(3)-C(2)	104.79(15)	N(3)-C(28)-C(29)	112.91(19)	F(3')-C(43')-F(1')	105.3(3)
C(6)-C(4)-N(1)	107.4(13)	N(3)-C(28)-C(30)	111.1(2)	F(2')-C(43')-F(1')	106.5(3)
C(6)-C(4)-C(5)	110.5(10)	C(29)-C(28)-C(30)	110.37(19)	F(3')-C(43')-S(3')	113.7(3)
N(1)-C(4)-C(5)	107.7(13)	C(32)-C(31)-C(36)	121.1(2)	F(2')-C(43')-S(3')	112.0(3)
N(1)-C(4')-C(6')	118.7(16)	C(32)-C(31)-S(2)	120.75(16)	F(1')-C(43')-S(3')	110.8(2)
N(1)-C(4')-C(5')	113.5(13)	C(36)-C(31)-S(2)	118.04(17)	O(4')-S(3')-O(2')	115.2(4)
C(6')-C(4')-C(5')	110.0(11)	C(31)-C(32)-C(33)	119.1(2)	O(4')-S(3')-O(3')	116.2(3)
N(2)-C(7)-C(9)	113.57(18)	C(34)-C(33)-C(32)	120.2(2)	O(2')-S(3')-O(3')	114.0(4)
N(2)-C(7)-C(8)	110.03(19)	C(35)-C(34)-C(33)	120.3(2)	O(4')-S(3')-C(43')	103.5(2)
C(9)-C(7)-C(8)	110.73(19)	C(34)-C(35)-C(36)	120.6(2)	O(2')-S(3')-C(43')	102.1(3)
C(1)-S(1)-C(10)	114.6(5)	C(31)-C(36)-C(35)	118.6(2)	O(3')-S(3')-C(43')	103.2(3)
C(1)-S(1)-C(16)	111.93(9)	C(22)-S(2)-C(37')	109.9(9)	C(45)-C(44)-C(46)#1	119.9(3)
C(10)-S(1)-C(16)	101.5(7)	C(22)-S(2)-C(31)	108.36(9)	C(46)-C(45)-C(44)	120.3(3)
C(1)-S(1)-C(10')	109.4(5)	C(37')-S(2)-C(31)	99.7(18)	C(45)-C(46)-C(44)#1	119.8(3)
C(16)-S(1)-C(10')	106.3(8)	C(22)-S(2)-C(37)	106.6(4)		

II. Annexes Chapitre III

Ylure 4

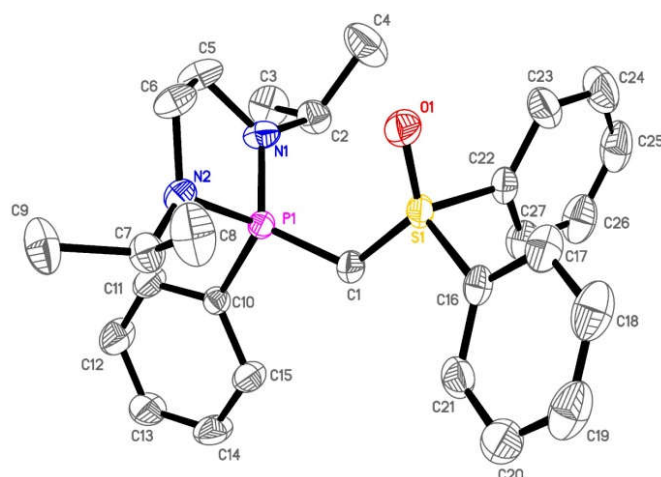


Empirical formula	C ₂₈ H ₃₄ F ₃ N ₂ O ₄ P S ₂
Formula weight	614.66
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P ₂ ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.5747(5) Å α = 90°. b = 15.9021(7) Å β = 97.1534(15)°. c = 14.9803(6) Å γ = 90°.
Volume	2972.2(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.374 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.288 mm ⁻¹
F(000)	1288
Crystal size	0.700 x 0.600 x 0.500 mm ³
Theta range for data collection	3.026 to 30.579°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	99802
Independent reflections	9100 [R(int) = 0.0308]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7094
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9100 / 0 / 365
Goodness-of-fit on F ²	1.182
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1072
R indices (all data)	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1180
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.395 and -0.785 e.Å ⁻³

Tableau 8 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(2)	1.6405(14)	C(4)-C(6)	1.527(3)	C(20)-C(21)	1.394(2)
P(1)-N(1)	1.6493(15)	C(7)-C(9)	1.524(3)	C(22)-C(27)	1.387(2)
P(1)-C(1)	1.7190(15)	C(7)-C(8)	1.529(2)	C(22)-C(23)	1.391(2)
P(1)-C(10)	1.7888(16)	C(10)-C(11)	1.400(2)	C(23)-C(24)	1.390(3)
S(1)-O(1)	1.4531(12)	C(10)-C(15)	1.402(2)	C(24)-C(25)	1.380(3)
S(1)-C(1)	1.6539(15)	C(11)-C(12)	1.391(2)	C(25)-C(26)	1.385(3)
S(1)-C(16)	1.7764(15)	C(12)-C(13)	1.387(3)	C(26)-C(27)	1.391(2)
S(1)-C(22)	1.7771(16)	C(13)-C(14)	1.388(3)	C(28)-F(2)	1.327(3)
N(1)-C(4)	1.480(2)	C(14)-C(15)	1.388(2)	C(28)-F(1)	1.331(2)
N(1)-C(2)	1.484(2)	C(16)-C(17)	1.390(2)	C(28)-F(3)	1.335(3)
N(2)-C(3)	1.474(2)	C(16)-C(21)	1.392(2)	C(28)-S(2)	1.816(2)
N(2)-C(7)	1.474(2)	C(17)-C(18)	1.394(3)	S(2)-O(3)	1.4285(19)
C(2)-C(3)	1.518(3)	C(18)-C(19)	1.379(3)	S(2)-O(2)	1.4303(16)
C(4)-C(5)	1.524(3)	C(19)-C(20)	1.386(3)	S(2)-O(4)	1.437(2)
N(2)-P(1)-N(1)	95.85(7)	N(1)-C(4)-C(5)	110.32(17)	C(16)-C(21)-C(20)	118.01(16)
N(2)-P(1)-C(1)	119.39(8)	N(1)-C(4)-C(6)	113.47(16)	C(27)-C(22)-C(23)	121.87(16)
N(1)-P(1)-C(1)	112.71(7)	C(5)-C(4)-C(6)	110.74(17)	C(27)-C(22)-S(1)	119.24(12)
N(2)-P(1)-C(10)	107.99(7)	N(2)-C(7)-C(9)	111.74(16)	C(23)-C(22)-S(1)	118.88(13)
N(1)-P(1)-C(10)	115.95(7)	N(2)-C(7)-C(8)	110.28(15)	C(24)-C(23)-C(22)	118.16(18)
C(1)-P(1)-C(10)	105.29(7)	C(9)-C(7)-C(8)	111.55(16)	C(25)-C(24)-C(23)	120.69(18)
O(1)-S(1)-C(1)	119.03(8)	C(11)-C(10)-C(15)	119.63(14)	C(24)-C(25)-C(26)	120.48(18)
O(1)-S(1)-C(16)	110.18(8)	C(11)-C(10)-P(1)	121.64(12)	C(25)-C(26)-C(27)	119.95(18)
C(1)-S(1)-C(16)	105.70(7)	C(15)-C(10)-P(1)	118.45(12)	C(22)-C(27)-C(26)	118.83(16)
O(1)-S(1)-C(22)	106.49(8)	C(12)-C(11)-C(10)	119.72(15)	F(2)-C(28)-F(1)	107.1(2)
C(1)-S(1)-C(22)	110.67(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120.39(17)	F(2)-C(28)-F(3)	107.9(2)
C(16)-S(1)-C(22)	103.78(7)	C(12)-C(13)-C(14)	120.12(16)	F(1)-C(28)-F(3)	106.18(18)
C(4)-N(1)-C(2)	118.79(14)	C(15)-C(14)-C(13)	120.19(16)	F(2)-C(28)-S(2)	112.05(16)
C(4)-N(1)-P(1)	122.09(12)	C(14)-C(15)-C(10)	119.94(16)	F(1)-C(28)-S(2)	111.96(15)
C(2)-N(1)-P(1)	110.78(12)	C(17)-C(16)-C(21)	122.23(15)	F(3)-C(28)-S(2)	111.39(18)
C(3)-N(2)-C(7)	121.38(14)	C(17)-C(16)-S(1)	114.99(13)	O(3)-S(2)-O(2)	114.42(15)
C(3)-N(2)-P(1)	111.27(12)	C(21)-C(16)-S(1)	122.73(12)	O(3)-S(2)-O(4)	117.16(15)
C(7)-N(2)-P(1)	121.21(11)	C(16)-C(17)-C(18)	118.54(18)	O(2)-S(2)-O(4)	114.14(12)
S(1)-C(1)-P(1)	120.98(9)	C(19)-C(18)-C(17)	119.97(18)	O(3)-S(2)-C(28)	102.23(12)
N(1)-C(2)-C(3)	105.49(14)	C(18)-C(19)-C(20)	120.96(17)	O(2)-S(2)-C(28)	103.27(11)
N(2)-C(3)-C(2)	104.45(14)	C(19)-C(20)-C(21)	120.26(17)	O(4)-S(2)-C(28)	102.89(12)

Bis-ylure 9

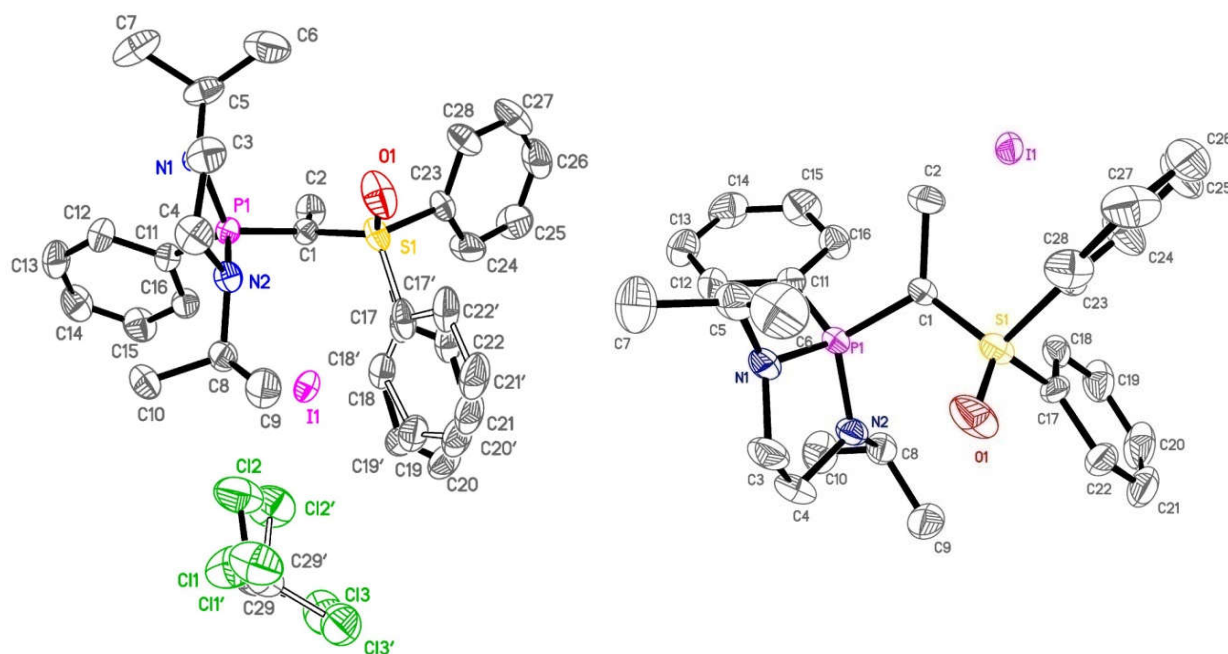


Empirical formula	C ₂₇ H ₃₃ N ₂ O P S
Formula weight	464.58
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 17.3421(4) Å α = 90°. b = 9.1212(2) Å β = 117.8970(10)°. c = 17.8104(4) Å γ = 90°.
Volume	2489.87(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.239 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.216 mm ⁻¹
F(000)	992
Crystal size	0.220 x 0.200 x 0.150 mm ³
Theta range for data collection	5.101 to 28.282°
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	37364
Independent reflections	6100 [R(int) = 0.0338]
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6661
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6100 / 0 / 293
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0901
R indices (all data)	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0958
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.420 and -0.350 e.Å ⁻³

Tableau 9 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-C(1)	1.6563(13)	C(2)-C(3)	1.522(2)	C(16)-C(17)	1.392(2)
P(1)-N(1)	1.6603(11)	C(2)-C(4)	1.524(2)	C(17)-C(18)	1.387(2)
P(1)-N(2)	1.6720(11)	C(5)-C(6)	1.508(2)	C(18)-C(19)	1.379(3)
P(1)-C(10)	1.8083(13)	C(7)-C(8)	1.522(2)	C(19)-C(20)	1.382(3)
N(1)-C(5)	1.4605(17)	C(7)-C(9)	1.525(2)	C(20)-C(21)	1.393(2)
N(1)-C(2)	1.4622(18)	C(10)-C(11)	1.3897(18)	C(22)-C(23)	1.380(2)
N(2)-C(6)	1.4563(17)	C(10)-C(15)	1.3918(17)	C(22)-C(27)	1.388(2)
N(2)-C(7)	1.4623(18)	C(11)-C(12)	1.383(2)	C(23)-C(24)	1.389(2)
S(1)-O(1)	1.4676(10)	C(12)-C(13)	1.381(2)	C(24)-C(25)	1.379(3)
S(1)-C(1)	1.5929(14)	C(13)-C(14)	1.378(2)	C(25)-C(26)	1.372(3)
S(1)-C(22)	1.7956(14)	C(14)-C(15)	1.389(2)	C(26)-C(27)	1.388(2)
S(1)-C(16)	1.7995(14)	C(16)-C(21)	1.381(2)		
C(1)-P(1)-N(1)	120.65(7)	C(22)-S(1)-C(16)	100.95(6)	C(14)-C(15)-C(10)	120.50(13)
C(1)-P(1)-N(2)	122.10(7)	S(1)-C(1)-P(1)	120.74(8)	C(21)-C(16)-C(17)	121.32(13)
N(1)-P(1)-N(2)	92.17(6)	N(1)-C(2)-C(3)	111.91(13)	C(21)-C(16)-S(1)	119.88(11)
C(1)-P(1)-C(10)	105.76(6)	N(1)-C(2)-C(4)	111.63(13)	C(17)-C(16)-S(1)	118.75(11)
N(1)-P(1)-C(10)	111.01(6)	C(3)-C(2)-C(4)	110.17(14)	C(18)-C(17)-C(16)	118.81(16)
N(2)-P(1)-C(10)	103.82(6)	N(1)-C(5)-C(6)	105.05(11)	C(19)-C(18)-C(17)	120.40(16)
C(5)-N(1)-C(2)	121.61(11)	N(2)-C(6)-C(5)	104.28(11)	C(18)-C(19)-C(20)	120.37(15)
C(5)-N(1)-P(1)	113.96(9)	N(2)-C(7)-C(8)	113.01(13)	C(19)-C(20)-C(21)	120.11(17)
C(2)-N(1)-P(1)	124.43(9)	N(2)-C(7)-C(9)	110.26(13)	C(16)-C(21)-C(20)	118.98(15)
C(6)-N(2)-C(7)	120.39(11)	C(8)-C(7)-C(9)	111.14(13)	C(23)-C(22)-C(27)	120.84(14)
C(6)-N(2)-P(1)	111.12(9)	C(11)-C(10)-C(15)	118.48(12)	C(23)-C(22)-S(1)	119.40(11)
C(7)-N(2)-P(1)	121.29(9)	C(11)-C(10)-P(1)	119.98(9)	C(27)-C(22)-S(1)	119.69(11)
O(1)-S(1)-C(1)	126.01(6)	C(15)-C(10)-P(1)	121.51(10)	C(22)-C(23)-C(24)	119.04(16)
O(1)-S(1)-C(22)	104.86(7)	C(12)-C(11)-C(10)	120.68(13)	C(25)-C(24)-C(23)	120.38(18)
C(1)-S(1)-C(22)	109.58(7)	C(13)-C(12)-C(11)	120.48(14)	C(26)-C(25)-C(24)	120.25(16)
O(1)-S(1)-C(16)	105.27(6)	C(14)-C(13)-C(12)	119.43(14)	C(25)-C(26)-C(27)	120.27(16)
C(1)-S(1)-C(16)	107.38(7)	C(13)-C(14)-C(15)	120.40(13)	C(22)-C(27)-C(26)	119.20(16)

Ylure 14



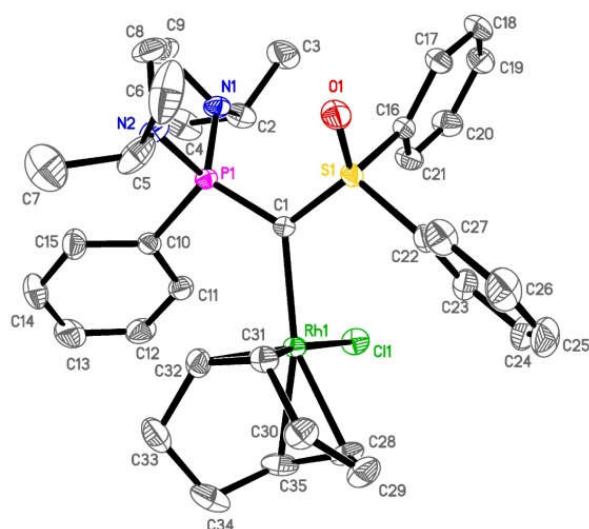
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₇ Cl ₃ I N ₂ O P S
Formula weight	725.88
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.9185(5) Å α = 90°. b = 17.7246(7) Å β = 102.8017(15)°. c = 17.5099(7) Å γ = 90°.
Volume	3304.4(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.459 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.348 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.600 x 0.400 x 0.300 mm ³
Theta range for data collection	5.155 to 28.280°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	56551
Independent reflections	8162 [R(int) = 0.0259]
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.5493
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8162 / 328 / 440
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0628
R indices (all data)	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0658
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.659 and -0.616 e.Å ⁻³

Tableau 10 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(2)	1.6471(14)	C(11)-C(12)	1.394(2)	C(19')-C(20')	1.367(15)
P(1)-N(1)	1.6552(14)	C(12)-C(13)	1.390(3)	C(20')-C(21')	1.400(16)
P(1)-C(1)	1.7247(15)	C(13)-C(14)	1.378(3)	C(21')-C(22')	1.368(13)
P(1)-C(11)	1.7959(17)	C(14)-C(15)	1.385(3)	C(23)-C(28)	1.376(3)
O(1)-S(1)	1.4476(13)	C(15)-C(16)	1.388(3)	C(23)-C(24)	1.382(3)
N(1)-C(3)	1.469(2)	S(1)-C(17')	1.767(7)	C(24)-C(25)	1.390(3)
N(1)-C(5)	1.477(2)	S(1)-C(23)	1.7807(17)	C(25)-C(26)	1.377(3)
N(2)-C(4)	1.477(2)	S(1)-C(17)	1.794(3)	C(26)-C(27)	1.367(4)
N(2)-C(8)	1.483(2)	C(17)-C(18)	1.374(5)	C(27)-C(28)	1.395(3)
C(1)-C(2)	1.521(2)	C(17)-C(22)	1.422(4)	C(29)-Cl(1)	1.675(10)
C(1)-S(1)	1.6717(16)	C(18)-C(19)	1.405(4)	C(29)-Cl(3)	1.678(9)
C(3)-C(4)	1.509(3)	C(19)-C(20)	1.392(5)	C(29)-Cl(2)	1.751(10)
C(5)-C(6)	1.517(4)	C(20)-C(21)	1.394(7)	C(29')-Cl(1')	1.766(10)
C(5)-C(7)	1.524(3)	C(21)-C(22)	1.380(5)	C(29')-Cl(3')	1.786(9)
C(8)-C(9)	1.524(3)	C(17')-C(18')	1.322(14)	C(29')-Cl(2')	1.796(10)
C(8)-C(10)	1.529(3)	C(17')-C(22')	1.399(14)		
C(11)-C(16)	1.393(2)	C(18')-C(19')	1.394(13)		
N(2)-P(1)-N(1)	95.40(7)	C(16)-C(11)-P(1)	120.58(13)	C(18')-C(17')-C(22')	136.6(10)
N(2)-P(1)-C(1)	112.72(8)	C(12)-C(11)-P(1)	119.39(13)	C(18')-C(17')-S(1)	118.3(10)
N(1)-P(1)-C(1)	119.48(8)	C(13)-C(12)-C(11)	119.87(18)	C(22')-C(17')-S(1)	105.0(9)
N(2)-P(1)-C(11)	115.15(8)	C(14)-C(13)-C(12)	119.99(19)	C(17')-C(18')-C(19')	110.8(11)
N(1)-P(1)-C(11)	107.33(8)	C(13)-C(14)-C(15)	120.60(19)	C(20')-C(19')-C(18')	119.5(12)
C(1)-P(1)-C(11)	106.79(7)	C(14)-C(15)-C(16)	119.86(19)	C(19')-C(20')-C(21')	122.9(13)
C(3)-N(1)-C(5)	119.67(15)	C(15)-C(16)-C(11)	119.95(18)	C(22')-C(21')-C(20')	121.7(11)
C(3)-N(1)-P(1)	110.27(12)	O(1)-S(1)-C(1)	117.79(9)	C(21')-C(22')-C(17')	108.0(10)
C(5)-N(1)-P(1)	121.30(11)	O(1)-S(1)-C(17')	101.3(8)	C(28)-C(23)-C(24)	122.06(17)
C(4)-N(2)-C(8)	118.08(14)	C(1)-S(1)-C(17')	116.0(7)	C(28)-C(23)-S(1)	116.03(14)
C(4)-N(2)-P(1)	110.90(12)	O(1)-S(1)-C(23)	110.08(9)	C(24)-C(23)-S(1)	121.92(14)
C(8)-N(2)-P(1)	123.55(12)	C(1)-S(1)-C(23)	106.42(8)	C(23)-C(24)-C(25)	118.5(2)
C(2)-C(1)-S(1)	119.70(12)	C(17')-S(1)-C(23)	104.5(13)	C(26)-C(25)-C(24)	120.1(2)
C(2)-C(1)-P(1)	121.84(12)	O(1)-S(1)-C(17)	108.8(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.48(19)
S(1)-C(1)-P(1)	116.13(9)	C(1)-S(1)-C(17)	110.4(2)	C(26)-C(27)-C(28)	120.7(2)
N(1)-C(3)-C(4)	104.30(15)	C(23)-S(1)-C(17)	102.2(4)	C(23)-C(28)-C(27)	118.2(2)
N(2)-C(4)-C(3)	105.50(14)	C(18)-C(17)-C(22)	120.1(3)	Cl(1)-C(29)-Cl(3)	116.1(7)
N(1)-C(5)-C(6)	113.29(19)	C(18)-C(17)-S(1)	120.6(3)	Cl(1)-C(29)-Cl(2)	100.0(7)
N(1)-C(5)-C(7)	110.09(19)	C(22)-C(17)-S(1)	119.3(3)	Cl(3)-C(29)-Cl(2)	115.7(6)
C(6)-C(5)-C(7)	111.4(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(3)	Cl(1')-C(29')-Cl(3')	103.6(6)

N(2)-C(8)-C(9)	109.26(16)	C(20)-C(19)-C(18)	119.4(4)	Cl(1')-C(29')-Cl(2')	116.7(7)
N(2)-C(8)-C(10)	112.21(15)	C(19)-C(20)-C(21)	121.3(3)	Cl(3')-C(29')-Cl(2')	107.0(6)
C(9)-C(8)-C(10)	111.16(16)	C(22)-C(21)-C(20)	119.1(3)		
C(16)-C(11)-C(12)	119.72(17)	C(21)-C(22)-C(17)	120.2(4)		

Complexe de Rhodium 20



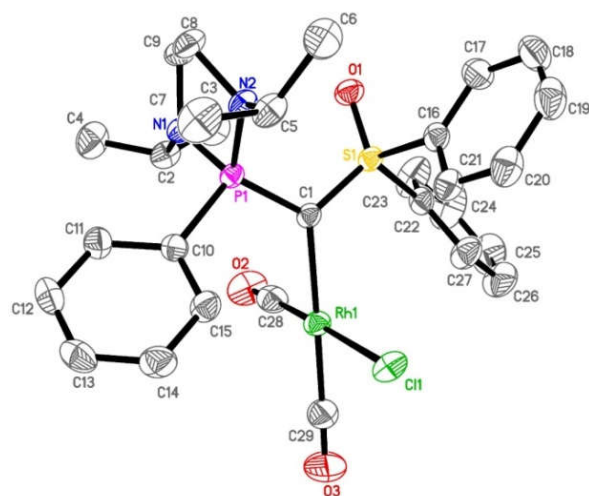
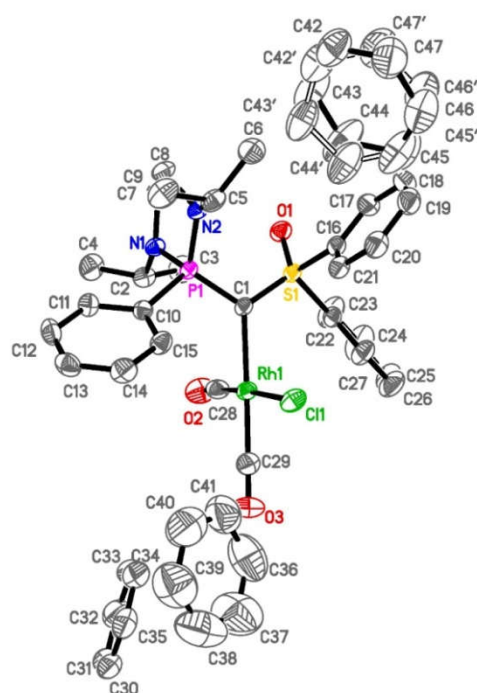
Empirical formula	C ₃₅ H ₄₅ Cl N ₂ O P Rh S
Formula weight	711.12
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.0827(4) Å α = 96.1216(12)°. b = 10.1432(3) Å β = 99.2896(13)°. c = 18.2811(7) Å γ = 114.9364(11)°.
Volume	1640.90(10) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.439 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.745 mm ⁻¹
F(000)	740
Crystal size	0.400 x 0.300 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	3.377 to 28.323°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	66791
Independent reflections	8159 [R(int) = 0.0232]
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6772
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8159 / 0 / 383
Goodness-of-fit on F ²	1.113
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0526
R indices (all data)	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0546
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.397 and -0.581 e.Å ⁻³

Tableau 11 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(2)	1.6656(13)	C(8)-C(9)	1.512(3)	C(25)-C(26)	1.385(3)
P(1)-N(1)	1.6803(12)	C(10)-C(15)	1.392(2)	C(26)-C(27)	1.392(3)
P(1)-C(1)	1.7070(14)	C(10)-C(11)	1.399(2)	Rh(1)-C(32)	2.0911(15)
P(1)-C(10)	1.8144(14)	C(11)-C(12)	1.393(2)	Rh(1)-C(31)	2.1109(14)
N(1)-C(9)	1.467(2)	C(13)-C(14)	1.381(3)	Rh(1)-C(28)	2.1338(15)
N(1)-C(2)	1.472(2)	C(13)-C(12)	1.386(3)	Rh(1)-C(35)	2.1611(15)
N(2)-C(8)	1.464(2)	C(14)-C(15)	1.396(2)	Rh(1)-Cl(1)	2.4503(4)
N(2)-C(5)	1.480(2)	C(16)-C(21)	1.386(2)	C(28)-C(35)	1.388(2)
S(1)-O(1)	1.4650(11)	C(16)-C(17)	1.390(2)	C(28)-C(29)	1.515(2)
S(1)-C(1)	1.6400(14)	C(17)-C(18)	1.391(2)	C(29)-C(30)	1.534(2)
S(1)-C(22)	1.7928(15)	C(18)-C(19)	1.382(3)	C(30)-C(31)	1.522(2)
S(1)-C(16)	1.7996(15)	C(19)-C(20)	1.387(2)	C(31)-C(32)	1.411(2)
C(1)-Rh(1)	2.1757(13)	C(20)-C(21)	1.394(2)	C(32)-C(33)	1.514(2)
C(2)-C(4)	1.529(2)	C(22)-C(23)	1.390(2)	C(33)-C(34)	1.530(3)
C(2)-C(3)	1.529(2)	C(22)-C(27)	1.390(2)	C(34)-C(35)	1.514(3)
C(5)-C(7)	1.514(3)	C(23)-C(24)	1.392(2)		
C(5)-C(6)	1.525(3)	C(24)-C(25)	1.383(3)		
N(2)-P(1)-N(1)	93.40(6)	C(15)-C(10)-C(11)	119.21(14)	C(31)-Rh(1)-C(35)	90.46(6)
N(2)-P(1)-C(1)	121.32(7)	C(15)-C(10)-P(1)	121.67(12)	C(28)-Rh(1)-C(35)	37.70(7)
N(1)-P(1)-C(1)	117.45(7)	C(11)-C(10)-P(1)	118.97(11)	C(32)-Rh(1)-C(1)	91.92(6)
N(2)-P(1)-C(10)	108.88(7)	C(12)-C(11)-C(10)	120.23(15)	C(31)-Rh(1)-C(1)	91.63(5)
N(1)-P(1)-C(10)	109.53(6)	C(14)-C(13)-C(12)	120.13(16)	C(28)-Rh(1)-C(1)	155.46(6)
C(1)-P(1)-C(10)	105.65(7)	C(13)-C(12)-C(11)	119.98(17)	C(35)-Rh(1)-C(1)	166.77(6)
C(9)-N(1)-C(2)	117.93(12)	C(13)-C(14)-C(15)	120.26(17)	C(32)-Rh(1)-Cl(1)	154.35(5)
C(9)-N(1)-P(1)	110.41(10)	C(10)-C(15)-C(14)	120.11(16)	C(31)-Rh(1)-Cl(1)	165.49(4)
C(2)-N(1)-P(1)	122.28(10)	C(21)-C(16)-C(17)	121.59(14)	C(28)-Rh(1)-Cl(1)	88.88(4)
C(8)-N(2)-C(5)	117.95(13)	C(21)-C(16)-S(1)	120.64(11)	C(35)-Rh(1)-Cl(1)	88.82(5)
C(8)-N(2)-P(1)	112.77(11)	C(17)-C(16)-S(1)	117.75(12)	C(1)-Rh(1)-Cl(1)	92.37(4)
C(5)-N(2)-P(1)	125.34(10)	C(16)-C(17)-C(18)	119.11(15)	C(35)-C(28)-C(29)	125.04(15)
O(1)-S(1)-C(1)	120.53(7)	C(19)-C(18)-C(17)	119.96(15)	C(35)-C(28)-Rh(1)	72.22(9)
O(1)-S(1)-C(22)	107.10(7)	C(18)-C(19)-C(20)	120.43(15)	C(29)-C(28)-Rh(1)	111.11(10)
C(1)-S(1)-C(22)	108.17(7)	C(19)-C(20)-C(21)	120.44(16)	C(28)-C(29)-C(30)	112.84(13)
O(1)-S(1)-C(16)	104.53(7)	C(16)-C(21)-C(20)	118.45(15)	C(31)-C(30)-C(29)	112.52(13)
C(1)-S(1)-C(16)	113.95(7)	C(23)-C(22)-C(27)	121.32(15)	C(32)-C(31)-C(30)	123.51(14)
C(22)-S(1)-C(16)	100.60(7)	C(23)-C(22)-S(1)	121.97(12)	C(32)-C(31)-Rh(1)	69.63(8)
S(1)-C(1)-P(1)	114.36(8)	C(27)-C(22)-S(1)	116.68(12)	C(30)-C(31)-Rh(1)	114.19(10)
S(1)-C(1)-Rh(1)	118.60(7)	C(22)-C(23)-C(24)	118.92(16)	C(31)-C(32)-C(33)	126.13(14)

P(1)-C(1)-Rh(1)	125.80(7)	C(25)-C(24)-C(23)	120.26(18)	C(31)-C(32)-Rh(1)	71.15(8)
N(1)-C(2)-C(4)	113.20(15)	C(24)-C(25)-C(26)	120.36(17)	C(33)-C(32)-Rh(1)	111.24(12)
N(1)-C(2)-C(3)	110.07(14)	C(25)-C(26)-C(27)	120.25(17)	C(32)-C(33)-C(34)	112.86(14)
C(4)-C(2)-C(3)	109.49(14)	C(22)-C(27)-C(26)	118.88(17)	C(35)-C(34)-C(33)	111.30(14)
N(2)-C(5)-C(6)	112.17(18)	C(32)-Rh(1)-C(31)	39.22(6)	C(28)-C(35)-C(34)	122.80(15)
C(7)-C(5)-C(6)	109.99(16)	C(32)-Rh(1)-C(28)	97.49(6)	C(28)-C(35)-Rh(1)	70.09(9)
N(2)-C(8)-C(9)	104.96(13)	C(31)-Rh(1)-C(28)	81.76(6)	C(34)-C(35)-Rh(1)	112.94(12)
N(1)-C(9)-C(8)	104.67(13)	C(32)-Rh(1)-C(35)	81.50(7)		

Complexe de Rhodium carbonyle 21



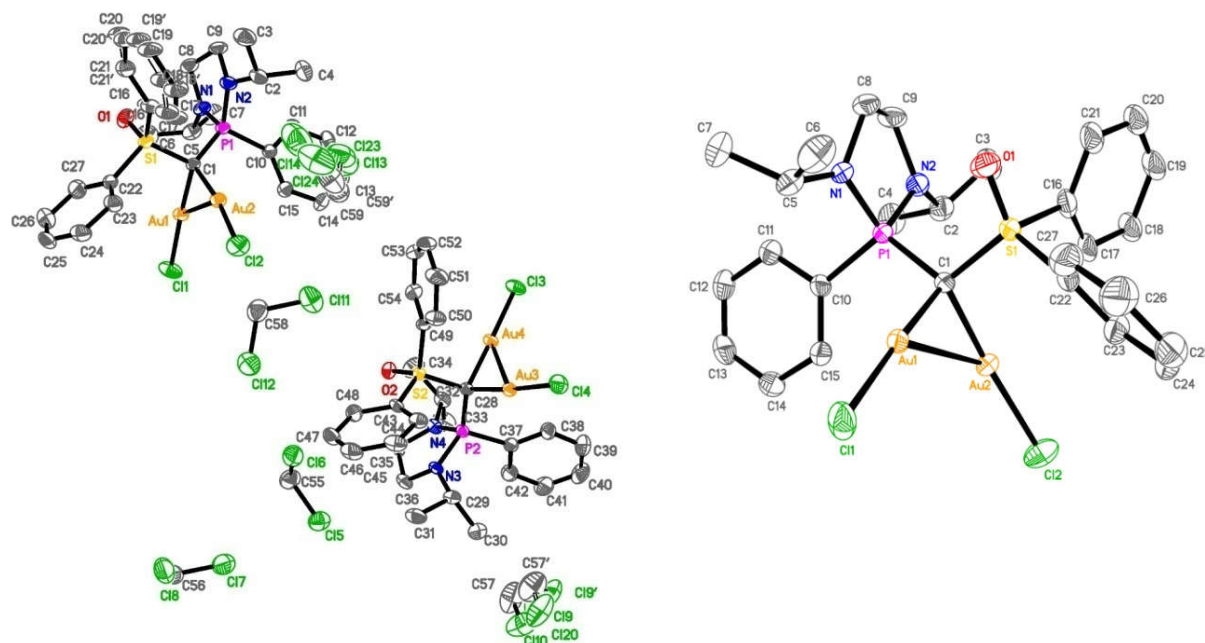
Empirical formula	C47 H51 Cl N2 O3 P Rh S
Formula weight	893.28
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 9.4294(3) \text{ Å}$ $b = 15.1009(5) \text{ Å}$ $c = 17.3347(5) \text{ Å}$ $\alpha = 110.8978(10)^\circ$ $\beta = 90.7096(12)^\circ$ $\gamma = 101.6925(11)^\circ$
Volume	$2248.41(12) \text{ Å}^3$
Z	2
Density (calculated)	1.319 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.562 mm^{-1}
F(000)	928
Crystal size	$0.300 \times 0.200 \times 0.160 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.925 to 28.321°
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-20 \leq k \leq 20$, $-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	64234
Independent reflections	11194 [R(int) = 0.0513]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6825
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	11194 / 210 / 528
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0368$, $wR2 = 0.0763$
R indices (all data)	$R1 = 0.0552$, $wR2 = 0.0845$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.502 and -0.690 e.Å^{-3}

Tableau 12 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

Rh(1)-C(28)	1.824(3)	C(8)-C(9)	1.517(3)	C(32)-C(33)	1.373(5)
Rh(1)-C(29)	1.874(3)	C(10)-C(11)	1.389(3)	C(33)-C(34)	1.370(5)
Rh(1)-C(1)	2.165(2)	C(10)-C(15)	1.391(3)	C(34)-C(35)	1.393(5)
Rh(1)-Cl(1)	2.3998(6)	C(11)-C(12)	1.389(3)	C(36)-C(37)	1.3900
O(2)-C(28)	1.131(3)	C(12)-C(13)	1.378(4)	C(36)-C(41)	1.3900
O(3)-C(29)	1.122(3)	C(13)-C(14)	1.379(4)	C(37)-C(38)	1.3900
P(1)-N(1)	1.6665(17)	C(14)-C(15)	1.390(3)	C(38)-C(39)	1.3900
P(1)-N(2)	1.6707(18)	C(16)-C(21)	1.383(3)	C(39)-C(40)	1.3900
P(1)-C(1)	1.709(2)	C(16)-C(17)	1.385(3)	C(40)-C(41)	1.3900
P(1)-C(10)	1.806(2)	C(17)-C(18)	1.394(4)	C(42)-C(43)	1.3900
N(1)-C(9)	1.461(3)	C(18)-C(19)	1.380(4)	C(42)-C(47)	1.3900
N(1)-C(2)	1.473(3)	C(19)-C(20)	1.378(4)	C(43)-C(44)	1.3900
N(2)-C(8)	1.468(3)	C(20)-C(21)	1.392(3)	C(44)-C(45)	1.3900
N(2)-C(5)	1.476(3)	C(22)-C(27)	1.374(3)	C(45)-C(46)	1.3900
S(1)-O(1)	1.4599(15)	C(22)-C(23)	1.377(3)	C(46)-C(47)	1.3900
S(1)-C(1)	1.654(2)	C(23)-C(24)	1.390(4)	C(42')-C(43')	1.3900
S(1)-C(22)	1.788(2)	C(24)-C(25)	1.359(5)	C(42')-C(47')	1.3900
S(1)-C(16)	1.794(2)	C(25)-C(26)	1.376(4)	C(43')-C(44')	1.3900
C(2)-C(3)	1.523(3)	C(26)-C(27)	1.390(4)	C(44')-C(45')	1.3900
C(2)-C(4)	1.528(3)	C(30)-C(31)	1.367(4)	C(45')-C(46')	1.3900
C(5)-C(6)	1.527(4)	C(30)-C(35)	1.374(4)	C(46')-C(47')	1.3900
C(5)-C(7)	1.532(3)	C(31)-C(32)	1.378(4)		
C(28)-Rh(1)-C(29)	90.60(11)	C(3)-C(2)-C(4)	111.2(2)	C(22)-C(27)-C(26)	118.8(3)
C(28)-Rh(1)-C(1)	89.95(9)	N(2)-C(5)-C(6)	109.9(2)	O(2)-C(28)-Rh(1)	176.5(2)
C(29)-Rh(1)-C(1)	178.66(10)	N(2)-C(5)-C(7)	113.0(2)	O(3)-C(29)-Rh(1)	179.1(3)
C(28)-Rh(1)-Cl(1)	174.52(8)	C(6)-C(5)-C(7)	111.1(2)	C(31)-C(30)-C(35)	120.2(3)
C(29)-Rh(1)-Cl(1)	85.06(8)	N(2)-C(8)-C(9)	104.58(17)	C(30)-C(31)-C(32)	120.1(3)
C(1)-Rh(1)-Cl(1)	94.46(6)	N(1)-C(9)-C(8)	104.24(17)	C(33)-C(32)-C(31)	120.0(3)
N(1)-P(1)-N(2)	93.41(9)	C(11)-C(10)-C(15)	119.2(2)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(3)
N(1)-P(1)-C(1)	122.36(10)	C(11)-C(10)-P(1)	120.28(17)	C(33)-C(34)-C(35)	119.5(3)
N(2)-P(1)-C(1)	115.58(10)	C(15)-C(10)-P(1)	120.07(17)	C(30)-C(35)-C(34)	119.8(3)
N(1)-P(1)-C(10)	106.04(10)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(2)	C(37)-C(36)-C(41)	120.0
N(2)-P(1)-C(10)	111.82(9)	C(13)-C(12)-C(11)	120.1(2)	C(38)-C(37)-C(36)	120.0
C(1)-P(1)-C(10)	106.95(10)	C(12)-C(13)-C(14)	120.3(2)	C(37)-C(38)-C(39)	120.0
C(9)-N(1)-C(2)	119.59(17)	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(2)	C(40)-C(39)-C(38)	120.0
C(9)-N(1)-P(1)	112.33(14)	C(14)-C(15)-C(10)	120.3(2)	C(41)-C(40)-C(39)	120.0
C(2)-N(1)-P(1)	123.07(14)	C(21)-C(16)-C(17)	121.6(2)	C(40)-C(41)-C(36)	120.0

C(8)-N(2)-C(5)	117.71(17)	C(21)-C(16)-S(1)	120.10(18)	C(43)-C(42)-C(47)	120.0
C(8)-N(2)-P(1)	111.47(14)	C(17)-C(16)-S(1)	118.28(18)	C(42)-C(43)-C(44)	120.0
C(5)-N(2)-P(1)	122.70(15)	C(16)-C(17)-C(18)	118.3(2)	C(43)-C(44)-C(45)	120.0
O(1)-S(1)-C(1)	119.24(10)	C(19)-C(18)-C(17)	120.6(3)	C(46)-C(45)-C(44)	120.0
O(1)-S(1)-C(22)	107.77(10)	C(20)-C(19)-C(18)	120.5(2)	C(45)-C(46)-C(47)	120.0
C(1)-S(1)-C(22)	107.95(10)	C(19)-C(20)-C(21)	119.9(3)	C(46)-C(47)-C(42)	120.0
O(1)-S(1)-C(16)	105.58(10)	C(16)-C(21)-C(20)	119.2(2)	C(43')-C(42')-C(47')	120.0
C(1)-S(1)-C(16)	112.74(10)	C(27)-C(22)-C(23)	121.5(2)	C(42')-C(43')-C(44')	120.0
C(22)-S(1)-C(16)	102.16(10)	C(27)-C(22)-S(1)	122.58(18)	C(45')-C(44')-C(43')	120.0
S(1)-C(1)-P(1)	113.63(12)	C(23)-C(22)-S(1)	115.88(18)	C(44')-C(45')-C(46')	120.0
S(1)-C(1)-Rh(1)	119.82(11)	C(22)-C(23)-C(24)	118.7(3)	C(45')-C(46')-C(47')	120.0
P(1)-C(1)-Rh(1)	125.02(11)	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(3)	C(46')-C(47')-C(42')	120.0
N(1)-C(2)-C(3)	113.2(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.7(3)		
N(1)-C(2)-C(4)	110.7(2)	C(25)-C(26)-C(27)	119.9(3)		

Complexe d'or dinucléaire 30



Empirical formula	C _{29.50} H ₃₈ Au ₂ Cl ₇ N ₂ O P S	
Formula weight	1141.73	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 11.5621(3) \text{ Å}$ $\alpha = 97.1037(12)^\circ$ $b = 18.2423(6) \text{ Å}$ $\beta = 101.6153(10)^\circ$ $c = 18.9624(6) \text{ Å}$ $\gamma = 101.5169(11)^\circ$	
Volume	3782.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.005 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.367 mm ⁻¹	
F(000)	2180	
Crystal size	0.160 x 0.130 x 0.120 mm ³	
Theta range for data collection	5.133 to 28.282°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	105117	
Independent reflections	18672 [R(int) = 0.0419]	
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7459 and 0.5620	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	18672 / 372 / 879	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0515	
R indices (all data)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0569	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.436 and -1.032 e.Å ⁻³	

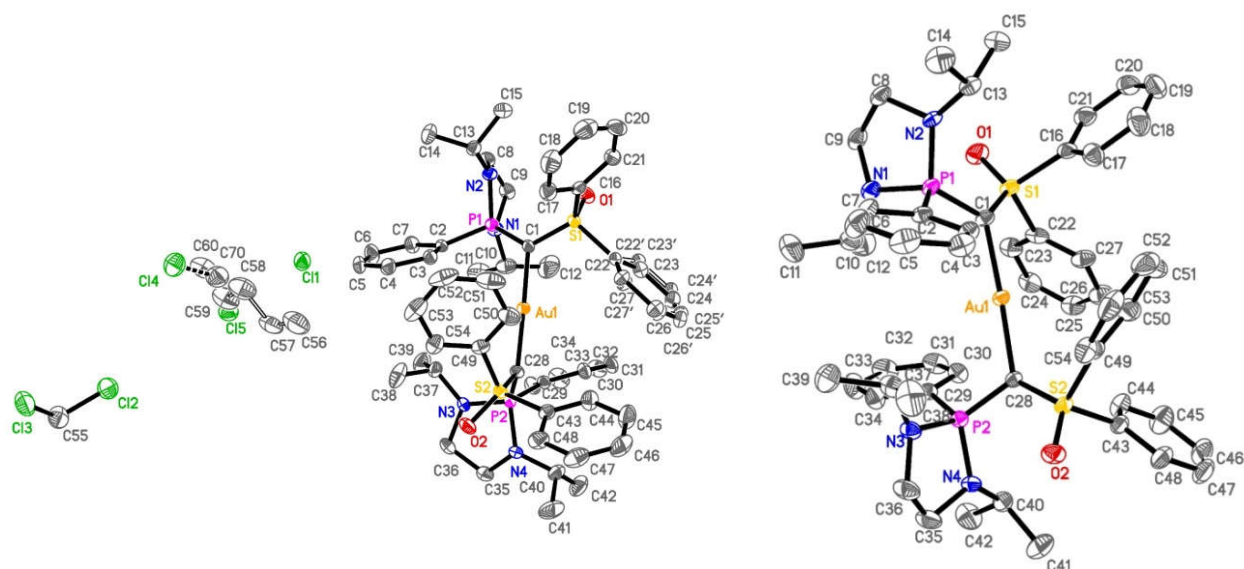
Tableau 13 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

Au(1)-C(1)	2.071(4)	C(20)-C(21)	1.3900	C(35)-C(36)	1.516(6)
Au(1)-Cl(1)	2.2873(11)	C(16')-C(17')	1.3900	C(37)-C(38)	1.387(6)
Au(1)-Au(2)	3.0176(2)	C(16')-C(21')	1.3900	C(37)-C(42)	1.412(6)
Au(2)-C(1)	2.056(4)	C(17')-C(18')	1.3900	C(38)-C(39)	1.394(6)
Au(2)-Cl(2)	2.2892(11)	C(18')-C(19')	1.3900	C(39)-C(40)	1.390(8)
P(1)-N(1)	1.631(3)	C(19')-C(20')	1.3900	C(40)-C(41)	1.386(8)
P(1)-N(2)	1.655(4)	C(20')-C(21')	1.3900	C(41)-C(42)	1.381(7)
P(1)-C(1)	1.781(4)	C(22)-C(27)	1.385(7)	C(43)-C(44)	1.390(6)
P(1)-C(10)	1.805(4)	C(22)-C(23)	1.387(6)	C(43)-C(48)	1.394(6)
N(1)-C(8)	1.470(5)	C(23)-C(24)	1.388(6)	C(44)-C(45)	1.393(6)
N(1)-C(5)	1.475(6)	C(24)-C(25)	1.384(7)	C(45)-C(46)	1.384(7)
N(2)-C(9)	1.482(5)	C(25)-C(26)	1.374(8)	C(46)-C(47)	1.380(7)
N(2)-C(2)	1.485(6)	C(26)-C(27)	1.392(7)	C(47)-C(48)	1.395(6)
O(1)-S(1)	1.447(3)	Au(3)-C(28)	2.052(4)	C(49)-C(54)	1.383(6)
C(1)-S(1)	1.737(4)	Au(3)-Cl(4)	2.2806(11)	C(49)-C(50)	1.385(6)
C(2)-C(4)	1.523(6)	Au(3)-Au(4)	3.0908(2)	C(50)-C(51)	1.390(6)
C(2)-C(3)	1.527(6)	Au(4)-C(28)	2.078(4)	C(51)-C(52)	1.381(7)
C(5)-C(6)	1.519(7)	Au(4)-Cl(3)	2.2954(10)	C(52)-C(53)	1.372(8)
C(5)-C(7)	1.523(6)	P(2)-N(4)	1.632(3)	C(53)-C(54)	1.392(6)
C(8)-C(9)	1.519(7)	P(2)-N(3)	1.656(3)	Cl(6)-C(55)	1.766(6)
C(10)-C(15)	1.393(6)	P(2)-C(28)	1.781(4)	Cl(5)-C(55)	1.752(6)
C(10)-C(11)	1.403(5)	P(2)-C(37)	1.810(4)	Cl(7)-C(56)	1.777(6)
C(11)-C(12)	1.381(6)	N(3)-C(36)	1.473(5)	Cl(8)-C(56)	1.749(7)
C(12)-C(13)	1.375(7)	N(3)-C(29)	1.478(5)	Cl(9)-C(57)	1.647(11)
C(13)-C(14)	1.381(6)	N(4)-C(35)	1.470(5)	Cl(10)-C(57)	1.644(12)
C(14)-C(15)	1.385(6)	N(4)-C(32)	1.479(5)	Cl(9')-C(57')	1.612(17)
S(1)-C(16')	1.761(9)	S(2)-O(2)	1.453(3)	Cl(20)-C(57')	1.587(18)
S(1)-C(22)	1.786(4)	S(2)-C(28)	1.736(4)	Cl(11)-C(58)	1.764(6)
S(1)-C(16)	1.819(7)	S(2)-C(49)	1.783(4)	Cl(12)-C(58)	1.749(6)
C(16)-C(17)	1.3900	S(2)-C(43)	1.791(4)	Cl(13)-C(59)	1.759(13)
C(16)-C(21)	1.3900	C(29)-C(30)	1.524(6)	Cl(14)-C(59)	1.766(14)
C(17)-C(18)	1.3900	C(29)-C(31)	1.536(6)	Cl(23)-C(59')	1.761(11)
C(18)-C(19)	1.3900	C(32)-C(34)	1.506(7)	Cl(24)-C(59')	1.743(12)
C(19)-C(20)	1.3900	C(32)-C(33)	1.515(6)		
C(1)-Au(1)-Cl(1)	176.22(11)	C(1)-S(1)-C(16)	112.7(4)	C(49)-S(2)-C(43)	103.86(18)
C(1)-Au(1)-Au(2)	42.81(11)	C(22)-S(1)-C(16)	103.3(5)	S(2)-C(28)-P(2)	111.1(2)
Cl(1)-Au(1)-Au(2)	133.52(4)	C(17)-C(16)-C(21)	120.0	S(2)-C(28)-Au(3)	109.90(19)

C(1)-Au(2)-Cl(2)	172.52(11)	C(17)-C(16)-S(1)	122.5(6)	P(2)-C(28)-Au(3)	120.4(2)
C(1)-Au(2)-Au(1)	43.20(11)	C(21)-C(16)-S(1)	117.3(6)	S(2)-C(28)-Au(4)	106.81(19)
Cl(2)-Au(2)-Au(1)	133.42(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0	P(2)-C(28)-Au(4)	110.26(18)
N(1)-P(1)-N(2)	95.66(18)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0	Au(3)-C(28)-Au(4)	96.88(15)
N(1)-P(1)-C(1)	118.09(19)	C(20)-C(19)-C(18)	120.0	N(3)-C(29)-C(30)	113.1(4)
N(2)-P(1)-C(1)	111.62(17)	C(21)-C(20)-C(19)	120.0	N(3)-C(29)-C(31)	109.7(4)
N(1)-P(1)-C(10)	105.91(18)	C(20)-C(21)-C(16)	120.0	C(30)-C(29)-C(31)	109.7(4)
N(2)-P(1)-C(10)	114.81(19)	C(17')-C(16')-C(21')	120.0	N(4)-C(32)-C(34)	112.6(4)
C(1)-P(1)-C(10)	110.18(18)	C(17')-C(16')-S(1)	125.7(8)	N(4)-C(32)-C(33)	110.3(4)
C(8)-N(1)-C(5)	122.2(4)	C(21')-C(16')-S(1)	114.0(8)	C(34)-C(32)-C(33)	111.4(4)
C(8)-N(1)-P(1)	112.5(3)	C(18')-C(17')-C(16')	120.0	N(4)-C(35)-C(36)	105.5(3)
C(5)-N(1)-P(1)	124.7(3)	C(17')-C(18')-C(19')	120.0	N(3)-C(36)-C(35)	106.4(3)
C(9)-N(2)-C(2)	119.8(3)	C(18')-C(19')-C(20')	120.0	C(38)-C(37)-C(42)	119.4(4)
C(9)-N(2)-P(1)	111.2(3)	C(21')-C(20')-C(19')	120.0	C(38)-C(37)-P(2)	126.3(3)
C(2)-N(2)-P(1)	123.0(3)	C(20')-C(21')-C(16')	120.0	C(42)-C(37)-P(2)	114.3(3)
S(1)-C(1)-P(1)	110.2(2)	C(27)-C(22)-C(23)	121.5(4)	C(37)-C(38)-C(39)	119.9(4)
S(1)-C(1)-Au(2)	109.28(19)	C(27)-C(22)-S(1)	115.0(3)	C(40)-C(39)-C(38)	120.7(5)
P(1)-C(1)-Au(2)	123.0(2)	C(23)-C(22)-S(1)	123.3(4)	C(41)-C(40)-C(39)	119.3(5)
S(1)-C(1)-Au(1)	108.9(2)	C(22)-C(23)-C(24)	118.3(5)	C(42)-C(41)-C(40)	120.9(5)
P(1)-C(1)-Au(1)	109.92(19)	C(25)-C(24)-C(23)	120.7(5)	C(41)-C(42)-C(37)	119.8(5)
Au(2)-C(1)-Au(1)	93.99(15)	C(26)-C(25)-C(24)	120.3(4)	C(44)-C(43)-C(48)	121.0(4)
N(2)-C(2)-C(4)	113.3(4)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(5)	C(44)-C(43)-S(2)	124.3(3)
N(2)-C(2)-C(3)	110.0(4)	C(22)-C(27)-C(26)	119.1(5)	C(48)-C(43)-S(2)	114.5(3)
C(4)-C(2)-C(3)	110.1(4)	C(28)-Au(3)-Cl(4)	175.41(11)	C(43)-C(44)-C(45)	118.7(4)
N(1)-C(5)-C(6)	112.6(4)	C(28)-Au(3)-Au(4)	41.88(10)	C(46)-C(45)-C(44)	120.7(4)
N(1)-C(5)-C(7)	111.2(4)	Cl(4)-Au(3)-Au(4)	134.88(3)	C(47)-C(46)-C(45)	120.4(4)
C(6)-C(5)-C(7)	111.4(4)	C(28)-Au(4)-Cl(3)	177.62(10)	C(46)-C(47)-C(48)	119.9(4)
N(1)-C(8)-C(9)	105.0(4)	C(28)-Au(4)-Au(3)	41.24(11)	C(43)-C(48)-C(47)	119.3(4)
N(2)-C(9)-C(8)	106.0(3)	Cl(3)-Au(4)-Au(3)	137.71(3)	C(54)-C(49)-C(50)	121.5(4)
C(15)-C(10)-C(11)	118.6(4)	N(4)-P(2)-N(3)	95.42(17)	C(54)-C(49)-S(2)	115.7(3)
C(15)-C(10)-P(1)	126.8(3)	N(4)-P(2)-C(28)	118.87(18)	C(50)-C(49)-S(2)	122.7(3)
C(11)-C(10)-P(1)	114.6(3)	N(3)-P(2)-C(28)	111.41(17)	C(49)-C(50)-C(51)	118.9(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.7(4)	N(4)-P(2)-C(37)	105.56(19)	C(52)-C(51)-C(50)	119.8(5)
C(13)-C(12)-C(11)	120.2(4)	N(3)-P(2)-C(37)	114.95(18)	C(53)-C(52)-C(51)	120.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	119.8(4)	C(28)-P(2)-C(37)	110.10(19)	C(52)-C(53)-C(54)	120.2(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.9(4)	C(36)-N(3)-C(29)	119.0(3)	C(49)-C(54)-C(53)	118.7(4)
C(14)-C(15)-C(10)	119.9(4)	C(36)-N(3)-P(2)	111.8(3)	Cl(5)-C(55)-Cl(6)	111.9(3)
O(1)-S(1)-C(1)	114.40(19)	C(29)-N(3)-P(2)	123.8(3)	Cl(8)-C(56)-Cl(7)	110.9(3)
O(1)-S(1)-C(16')	103.5(6)	C(35)-N(4)-C(32)	121.6(3)	Cl(10)-C(57)-Cl(9)	119.5(8)

C(1)-S(1)-C(16')	115.9(6)	C(35)-N(4)-P(2)	112.5(3)	Cl(20)-C(57')-Cl(9')	131.0(19)
O(1)-S(1)-C(22)	108.0(2)	C(32)-N(4)-P(2)	125.1(3)	Cl(12)-C(58)-Cl(11)	111.0(3)
C(1)-S(1)-C(22)	109.56(18)	O(2)-S(2)-C(28)	114.47(17)	Cl(13)-C(59)-Cl(14)	115.5(13)
C(16')-S(1)-C(22)	104.7(6)	O(2)-S(2)-C(49)	107.81(18)	Cl(24)-C(59')-Cl(23)	109.7(10)
O(1)-S(1)-C(16)	108.2(4)	C(28)-S(2)-C(43)	114.73(19)		

Complexe d'or 31



Empirical formula	C ₅₆ H ₇₂ Cl ₃ NO ₄ P ₂ S ₂
Formula weight	1284.50
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 13.4000(6) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 18.8462(7) Å $\beta = 104.8736(16)^\circ$ c = 24.0889(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	5879.6(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.451 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.821 mm ⁻¹
F(000)	2620
Crystal size	0.200 x 0.120 x 0.060 mm ³
Theta range for data collection	2.900 to 28.338°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -25 ≤ k ≤ 25, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	258304
Independent reflections	14644 [R(int) = 0.0922]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6306
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14644 / 311 / 757
Goodness-of-fit on F ²	1.046
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0444
R indices (all data)	R1 = 0.0580, wR2 = 0.0506
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.437 and -0.525 e.Å ⁻³

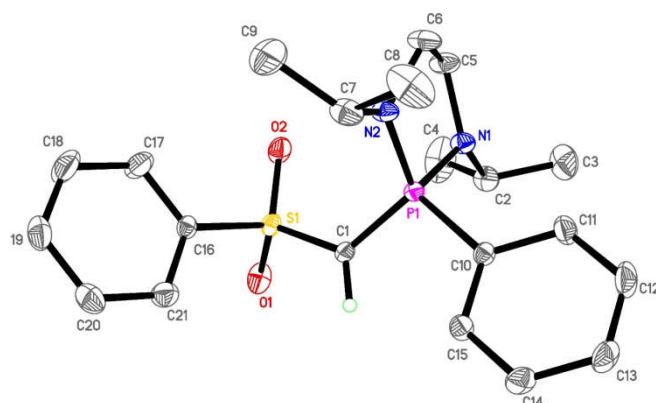
Tableau 14 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

Au(1)-C(1)	2.043(2)	C(20)-C(21)	1.384(4)	C(30)-C(31)	1.383(4)
Au(1)-C(28)	2.051(2)	S(1)-C(22')	1.777(11)	C(31)-C(32)	1.377(4)
O(1)-S(1)	1.4578(19)	S(1)-C(22)	1.797(7)	C(32)-C(33)	1.379(5)
P(1)-N(2)	1.653(2)	C(22)-C(27)	1.384(8)	C(33)-C(34)	1.385(4)
P(1)-N(1)	1.654(2)	C(22)-C(23)	1.386(8)	C(35)-C(36)	1.509(4)
P(1)-C(1)	1.706(3)	C(23)-C(24)	1.401(8)	C(37)-C(39)	1.521(4)
P(1)-C(2)	1.811(3)	C(24)-C(25)	1.362(8)	C(37)-C(38)	1.521(4)
N(1)-C(10)	1.475(4)	C(25)-C(26)	1.400(8)	C(40)-C(41)	1.516(4)
N(1)-C(9)	1.476(3)	C(26)-C(27)	1.392(7)	C(40)-C(42)	1.531(4)
N(2)-C(8)	1.468(3)	C(22')-C(27')	1.375(12)	C(43)-C(44)	1.378(4)
N(2)-C(13)	1.473(3)	C(22')-C(23')	1.382(12)	C(43)-C(48)	1.388(4)
C(1)-S(1)	1.649(3)	C(23')-C(24')	1.386(12)	C(44)-C(45)	1.392(4)
C(2)-C(3)	1.391(4)	C(24')-C(25')	1.354(12)	C(45)-C(46)	1.380(5)
C(2)-C(7)	1.394(4)	C(25')-C(26')	1.373(13)	C(46)-C(47)	1.371(5)
C(3)-C(4)	1.389(4)	C(26')-C(27')	1.407(12)	C(47)-C(48)	1.386(4)
C(4)-C(5)	1.380(4)	S(2)-O(2)	1.4556(19)	C(49)-C(54)	1.376(4)
C(5)-C(6)	1.381(4)	S(2)-C(28)	1.644(2)	C(49)-C(50)	1.378(4)
C(6)-C(7)	1.383(4)	S(2)-C(43)	1.794(3)	C(50)-C(51)	1.388(5)
C(8)-C(9)	1.514(4)	S(2)-C(49)	1.795(3)	C(51)-C(52)	1.378(5)
C(10)-C(12)	1.514(5)	P(2)-N(3)	1.655(2)	C(52)-C(53)	1.369(5)
C(10)-C(11)	1.527(5)	P(2)-N(4)	1.656(2)	C(53)-C(54)	1.388(4)
C(13)-C(15)	1.515(4)	P(2)-C(28)	1.698(3)	C(55)-Cl(3)	1.753(4)
C(13)-C(14)	1.530(4)	P(2)-C(29)	1.805(3)	C(55)-Cl(2)	1.770(4)
C(16)-C(17)	1.385(4)	N(3)-C(36)	1.464(3)	C(56)-C(57)	1.322(16)
C(16)-C(21)	1.390(4)	N(3)-C(37)	1.478(3)	C(57)-C(58)	1.628(18)
C(16)-S(1)	1.788(3)	N(4)-C(35)	1.463(4)	C(58)-C(59)	1.609(19)
C(17)-C(18)	1.390(4)	N(4)-C(40)	1.467(3)	C(59)-C(60)	1.326(17)
C(18)-C(19)	1.385(5)	C(29)-C(34)	1.391(4)	Cl(4)-C(70)	1.620(19)
C(19)-C(20)	1.376(5)	C(29)-C(30)	1.400(3)	C(70)-Cl(5)	1.648(19)
C(1)-Au(1)-C(28)	177.41(11)	N(2)-C(13)-C(14)	112.2(2)	C(25')-C(24')-C(23')	119.0(11)
N(2)-P(1)-N(1)	94.54(11)	C(15)-C(13)-C(14)	111.6(2)	C(24')-C(25')-C(26')	123.2(11)
N(2)-P(1)-C(1)	115.87(12)	C(17)-C(16)-C(21)	120.8(3)	C(25')-C(26')-C(27')	119.1(10)
N(1)-P(1)-C(1)	120.64(13)	C(17)-C(16)-S(1)	120.3(2)	C(22')-C(27')-C(26')	116.9(12)
N(2)-P(1)-C(2)	110.25(12)	C(16)-C(17)-C(18)	119.0(3)	O(2)-S(2)-C(28)	120.17(13)
N(1)-P(1)-C(2)	106.54(12)	C(19)-C(18)-C(17)	120.3(3)	O(2)-S(2)-C(43)	106.18(12)
C(1)-P(1)-C(2)	108.11(12)	C(20)-C(19)-C(18)	120.2(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.4(3)
C(10)-N(1)-C(9)	119.7(2)	C(27)-C(22)-C(23)	120.8(6)	C(32)-C(31)-C(30)	120.1(3)

C(10)-N(1)-P(1)	121.97(19)	C(27)-C(22)-S(1)	120.8(7)	C(31)-C(32)-C(33)	120.3(3)
C(9)-N(1)-P(1)	110.78(18)	C(23)-C(22)-S(1)	118.4(6)	C(32)-C(33)-C(34)	119.9(3)
C(8)-N(2)-C(13)	120.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(6)	C(33)-C(34)-C(29)	120.7(3)
C(8)-N(2)-P(1)	111.83(18)	C(25)-C(24)-C(23)	119.4(6)	N(4)-C(35)-C(36)	105.2(2)
C(13)-N(2)-P(1)	122.89(17)	C(24)-C(25)-C(26)	120.6(5)	N(3)-C(36)-C(35)	105.4(2)
S(1)-C(1)-P(1)	116.26(15)	C(27)-C(26)-C(25)	120.3(6)	N(3)-C(37)-C(39)	111.3(2)
S(1)-C(1)-Au(1)	120.86(14)	C(22)-C(27)-C(26)	118.8(7)	N(3)-C(37)-C(38)	111.6(3)
P(1)-C(1)-Au(1)	120.40(14)	C(27')-C(22')-C(23')	123.6(11)	C(39)-C(37)-C(38)	110.8(3)
C(3)-C(2)-C(7)	119.0(3)	C(27')-C(22')-S(1)	122.8(12)	N(4)-C(40)-C(41)	110.4(3)
C(3)-C(2)-P(1)	122.4(2)	C(28)-S(2)-C(43)	110.68(13)	N(4)-C(40)-C(42)	112.4(2)
C(7)-C(2)-P(1)	117.7(2)	O(2)-S(2)-C(49)	108.07(13)	C(41)-C(40)-C(42)	112.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.1(3)	C(28)-S(2)-C(49)	109.03(12)	C(44)-C(43)-C(48)	121.4(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(3)	C(43)-S(2)-C(49)	101.00(13)	C(44)-C(43)-S(2)	120.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(3)	N(3)-P(2)-N(4)	94.37(11)	C(48)-C(43)-S(2)	118.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.0(3)	N(3)-P(2)-C(28)	120.02(12)	C(43)-C(44)-C(45)	118.6(3)
C(6)-C(7)-C(2)	120.6(3)	N(4)-P(2)-C(28)	116.95(12)	C(46)-C(45)-C(44)	120.4(3)
N(2)-C(8)-C(9)	105.1(2)	N(3)-P(2)-C(29)	107.80(12)	C(47)-C(46)-C(45)	120.3(3)
N(1)-C(9)-C(8)	103.9(2)	N(4)-P(2)-C(29)	109.60(12)	C(46)-C(47)-C(48)	120.3(3)
N(1)-C(10)-C(12)	112.6(3)	C(28)-P(2)-C(29)	107.30(12)	C(47)-C(48)-C(43)	118.9(3)
N(1)-C(10)-C(11)	109.7(3)	C(36)-N(3)-C(37)	119.7(2)	C(54)-C(49)-C(50)	121.2(3)
C(12)-C(10)-C(11)	111.9(3)	C(36)-N(3)-P(2)	112.11(18)	C(54)-C(49)-S(2)	116.2(2)
C(19)-C(20)-C(21)	120.2(3)	C(37)-N(3)-P(2)	122.14(18)	C(50)-C(49)-S(2)	122.6(2)
C(20)-C(21)-C(16)	119.4(3)	C(35)-N(4)-C(40)	120.3(2)	C(49)-C(50)-C(51)	118.7(3)
O(1)-S(1)-C(1)	120.18(13)	C(35)-N(4)-P(2)	111.63(18)	C(52)-C(51)-C(50)	120.2(3)
O(1)-S(1)-C(22')	104.6(9)	C(40)-N(4)-P(2)	122.92(18)	C(53)-C(52)-C(51)	120.6(3)
C(1)-S(1)-C(22')	109.0(16)	S(2)-C(28)-P(2)	117.44(15)	C(52)-C(53)-C(54)	119.7(3)
O(1)-S(1)-C(16)	105.80(13)	S(2)-C(28)-Au(1)	122.37(14)	C(49)-C(54)-C(53)	119.5(3)
C(1)-S(1)-C(16)	111.31(13)	P(2)-C(28)-Au(1)	115.87(13)	Cl(3)-C(55)-Cl(2)	111.45(18)
C(22')-S(1)-C(16)	104.6(13)	C(34)-C(29)-C(30)	118.5(2)	C(56)-C(57)-C(58)	101.4(12)
O(1)-S(1)-C(22)	109.5(5)	C(34)-C(29)-P(2)	119.2(2)	C(59)-C(58)-C(57)	83.9(11)
C(1)-S(1)-C(22)	108.2(9)	C(30)-C(29)-P(2)	121.3(2)	C(60)-C(59)-C(58)	95.5(12)
C(16)-S(1)-C(22)	100.0(7)	C(23')-C(22')-S(1)	113.7(11)	Cl(4)-C(70)-Cl(5)	128(2)
N(2)-C(13)-C(15)	110.6(2)	C(22')-C(23')-C(24')	118.2(10)		

III. Annexes Chapitre IV

Ylure 1



Empirical formula	C ₂₁ H ₂₉ N ₂ O ₂ P S
Formula weight	404.49
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.7006(6) Å α = 90°. b = 14.4703(7) Å β = 100.906(2)°. c = 14.1358(7) Å γ = 90°.
Volume	2149.27(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.250 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.243 mm ⁻¹
F(000)	864
Crystal size	0.340 x 0.260 x 0.180 mm ³
Theta range for data collection	2.935 to 30.575°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	64143
Independent reflections	6574 [R(int) = 0.0501]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7402 and 0.6974
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6574 / 0 / 248
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1112
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1249
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.334 and -0.537 e.Å ⁻³

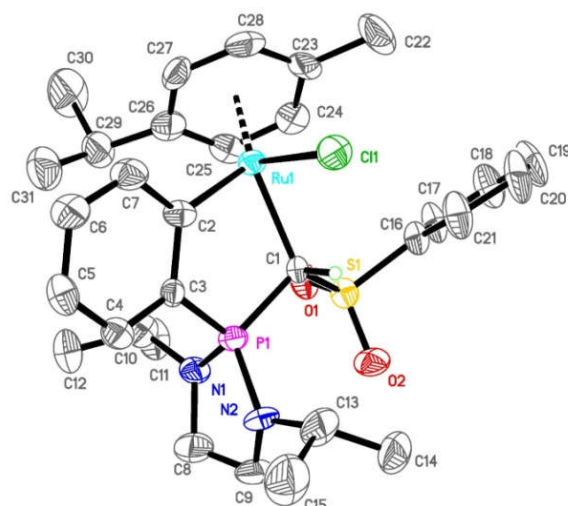
Tableau 15 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(2)	1.6487(15)	N(2)-C(7)	1.470(2)	C(13)-C(14)	1.382(3)
P(1)-N(1)	1.6541(15)	C(2)-C(4)	1.508(3)	C(14)-C(15)	1.385(2)
P(1)-C(1)	1.6867(17)	C(2)-C(3)	1.516(3)	C(16)-C(17)	1.370(3)
P(1)-C(10)	1.8049(16)	C(5)-C(6)	1.520(3)	C(16)-C(21)	1.381(3)
S(1)-O(2)	1.4462(14)	C(7)-C(8)	1.521(4)	C(17)-C(18)	1.385(3)
S(1)-O(1)	1.4503(14)	C(7)-C(9)	1.525(3)	C(18)-C(19)	1.366(3)
S(1)-C(1)	1.6854(16)	C(10)-C(15)	1.393(2)	C(19)-C(20)	1.373(3)
S(1)-C(16)	1.7849(17)	C(10)-C(11)	1.398(2)	C(20)-C(21)	1.386(3)
N(1)-C(5)	1.464(2)	C(11)-C(12)	1.390(3)		
N(1)-C(2)	1.475(2)	C(12)-C(13)	1.377(3)		
N(2)-P(1)-N(1)	94.02(7)	C(6)-N(2)-C(7)	120.27(15)	C(12)-C(11)-C(10)	120.12(18)
N(2)-P(1)-C(1)	115.89(8)	C(6)-N(2)-P(1)	112.87(12)	C(13)-C(12)-C(11)	120.69(19)
N(1)-P(1)-C(1)	121.50(8)	C(7)-N(2)-P(1)	122.65(12)	C(12)-C(13)-C(14)	119.68(18)
N(2)-P(1)-C(10)	113.91(8)	S(1)-C(1)-P(1)	124.32(10)	C(13)-C(14)-C(15)	120.15(19)
N(1)-P(1)-C(10)	107.16(8)	N(1)-C(2)-C(4)	112.72(19)	C(14)-C(15)-C(10)	120.90(17)
C(1)-P(1)-C(10)	104.42(8)	N(1)-C(2)-C(3)	110.57(18)	C(17)-C(16)-C(21)	119.89(18)
O(2)-S(1)-O(1)	117.61(9)	C(4)-C(2)-C(3)	111.4(2)	C(17)-C(16)-S(1)	119.66(15)
O(2)-S(1)-C(1)	110.93(8)	N(1)-C(5)-C(6)	104.72(15)	C(21)-C(16)-S(1)	120.34(14)
O(1)-S(1)-C(1)	108.98(8)	N(2)-C(6)-C(5)	104.69(15)	C(16)-C(17)-C(18)	120.1(2)
O(2)-S(1)-C(16)	106.15(8)	N(2)-C(7)-C(8)	111.61(19)	C(19)-C(18)-C(17)	120.4(2)
O(1)-S(1)-C(16)	104.49(8)	N(2)-C(7)-C(9)	110.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.6(2)
C(1)-S(1)-C(16)	108.09(8)	C(8)-C(7)-C(9)	112.5(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.6(2)
C(5)-N(1)-C(2)	120.58(15)	C(15)-C(10)-C(11)	118.42(16)	C(16)-C(21)-C(20)	119.39(19)
C(5)-N(1)-P(1)	111.96(12)	C(15)-C(10)-P(1)	121.94(13)		
C(2)-N(1)-P(1)	120.95(12)	C(11)-C(10)-P(1)	119.59(13)		

Tableau 16 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(1)	1.6444(14)	S(1)-C(1)	1.7094(16)	C(8)-C(9)	1.400(2)
P(1)-N(2)	1.6558(13)	S(1)-C(2)	1.7738(15)	C(9)-C(10)	1.391(2)
P(1)-C(1)	1.7061(15)	C(1)-Cl(1)	1.7633(16)	C(10)-C(11)	1.389(3)
P(1)-C(8)	1.7991(16)	C(2)-C(7)	1.391(2)	C(11)-C(12)	1.386(3)
N(2)-C(20)	1.463(2)	C(2)-C(3)	1.391(2)	C(12)-C(13)	1.395(2)
N(2)-C(17)	1.480(2)	C(3)-C(4)	1.390(2)	C(14)-C(16)	1.521(3)
N(1)-C(21)	1.459(2)	C(4)-C(5)	1.383(3)	C(14)-C(15)	1.524(3)
N(1)-C(14)	1.473(2)	C(5)-C(6)	1.387(3)	C(17)-C(19)	1.519(3)
S(1)-O(1)	1.4422(13)	C(6)-C(7)	1.395(3)	C(17)-C(18)	1.526(2)
S(1)-O(2)	1.4491(12)	C(8)-C(13)	1.400(2)	C(20)-C(21)	1.502(3)
N(1)-P(1)-N(2)	94.77(7)	O(1)-S(1)-C(2)	105.83(7)	C(13)-C(8)-P(1)	121.01(12)
N(1)-P(1)-C(1)	110.36(7)	O(2)-S(1)-C(2)	107.29(7)	C(9)-C(8)-P(1)	119.60(12)
N(2)-P(1)-C(1)	120.84(8)	C(1)-S(1)-C(2)	105.50(7)	C(10)-C(9)-C(8)	120.19(16)
N(1)-P(1)-C(8)	112.81(7)	P(1)-C(1)-S(1)	127.19(9)	C(11)-C(10)-C(9)	120.29(16)
N(2)-P(1)-C(8)	108.70(7)	P(1)-C(1)-Cl(1)	115.33(9)	C(12)-C(11)-C(10)	119.88(16)
C(1)-P(1)-C(8)	108.84(7)	S(1)-C(1)-Cl(1)	113.94(9)	C(11)-C(12)-C(13)	120.38(16)
C(20)-N(2)-C(17)	120.26(14)	C(7)-C(2)-C(3)	120.82(15)	C(12)-C(13)-C(8)	119.97(16)
C(20)-N(2)-P(1)	111.83(12)	C(7)-C(2)-S(1)	120.14(12)	N(1)-C(14)-C(16)	111.92(15)
C(17)-N(2)-P(1)	120.80(11)	C(3)-C(2)-S(1)	119.02(12)	N(1)-C(14)-C(15)	110.65(16)
C(21)-N(1)-C(14)	121.32(14)	C(4)-C(3)-C(2)	119.55(16)	C(16)-C(14)-C(15)	111.88(17)
C(21)-N(1)-P(1)	112.16(12)	C(5)-C(4)-C(3)	119.94(17)	N(2)-C(17)-C(19)	113.36(17)
C(14)-N(1)-P(1)	123.67(11)	C(4)-C(5)-C(6)	120.53(16)	N(2)-C(17)-C(18)	110.17(15)
O(1)-S(1)-O(2)	118.12(8)	C(5)-C(6)-C(7)	120.10(17)	C(19)-C(17)-C(18)	111.36(16)
O(1)-S(1)-C(1)	110.77(8)	C(2)-C(7)-C(6)	119.05(16)	N(2)-C(20)-C(21)	106.22(15)
O(2)-S(1)-C(1)	108.52(7)	C(13)-C(8)-C(9)	119.25(14)	N(1)-C(21)-C(20)	105.82(15)

Complexe de Ruthénium 10



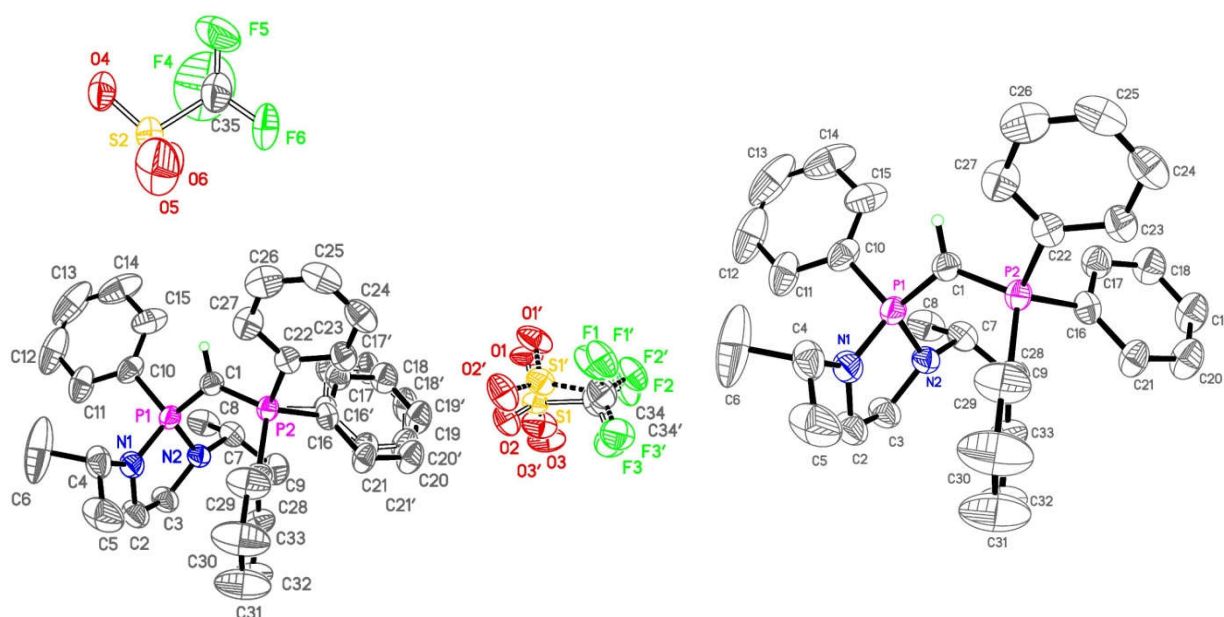
Empirical formula	C ₃₁ H ₄₂ Cl N ₂ O ₂ P Ru S
Formula weight	674.21
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 10.1255(6) Å α = 90° b = 18.7863(11) Å β = 90° c = 32.1513(15) Å γ = 90°
Volume	6115.8(6) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.464 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.752 mm ⁻¹
F(000)	2800
Crystal size	0.060 x 0.040 x 0.020 mm ³
Theta range for data collection	2.511 to 25.026°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 22, -38 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	61568
Independent reflections	5376 [R(int) = 0.2187]
Completeness to theta = 25.026°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6902 and 0.6205
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5376 / 168 / 411
Goodness-of-fit on F ²	1.001
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.0945
R indices (all data)	R1 = 0.1393, wR2 = 0.1230
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.498 and -0.714 e.Å ⁻³

Tableau 17 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

Ru(1)-C(2)	2.044(7)	N(1)-C(10)	1.473(8)	C(16)-C(17)	1.383(10)
Ru(1)-C(25)	2.170(7)	C(2)-C(3)	1.404(8)	C(17)-C(18)	1.366(9)
Ru(1)-C(1)	2.174(5)	C(2)-C(7)	1.420(9)	C(18)-C(19)	1.356(10)
Ru(1)-C(28)	2.194(6)	C(3)-C(4)	1.390(8)	C(19)-C(20)	1.372(11)
Ru(1)-C(27)	2.201(6)	C(4)-C(5)	1.373(9)	C(20)-C(21)	1.388(10)
Ru(1)-C(26)	2.242(7)	C(5)-C(6)	1.393(8)	C(22)-C(23)	1.498(9)
Ru(1)-C(24)	2.250(6)	C(6)-C(7)	1.368(9)	C(23)-C(24)	1.393(9)
Ru(1)-C(23)	2.290(6)	C(8)-C(9)	1.506(9)	C(23)-C(28)	1.431(10)
Ru(1)-Cl(1)	2.4287(17)	C(9)-N(2)	1.463(8)	C(24)-C(25)	1.426(9)
S(1)-O(2)	1.445(4)	C(10)-C(11)	1.518(9)	C(25)-C(26)	1.395(9)
S(1)-O(1)	1.446(4)	C(10)-C(12)	1.523(9)	C(27)-C(28)	1.396(9)
S(1)-C(1)	1.764(6)	N(2)-C(13')	1.466(15)	C(27)-C(26)	1.418(9)
S(1)-C(16)	1.776(7)	N(2)-C(13)	1.471(12)	C(26)-C(29)	1.508(10)
P(1)-N(1)	1.641(5)	C(13)-C(14)	1.46(4)	C(26)-C(29')	1.51(2)
P(1)-N(2)	1.652(5)	C(13)-C(15)	1.54(2)	C(29)-C(31)	1.504(13)
P(1)-C(3)	1.762(6)	C(13')-C(14')	1.44(4)	C(29)-C(30)	1.516(12)
P(1)-C(1)	1.789(6)	C(13')-C(15')	1.54(3)	C(29')-C(31')	1.51(2)
N(1)-C(8)	1.472(7)	C(16)-C(21)	1.373(9)	C(29')-C(30')	1.52(2)
C(2)-Ru(1)-C(25)	122.2(3)	C(1)-S(1)-C(16)	107.0(3)	C(17)-C(16)-S(1)	116.8(5)
C(2)-Ru(1)-C(1)	82.9(2)	N(1)-P(1)-N(2)	96.1(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(7)
C(25)-Ru(1)-C(1)	98.0(2)	N(1)-P(1)-C(3)	115.4(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120.8(8)
C(2)-Ru(1)-C(28)	116.4(3)	N(2)-P(1)-C(3)	110.8(3)	C(18)-C(19)-C(20)	119.5(8)
C(25)-Ru(1)-C(28)	78.8(3)	N(1)-P(1)-C(1)	114.6(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.9(8)
C(1)-Ru(1)-C(28)	159.1(3)	N(2)-P(1)-C(1)	119.4(3)	C(16)-C(21)-C(20)	118.7(8)
C(2)-Ru(1)-C(27)	92.4(3)	C(3)-P(1)-C(1)	101.4(3)	C(24)-C(23)-C(28)	116.8(6)
C(25)-Ru(1)-C(27)	66.7(3)	C(8)-N(1)-C(10)	120.4(5)	C(24)-C(23)-C(22)	121.7(8)
C(1)-Ru(1)-C(27)	158.4(2)	C(8)-N(1)-P(1)	111.8(5)	C(28)-C(23)-C(22)	121.5(7)
C(28)-Ru(1)-C(27)	37.0(2)	C(10)-N(1)-P(1)	121.8(4)	C(24)-C(23)-Ru(1)	70.6(4)
C(2)-Ru(1)-C(26)	95.1(3)	S(1)-C(1)-P(1)	110.7(3)	C(28)-C(23)-Ru(1)	67.8(4)
C(25)-Ru(1)-C(26)	36.8(2)	S(1)-C(1)-Ru(1)	123.4(3)	C(22)-C(23)-Ru(1)	129.7(5)
C(1)-Ru(1)-C(26)	122.0(3)	P(1)-C(1)-Ru(1)	111.0(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.9(7)
C(28)-Ru(1)-C(26)	66.8(3)	C(3)-C(2)-C(7)	113.6(6)	C(23)-C(24)-Ru(1)	73.7(4)
C(27)-Ru(1)-C(26)	37.2(2)	C(3)-C(2)-Ru(1)	122.7(5)	C(25)-C(24)-Ru(1)	68.2(4)
C(2)-Ru(1)-C(24)	159.8(3)	C(7)-C(2)-Ru(1)	123.7(5)	C(26)-C(25)-C(24)	121.9(7)
C(25)-Ru(1)-C(24)	37.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)	123.5(6)	C(26)-C(25)-Ru(1)	74.4(4)
C(1)-Ru(1)-C(24)	99.3(2)	C(4)-C(3)-P(1)	120.9(5)	C(24)-C(25)-Ru(1)	74.3(4)
C(28)-Ru(1)-C(24)	65.5(3)	C(2)-C(3)-P(1)	115.6(5)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(7)

C(27)-Ru(1)-C(24)	78.1(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(6)	C(28)-C(27)-Ru(1)	71.2(4)
C(26)-Ru(1)-C(24)	66.6(3)	C(4)-C(5)-C(6)	117.9(6)	C(26)-C(27)-Ru(1)	73.0(4)
C(2)-Ru(1)-C(23)	153.1(3)	C(7)-C(6)-C(5)	121.3(6)	C(27)-C(28)-C(23)	122.2(7)
C(25)-Ru(1)-C(23)	66.6(3)	C(6)-C(7)-C(2)	122.9(6)	C(27)-C(28)-Ru(1)	71.8(4)
C(1)-Ru(1)-C(23)	122.6(2)	N(1)-C(8)-C(9)	105.0(5)	C(23)-C(28)-Ru(1)	75.1(4)
C(28)-Ru(1)-C(23)	37.1(3)	N(2)-C(9)-C(8)	107.0(5)	C(25)-C(26)-C(27)	117.3(7)
C(27)-Ru(1)-C(23)	66.8(3)	N(1)-C(10)-C(11)	112.3(6)	C(25)-C(26)-C(29)	121.0(8)
C(26)-Ru(1)-C(23)	78.9(2)	N(1)-C(10)-C(12)	112.8(6)	C(27)-C(26)-C(29)	121.6(8)
C(24)-Ru(1)-C(23)	35.7(2)	C(11)-C(10)-C(12)	109.7(6)	C(25)-C(26)-C(29')	122.0(17)
C(2)-Ru(1)-Cl(1)	83.19(17)	C(9)-N(2)-C(13')	118.7(18)	C(27)-C(26)-C(29')	120.4(17)
C(25)-Ru(1)-Cl(1)	154.6(2)	C(9)-N(2)-C(13)	121.8(14)	C(25)-C(26)-Ru(1)	68.8(4)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	83.73(16)	C(9)-N(2)-P(1)	109.7(4)	C(27)-C(26)-Ru(1)	69.8(4)
C(28)-Ru(1)-Cl(1)	90.58(19)	C(13')-N(2)-P(1)	122.5(11)	C(29)-C(26)-Ru(1)	136.1(6)
C(27)-Ru(1)-Cl(1)	116.8(2)	C(13)-N(2)-P(1)	122.2(9)	C(29')-C(26)-Ru(1)	137.5(18)
C(26)-Ru(1)-Cl(1)	154.0(2)	C(14)-C(13)-N(2)	118(2)	C(31)-C(29)-C(26)	115.8(8)
C(24)-Ru(1)-Cl(1)	117.0(2)	C(14)-C(13)-C(15)	111.5(13)	C(31)-C(29)-C(30)	107.2(9)
C(23)-Ru(1)-Cl(1)	90.95(19)	N(2)-C(13)-C(15)	109.1(14)	C(26)-C(29)-C(30)	107.5(8)
O(2)-S(1)-O(1)	116.5(3)	C(14')-C(13')-N(2)	112(3)	C(31')-C(29')-C(26)	109(3)
O(2)-S(1)-C(1)	109.5(3)	C(14')-C(13')-C(15')	113(2)	C(31')-C(29')-C(30')	109(3)
O(1)-S(1)-C(1)	110.4(3)	N(2)-C(13')-C(15')	108.4(16)	C(26)-C(29')-C(30')	105(2)
O(2)-S(1)-C(16)	106.0(3)	C(21)-C(16)-C(17)	119.9(7)		
O(1)-S(1)-C(16)	106.9(3)	C(21)-C(16)-S(1)	123.2(6)		

Précurseur de CDP 16



Empirical formula	C ₃₄ H ₃₉ F ₃ N ₂ O ₃ P ₂ S
Formula weight	674.67
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 25.2071(10) Å α = 90°. b = 18.5526(9) Å β = 120.1027(15)°. c = 16.8172(8) Å γ = 90°.
Volume	6804.0(5) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.317 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.242 mm ⁻¹
F(000)	2832
Crystal size	0.220 x 0.200 x 0.060 mm ³
Theta range for data collection	3.005 to 25.816°.
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 29, -22 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	66764
Independent reflections	6541 [R(int) = 0.0822]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7453 and 0.6755
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6541 / 583 / 611
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1293
R indices (all data)	R1 = 0.0855, wR2 = 0.1506
Extinction coefficient	0.0024(2)
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.331 e.Å ⁻³

Tableau 18 : Longueur de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(1)	1.637(3)	P(2)-C(22)	1.807(3)	C(31)-C(32)	1.379(6)
P(1)-N(2)	1.657(2)	C(16)-C(17)	1.394(10)	C(32)-C(33)	1.389(5)
P(1)-C(1)	1.691(3)	C(16)-C(21)	1.407(10)	S(2)-O(4)	1.425(7)
P(1)-C(10)	1.805(3)	C(17)-C(18)	1.392(10)	S(2)-O(6)	1.446(7)
N(1)-C(2)	1.466(4)	C(18)-C(19)	1.361(11)	S(2)-O(5)	1.471(7)
N(1)-C(4)	1.480(4)	C(19)-C(20)	1.378(10)	S(2)-C(35)	1.760(8)
N(2)-C(3)	1.470(4)	C(20)-C(21)	1.381(10)	C(35)-F(6)	1.342(8)
N(2)-C(7)	1.485(4)	C(16')-C(17')	1.391(10)	C(35)-F(5)	1.378(10)
C(1)-P(2)	1.708(3)	C(16')-C(21')	1.399(10)	C(35)-F(4)	1.396(11)
C(2)-C(3)	1.519(4)	C(17')-C(18')	1.389(10)	S(1)-O(1)	1.416(9)
C(4)-C(5)	1.497(6)	C(18')-C(19')	1.374(11)	S(1)-O(2)	1.426(9)
C(4)-C(6)	1.514(5)	C(19')-C(20')	1.384(11)	S(1)-O(3)	1.502(10)
C(7)-C(9)	1.515(4)	C(20')-C(21')	1.375(10)	S(1)-C(34)	1.791(12)
C(7)-C(8)	1.527(4)	C(22)-C(23)	1.388(4)	C(34)-F(3)	1.232(16)
C(10)-C(15)	1.387(5)	C(22)-C(27)	1.388(4)	C(34)-F(2)	1.347(16)
C(10)-C(11)	1.398(5)	C(23)-C(24)	1.394(4)	C(34)-F(1)	1.413(16)
C(11)-C(12)	1.380(6)	C(24)-C(25)	1.371(5)	S(1')-O(2')	1.384(18)
C(12)-C(13)	1.369(8)	C(25)-C(26)	1.372(5)	S(1')-O(1')	1.428(19)
C(13)-C(14)	1.382(8)	C(26)-C(27)	1.383(5)	S(1')-O(3')	1.59(2)
C(14)-C(15)	1.389(5)	C(28)-C(29)	1.392(4)	S(1')-C(34')	1.737(19)
P(2)-C(28)	1.799(3)	C(28)-C(33)	1.395(4)	C(34')-F(3')	1.23(2)
P(2)-C(16')	1.802(9)	C(29)-C(30)	1.390(5)	C(34')-F(2')	1.36(2)
P(2)-C(16)	1.806(9)	C(30)-C(31)	1.368(7)	C(34')-F(1')	1.39(2)
N(1)-P(1)-N(2)	94.31(12)	C(28)-P(2)-C(16')	109.9(6)	C(32)-C(33)-C(28)	119.9(3)
N(1)-P(1)-C(1)	118.51(14)	C(1)-P(2)-C(16)	117.4(7)	O(4)-S(2)-O(6)	114.2(5)
N(2)-P(1)-C(1)	115.25(13)	C(28)-P(2)-C(16)	103.8(5)	O(4)-S(2)-O(5)	119.8(5)
N(1)-P(1)-C(10)	109.79(15)	C(1)-P(2)-C(22)	107.67(13)	O(6)-S(2)-O(5)	116.2(7)
N(2)-P(1)-C(10)	111.99(13)	C(28)-P(2)-C(22)	108.85(14)	O(4)-S(2)-C(35)	105.1(4)
C(1)-P(1)-C(10)	106.72(14)	C(16')-P(2)-C(22)	103.5(11)	O(6)-S(2)-C(35)	95.2(5)
C(2)-N(1)-C(4)	121.0(3)	C(16)-P(2)-C(22)	104.8(10)	O(5)-S(2)-C(35)	100.9(5)
C(2)-N(1)-P(1)	113.3(2)	C(17)-C(16)-C(21)	119.8(8)	F(6)-C(35)-F(5)	116.0(8)
C(4)-N(1)-P(1)	125.4(2)	C(17)-C(16)-P(2)	118.0(9)	F(6)-C(35)-F(4)	111.6(10)
C(3)-N(2)-C(7)	119.0(2)	C(21)-C(16)-P(2)	121.7(9)	F(5)-C(35)-F(4)	106.0(9)
C(3)-N(2)-P(1)	109.99(19)	C(18)-C(17)-C(16)	119.9(9)	F(6)-C(35)-S(2)	112.1(6)
C(7)-N(2)-P(1)	120.88(19)	C(19)-C(18)-C(17)	119.5(8)	F(5)-C(35)-S(2)	119.3(6)
P(1)-C(1)-P(2)	127.09(17)	C(18)-C(19)-C(20)	121.5(7)	F(4)-C(35)-S(2)	87.7(7)
N(1)-C(2)-C(3)	106.5(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.3(8)	O(1)-S(1)-O(2)	119.6(7)

N(2)-C(3)-C(2)	105.0(2)	C(20)-C(21)-C(16)	119.0(8)	O(1)-S(1)-O(3)	114.5(6)
N(1)-C(4)-C(5)	111.6(3)	C(17')-C(16')-C(21')	119.2(8)	O(2)-S(1)-O(3)	114.8(7)
N(1)-C(4)-C(6)	111.1(3)	C(17')-C(16')-P(2)	116.7(8)	O(1)-S(1)-C(34)	106.4(6)
C(5)-C(4)-C(6)	111.1(4)	C(21')-C(16')-P(2)	124.1(9)	O(2)-S(1)-C(34)	100.7(6)
N(2)-C(7)-C(9)	109.7(3)	C(18')-C(17')-C(16')	120.0(9)	O(3)-S(1)-C(34)	96.3(6)
N(2)-C(7)-C(8)	113.3(3)	C(18')-C(19')-C(20')	120.6(7)	F(3)-C(34)-F(2)	110.4(13)
C(9)-C(7)-C(8)	111.4(3)	C(21')-C(20')-C(19')	119.8(8)	F(3)-C(34)-F(1)	113.0(13)
C(15)-C(10)-C(11)	119.3(3)	C(20')-C(21')-C(16')	120.4(8)	F(2)-C(34)-F(1)	105.0(12)
C(15)-C(10)-P(1)	121.8(3)	C(23)-C(22)-C(27)	118.9(3)	F(3)-C(34)-S(1)	115.4(12)
C(11)-C(10)-P(1)	118.5(3)	C(23)-C(22)-P(2)	120.2(2)	F(2)-C(34)-S(1)	108.8(9)
C(12)-C(11)-C(10)	119.6(5)	C(27)-C(22)-P(2)	121.0(2)	F(1)-C(34)-S(1)	103.5(8)
C(13)-C(12)-C(11)	121.1(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)	O(2')-S(1')-O(1')	117(2)
C(12)-C(13)-C(14)	119.9(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.1(3)	O(2')-S(1')-O(3')	104.9(19)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(5)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(3)	O(1')-S(1')-O(3')	103.5(18)
C(10)-C(15)-C(14)	120.3(4)	C(25)-C(26)-C(27)	120.2(3)	O(2')-S(1')-C(34')	117.5(18)
C(1)-P(2)-C(28)	113.82(15)	C(26)-C(27)-C(22)	120.5(3)	O(1')-S(1')-C(34')	114.6(18)
C(1)-P(2)-C(16')	112.5(7)	C(29)-C(28)-C(33)	119.6(3)	O(3')-S(1')-C(34')	94.9(17)
C(28)-P(2)-C(16')	109.9(6)	C(29)-C(28)-P(2)	119.7(3)	F(3')-C(34')-F(2')	112(3)
C(1)-P(2)-C(16)	117.4(7)	C(33)-C(28)-P(2)	120.7(2)	F(3')-C(34')-F(1')	109(3)
C(28)-P(2)-C(16)	103.8(5)	C(30)-C(29)-C(28)	119.8(4)	F(2')-C(34')-F(1')	105(2)
C(1)-P(2)-C(22)	107.67(13)	C(31)-C(30)-C(29)	119.9(4)	F(3')-C(34')-S(1')	124(3)
C(28)-P(2)-C(22)	108.85(14)	C(30)-C(31)-C(32)	121.1(4)	F(2')-C(34')-S(1')	110(2)
C(1)-P(2)-C(16')	112.5(7)	C(31)-C(32)-C(33)	119.6(4)	F(1')-C(34')-S(1')	95.1(17)

Synthesis and reactivity of divalent carbon species : bis-ylides and yldiides

Bis-ylides can be viewed as carbon (0) complexes, also known as « Carbone ». The goal of this thesis is to develop new models of bis-ylides featuring original reactivities.

The first chapter presents the state of the art of carbon(0) complexes. A study of their electronic and structural properties is described, as well as, their applications as ligands in organometallic chemistry and their uses as potential carbon atom sources.

The second chapter records the different attempts to synthesize a new cyclic P,S bis-ylide. These efforts lead to the unexpected synthesis of new P-chlorinated mixed bis-ylide precursors. Some preliminary results allow us to class them in the family C(0) complexes.

The third chapter consists in the synthesis of a new family of bis-ylides, stabilized by sulfoxonium group. These species were fully characterized theoretically, spectroscopically and by X-Ray diffraction. The reactivity studies demonstrate a high potential as ligand for transition metal, several organometallic complexes were prepared and characterized.

The last chapter presents the study of anionic bis-ylides, also known as yldiide. The synthesis of a new model is described, as well as its reactivity towards carbonyls. Finally, original irradiation reactions of this yldiide allowed us to access new C(0) complexes.

Keywords : bis-ylide, yldiide, phosphorus, sulfur, carbon (0), coordination chemistry

Synthèse et réactivité d'espèces divalentes du carbone : bis-ylures et yldiures

Les bis-ylures peuvent être considérés comme des complexes de carbone(0). L'objectif de cette thèse consiste au développement de nouveaux modèles permettant de diversifier la réactivité de ce type d'espèces.

Le premier chapitre de cette thèse dresse un état de l'art des complexes de carbone(0), basé sur l'étude de leur structure électronique, leur chimie de coordination, les applications en catalyse ainsi que leur potentiel en tant que source de carbone atomique.

Le second chapitre est centré sur nos efforts pour préparer un nouveau modèle de bis-ylure de phosphonium-sulfonium cyclique. Nos principales approches y sont développées. Ces dernières ont permis l'obtention fortuite d'une nouvelle famille de précurseurs de bis-ylures P-chlorés, qui ont été entièrement caractérisés.

Le troisième chapitre est consacré à une nouvelle famille de bis-ylures P,S stabilisés par des groupements sulfoxonium et phosphonium. Ces espèces ont été entièrement caractérisées par spectroscopie RMN et cristallographie. L'étude de leur réactivité met en exergue un potentiel important en tant que ligand pour les métaux de transition, de nombreux complexes organométalliques ont pu être préparés.

La dernière partie de ce manuscrit présente l'étude des bis-ylures anioniques, connus également sous le nom d'yldiide. La synthèse d'un nouveau modèle est décrite ainsi que sa caractérisation, et sa réactivité vis-à-vis de composés carbonylés. Pour finir, une réactivité originale sous irradiation a été mise en évidence, permettant l'accès à de nouveaux complexes de C(0).

Mots-clés : bis-ylure, yldiure, phosphore, soufre, carbone (0), chimie de coordination