



HAL
open science

Synthèse et réactivité de nouveaux phosphinocarbènes. Applications en synthèse organique et catalyse organométallique

Celine Lyon

► **To cite this version:**

Celine Lyon. Synthèse et réactivité de nouveaux phosphinocarbènes. Applications en synthèse organique et catalyse organométallique. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00191739

HAL Id: tel-00191739

<https://theses.hal.science/tel-00191739v1>

Submitted on 26 Nov 2007

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

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

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : CHIMIE MOLECULAIRE

par

Céline LYON-SAUNIER

*Synthèse et Réactivité de Nouveaux Phosphinocarbènes
Applications en Synthèse Organique et Catalyse Organométallique*

Soutenue le 12 Mai 2006 devant la Commission d'Examen :

MM. N. Mézailles, Chargé de recherche (Ecole Polytechnique)	Rapporteur
T. Constantieux, Maître de conférence (Marseille)	Rapporteur
R. Martino, Professeur à l'Université Paul Sabatier (Toulouse)	
A. Baceiredo, Directeur de Recherche C.N.R.S. (Toulouse)	
G. Bertrand, Professeur à l'Université de Californie Riverside (Riverside)	

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Robert Martino pour avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse mais également pour l'oreille attentive qu'il a pu me prêter au cours de mes années à l'université Paul Sabatier.

Je souhaite également remercier Thierry Constantieux et Nicolas Mézailles pour avoir accepté de juger ce travail mais aussi pour l'un d'avoir passé un nuit loin de la cannebière et pour l'autre d'avoir vu le soleil se lever sur Paris afin d'être présents à l'heure à ma soutenance.

Je souhaite également remercier sincèrement Guy Bertrand pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir réussi à éveiller ma curiosité pour la recherche, me convainquant ainsi par sa passion communicative de faire cette thèse.

Je remercie bien sûr profondément Antoine pour ces 3 années passées ensemble, pour nos nombreuses discussions scientifiques où mon avis a toujours eu autant d'importance que le sien, pour son immuable «il n'y a pas de question bête » en réponse à mes nombreuses questions et surtout pour son incroyable disponibilité (une porte toujours ouverte, y compris les we pour préparer le manuscrit et l'oral) et cela malgré les responsabilités parfois écrasantes et souvent peu reconnues de directeur-adjoint puis directeur du HFA.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe des permanents du laboratoire pour leurs conseils (et notamment M. Escudié pour les spectres retrouvés datant des années 80, ou encore Fabien Delpéch pour avoir passé un we à résoudre un signal d'ordre multiple dans un de mes spectres RMN).

Je remercie également les personnels enseignants avec qui j'ai eu la joie d'enseigner pendant 3 ans.

Je n'oublierai bien sûr pas tous ceux sans qui le travail de recherche ne pourrait se faire et qui supportent chaque fois avec le même dévouement chacun des étudiants qui se succèdent, avec dans le désordre :

- Maryse pour son incroyable gentillesse et l'aide qu'elle m'a apporté tout au long de ma thèse ainsi que dans l'organisation de ma soutenance
- Pierre et Olivier qui nous soulagent au quotidien en nous fournissant matériel et conseils
- Gus notre verrier, qui a réparé un certain nombre de mes affaires toujours dans l'urgence et avec le sourire
- Le service RMN avec en particulier Yannick pour les heures qu'il a passé à m'expliquer toutes les procédures et pour nos discussions engagées avec Pierre, que je remercie aussi pour la procédure no lock sur l'appareil du 2^o étage
- Danièle pour sa patience dans la recherche des publications
- Sans oublier Heinz, Monsieur le professeur, pour ses structures RX bien sûr, ses nombreux conseils en cristallisation mais aussi en chimie expérimentale

Je remercie chaleureusement l'ensemble des étudiants pour cette expérience que nous avons traversée ensemble et je leur souhaite bon courage pour l'avenir qui les attend.

Mille Merci à mes amis :

- Nathalie qui m'a initiée à la paillasse et a toujours gardé un œil sur mes recherches. Nous n'avons passé que peu de temps ensemble au laboratoire mais suffisamment pour que s'installe une amitié sincère
- Christelle (et ses molécules bleu stroumpf) avec qui j'ai partagé le labo pendant 2 ans, mais aussi joie et désespoir selon les résultats ainsi que de nombreux fous rires (surtout quand je mettais le feu à la paillasse)
- Fanny pour tous nos pic-nics près du terrain de rugby de la fac, qui se terminés souvent par une tarte au chocolat achetée à Ramonville au début soi-disant pour les vertus reconnues déstressantes du chocolat mais en fait surtout par gourmandise

Enfin je remercie tout particulièrement mes parents pour m'avoir soutenue depuis tant d'années et pour m'avoir toujours incitée à croire que le meilleur restait à venir : ils avaient raison.

Merci aussi à mon grand-père pour son amour inconditionnel et tous ces cierges brûlés à notre Dame de tous pouvoirs avant chaque étape importante de ma vie.

Ainsi qu'à Gisèle, ma grande sœur, qui étant passée par là quelques temps auparavant, connaissait bien les angoisses de la préparation d'une thèse.

Un grand Merci à Stéphane, mon mari pour tout son Amour. En première ligne, il a supporté ma mauvaise humeur et mes doutes quand ça ne marchait pas, et s'est attelé au ménage et à la cuisine pendant la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance.

Résumé

Dans le premier chapitre, nous avons synthétisé les premiers phosphino(silyl)carbènes optiquement purs, à partir de la (R,R)- et de la (S,S)-N-N'-ditertiobutyl-1,2-éthanediamine. Ces carbènes ont ensuite été impliqués dans des réactions de cyclopropanation asymétriques, conduisant à d'excellents excès diastéréoisomériques, puisque supérieurs à 98%. Préalablement d'autres diamines précurseurs avaient été utilisées, sans succès, démontrant ainsi une fois de plus, l'importance de l'encombrement stérique dans la stabilisation des carbènes singulets. En effet la photolyse du dérivé diazoïque de la trans-N-N'-diisopropylcyclohexane-1,2-diamine ne conduit pas au carbène correspondant mais à un 1,3-diphosphète, dimère «tête-queue» du carbène attendu. De même la photolyse du dérivé diazoïque de la N-N'-diisopropyl-1,2-éthanediamine ne conduit pas au carbène correspondant mais à un cycle à 6 chaînons original, correspondant à l'addition d'une molécule de précurseur diazoïque sur le carbène attendu. La réactivité originale de ce phosphino(silyl)diazométhane a d'ailleurs été plus largement étudiée et est présentée dans ce document.

Dans le deuxième chapitre, est présentée l'étude de la réactivité des phosphino(amino)carbènes. Ce type de carbènes, découvert récemment au sein de notre laboratoire par Nathalie Merceron-Saffon, est une molécule bi fonctionnelle, présentant une fonction carbénique et une fonction phosphine. Nous avons exploité la réactivité de la paire libre de la phosphine pour réaliser la synthèse de nouveaux phosphonio(amino)carbène par oxydation du phosphore. Une étude sur les propriétés acido-basique de ce carbène a ensuite été menée, ouvrant ainsi une nouvelle voie à la synthèse en une seule étape de dérivés propargyliques par réaction d'un phosphino(amino)carbène avec l'acétone ou l'acétonitrile. Enfin ce carbène a été utilisé comme ligand bidentate du palladium et du nickel. Le complexe de palladium (II) obtenu a alors été testé en catalyse pour la réaction d'amination d'aryle. Les résultats obtenus (90% de conversion en 2h) sont encourageants.

Dans le troisième chapitre, nous avons cherché à synthétiser de nouveaux modèles de diphosphinocarbènes cycliques, analogues des NHCs et découverts très récemment au sein de notre laboratoire par David Martin. Dans un premier temps, l'importance cruciale de l'encombrement stérique dans la stabilisation des carbènes singulets a été une nouvelle fois illustrée, puisque la synthèse du diphosphinocarbène présentant un groupement tertibutyle sur les phosphores s'est révélée impossible, validant ainsi une étude théorique réalisée précédemment par W.W. Schoeller. Dans un deuxième temps, nous avons synthétisé un

nouveau modèle de diphosphinocarbène cyclique complexé à GaCl_3 . Il a été obtenu par déprotonation du diphosphino-carbocation correspondant, synthétisé par piégeage d'un phosphénium par la diméthyl-cyanamide.

Mots Clés : carbène / phosphore / diazométhane / cyclopropanation / synthèse asymétrique / palladium (II) / catalyse organométallique

Avant propos

Conditions générales de manipulation

Compte tenu de la grande réactivité des molécules synthétisées vis-à-vis de l'air et de l'humidité, toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon sec et les solvants utilisés sont distillés sous argon sec et séchés selon les méthodes appropriées :

- le dichlorométhane sur P_2O_5
- le pentane et l'acétonitrile sur CaH_2
- le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique et le toluène sur sodium.

Par ailleurs, un grand nombre des molécules synthétisées présentant une faible stabilité, les analyses ont souvent été réalisées à partir du mélange réactionnel brut ou après un rapide traitement (évaporation, extraction ou filtration). De plus certaines analyses spectroscopiques peuvent manquer.

Appareillage

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

1H , ^{13}C : Bruker AC200, WM250, DPX 300, Avance 300 et AMX400

^{31}P : Bruker AC200, AMX400

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en ppm. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les références sont :

- l'acide phosphorique H_3PO_4 pour le ^{31}P (solution à 85%)
- le tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$ pour le 1H et le ^{13}C

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet

d : doublet

t : triplet

q : quadruplet

sept : septuplet

m : multiplet

arom : aromatique

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

Infra-rouge (IR)

Appareil Perkin-Elmer 1600

Rayons X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées au laboratoire par Heinz Gornitzka sur un diffractomètre Bruker-AXS CCD-1000

Point de fusion

Appareil Digital Electrothermal

Abréviations

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

IR : Infra Rouge

RX : Rayons X

IE : Impact Electronique

IC : Ionisation Chimique

HO : Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée

BV : Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante

TA : Température Ambiante

CH₂Cl₂ : dichlorométhane

CDCl₃ : chloroforme deutéré

C₆D₆ : benzène deutéré

DMF : DiMéthylFormamide

Et₂O : éther diéthylique

THF : TétraHydroFurane

NHC : Carbène N-Hétérocyclique

COD : CycloOctaDiène

DBU : 1,8-DiazaBicyclo[5.4.0]unDec-7-ène

LDA : DiisopropylaAmidure de Lithium

LiHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de lithium

Ar : Aryle

BuLi : n-butyllithium

tBu : tertibutyle

CHex : Cyclohexyle

Et : Ethyle

Mes : Mésityle

Mes* : Supermésityle : 2,4,6-tritertiobutylphényle

Me : Méthyle

Ph : Phényle

iPr : Isopropyle

OTf : triflate : trifluorométhanesulfonate

R : groupement général

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE **22**

A. DEFINITION D'UN CARBENE	24
I. SCHEMA ORBITALAIRE	24
II. LES CARBENES TRIPLETS	26
III. LES CARBENES SINGULETS	27
B. LES DIFFERENTS MODELES DE CARBENES SINGULETS	28
I. LES CARBENES CAPTO-DATIF	28
II. LES CARBENES DATIF-DATIF	29
III. LES CARBENES DATIF-SPECTATEUR	30
C. OBJECTIF DE MON TRAVAIL	32
D. BIBLIOGRAPHIE	33

CHAPITRE 1 : LES PHOSPHINO(SILYL)CARBÈNES **34**

A. INTRODUCTION	36
I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	36
II. STABILISATION	36
III. REACTIVITÉ	39
IV. UTILISATION DES PHOSPHINO(SILYL)CARBÈNES EN SYNTHÈSE ORGANIQUE	41
IV.1. Étude de la stéréosélectivité de la réaction de cyclopropanation	42
IV.2. Étude de la stéréosélectivité de la réaction d'époxydation	45
V. NOTRE OBJECTIF	47
VI. BIBLIOGRAPHIE	49
B. RESULTATS ET DISCUSSION	51
I. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS	51
II. PHOTOLYSE ET REACTIVITÉ DES DIAZOMETHANES 3	54
II.1 A partir de la trans-N,N'-diisopropylcyclohexane-1,2-diamine	54
II.2 A partir de la N,N'-diisopropyl-1,2-ethanediamine	58
II.3 A partir de la N,N'-ditertiobutyl-1,2-ethanediamine	65
II.4. A partir de la (S,S)- et de la (R,R)-N,N'-ditertiobutyl-1,2-éthane diamine	66
II.4.a. Synthèse du premier (phosphino)carbène optiquement actif	66
II.4.b. Applications en synthèse organique : cyclopropanation énantiosélective	67
III. REACTIVITÉ ORIGINALE DU DIAZOMETHANE 3B	71
IV. CONCLUSION	75
V. BIBLIOGRAPHIE	76
PARTIE EXPERIMENTALE	78

CHAPITRE 2 : LES PHOSPHINO(AMINO)CARBÈNES 114

A. INTRODUCTION	116
I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	116
II. STABILISATION	117
III. REACTIVITÉ	118
IV. COMPLEXATION ET CATALYSE	120
IV.1. Les complexes carbéniques en catalyse organométallique	120
IV.1.a. Réaction d'hydrosilylation	120
IV.1.b. Réaction de Heck	121
IV.1.c. Réaction d'amination d'aryles	122
IV.1.d. Métathèse d'oléfines	122
IV.2. Complexation d'un phosphino(amino)carbène	123
V. NOTRE OBJECTIF	125
VI. BIBLIOGRAPHIE	126
B. RESULTATS ET DISCUSSION	127
I. REACTIVITÉ DE LA PAIRE LIBRE DU PHOSPHORE	127
I.1 Synthèse de nouveaux phosphonio(amino)carbènes	127
I.1.a. Réaction avec le dibrome	127
I.1.b. Réaction avec les tétrahalogénures de carbone	128
I.1.c. Réaction avec la diisopropylchloramine	130
I.1 Réactivité des phosphonioaminocarbènes 2a et 2b	131
II. REACTIVITÉ DU CENTRE CARBENIQUE	132
II.1 Rappels bibliographiques	132
II.1.a. Réactivité acido-basique des phosphinosilylcarbènes	132
II.1.b. Réactivité acido-basique des diaminocarbènes	134
II.1.c. Réactivité comparée	135
II.2 Réactivité acido-basique du phosphinoaminocarbène 1c	137
II.2.a. Réaction avec l'acétonitrile et l'acétone	137
II.2.b. Réaction avec le phénylacétylène	140
III. LES PHOSPHINOAMINOCARBÈNES EN CATALYSE ORGANOMETALLIQUE	143
III.1 Synthèse et caractérisation de complexes	143
III.2 Résultats en catalyse organométallique	146
III.2.a. Réactions d'amination d'aryle catalysées par le complexe 7	146
IV. CONCLUSION	157
V. BIBLIOGRAPHIE	158
PARTIE EXPERIMENTALE	160

CHAPITRE 3 : LES DIPHOSPHINOCARBÈNES **172**

A. INTRODUCTION	174
I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	174
II. STABILISATION	179
III. COMPARAISON AVEC LES DIAMINOCARBÈNES	181
III.1. Caractéristiques spectroscopiques et structurales	181
III.2 Réactivité	181
III.3 Complexation	183
IV. NOTRE OBJECTIF	186
V. BIBLIOGRAPHIE	187
B. RESULTATS ET DISCUSSION	188
I. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE	188
I.1 Une nouvelle voie de synthèse de diphosphinocarbènes	188
I.2 Modèle en t-Bu	191
II. UN NOUVEAU MODÈLE DE DIPHOSPHINOCARBÈNE	195
III. CONCLUSION	199
IV. BIBLIOGRAPHIE	200
PARTIE EXPERIMENTALE	202

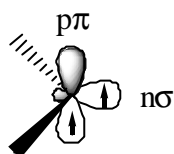
Introduction générale

A. Définition d'un carbène

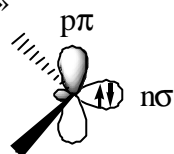
I. Schéma orbitalaire

Un carbène est une espèce neutre, où l'atome de carbone n'est lié qu'à 2 substituants et n'est entouré que de 6 électrons de valence. Les 2 électrons non liants (car non impliqués dans les liaisons σ avec les substituants) doivent alors se répartir dans les 2 orbitales restantes, communément appelées $n\sigma$ et $p\pi$. Deux électrons pour deux orbitales : la distribution peut donc se faire de deux manières différentes :

- un électron dans chacune des deux orbitales : le carbène est alors dans un état dit « **triplet** »

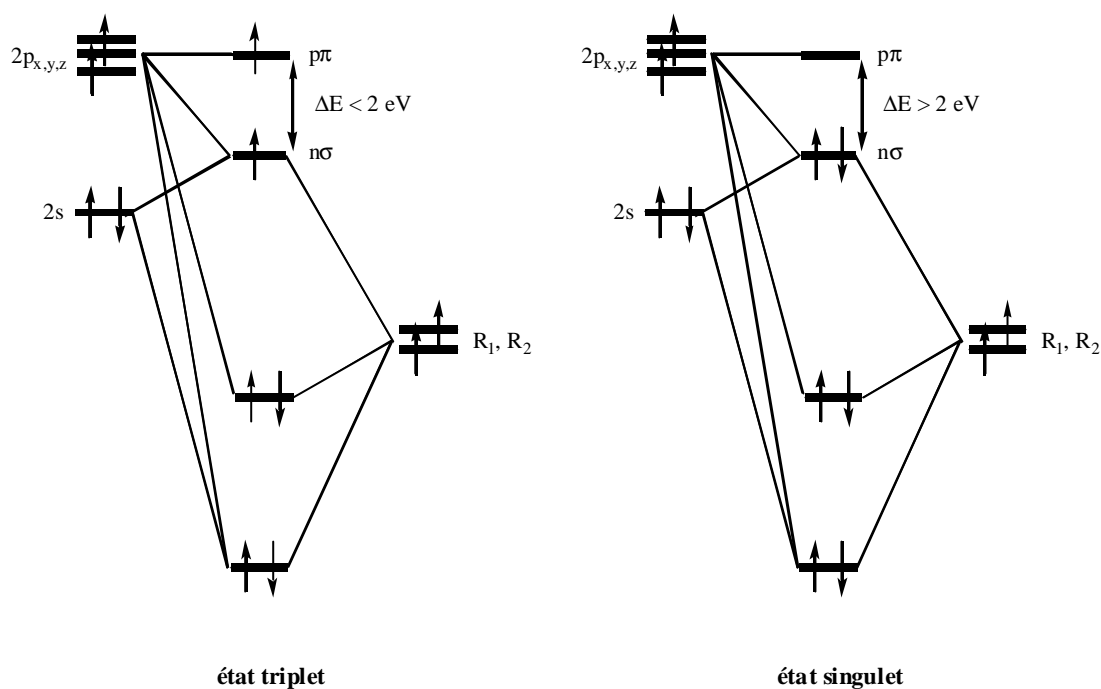


- les deux électrons dans la même orbitale, $n\sigma$: le carbène est alors dans un état dit « **singulet** »



Cette répartition dépend de l'écart énergétique entre l'orbitale $n\sigma$ et l'orbitale $p\pi$, que nous noterons ΔE , essentiellement contrôlé par la nature des substituants portés par le centre carbénique. Si ΔE est inférieur à l'énergie d'appariement, les électrons occuperont deux orbitales différentes et le carbène sera à l'état triplet. Si ΔE est supérieur à l'énergie d'appariement, les électrons occuperont une seule orbitale et le carbène sera à l'état singulet. La barrière communément admise entre les deux états se situe pour $\Delta E = 2 \text{ eV}$.

Figure 1 : diagramme simplifié de perturbation orbitale pour un carbène R_1-C-R_2



Les carbènes ne respectent donc pas la règle de l'octet et sont par conséquent des espèces extrêmement réactives. Longtemps considérés comme des intermédiaires réactionnels impossible à isoler, les carbènes sont pourtant des synthons de choix en chimie organique. Alors que les complexes carbéniques de Schrock et de Fischer étaient connus depuis les années 60-70, ce n'est qu'à la fin des années 80 que le premier carbène stable à l'état libre (c'est-à-dire non complexé à un métal) a été synthétisé dans notre laboratoire [1]. La synthèse de carbènes stables permet une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels faisant intervenir ces intermédiaires hautement réactifs, même s'il faut toutefois préciser que la réactivité des carbènes stables peut être parfois différente de celle des carbènes non isolables.

L'intérêt pour ces molécules n'a donc cessé de croître, et les chimistes sont sans cesse à la recherche de nouveaux modèles de carbènes stables ainsi que de nouvelles applications.

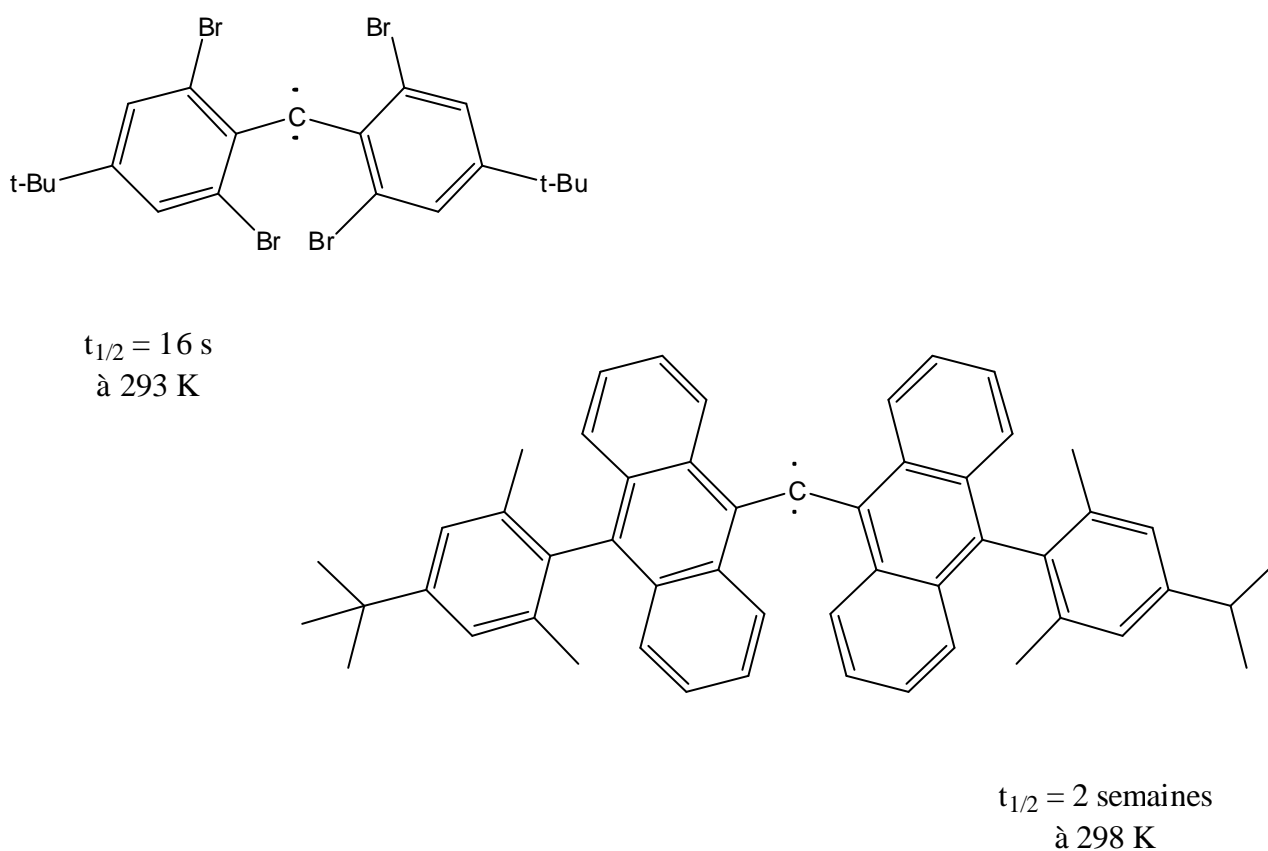
II. Les carbènes triplets

Les carbènes triplets sont caractérisés d'une part par leur nature biradicalaire qui leur confère une réactivité propre et d'autre part par une géométrie particulière : l'angle formé par les 2 substituants autour du centre carbénique étant d'environ 180°.

A ce jour, il n'existe aucun carbène triplet isolable. Cependant différents modèles de carbènes triplets observables et caractérisables ont été synthétisés (y compris à température ambiante). Tomioka a permis de nombreuses avancées dans ce domaine en synthétisant des carbènes triplets dont le temps de demi-vie peut atteindre plusieurs jours à température ambiante. De tels carbènes sont alors qualifiés de « persistants ».

Tomioka a montré que parmi les différents paramètres à prendre en compte pour stabiliser un carbène triplet, le plus important était l'encombrement stérique des centres carbéniques, pour éviter notamment les réactions de dimérisations [2-5].

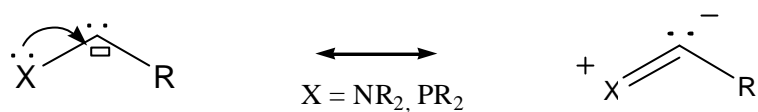
Figure 2 : exemples de carbènes triplets persistants



III. Les carbènes singulets

Contrairement aux carbènes triplets, de nombreux modèles de carbènes singulets stables sont connus aujourd'hui. Le premier a été synthétisé en 1988 au sein de notre laboratoire et a ouvert la voie à de multiples recherches [1].

Le point commun à toutes les familles de carbènes singulets stables est la présence d'au moins un substituant donneur impliquant un hétéroatome (de type azote ou phosphore). En effet, un carbène étant une espèce déficiente en électrons, un hétéroatome mésomère donneur permet la stabilisation de cette lacune.



Par ailleurs, comme nous aurons l'occasion de le voir au cours de ce manuscrit, l'encombrement stérique apporté par les substituants, a également une importance cruciale, pour éviter notamment les réactions de dimérisations.

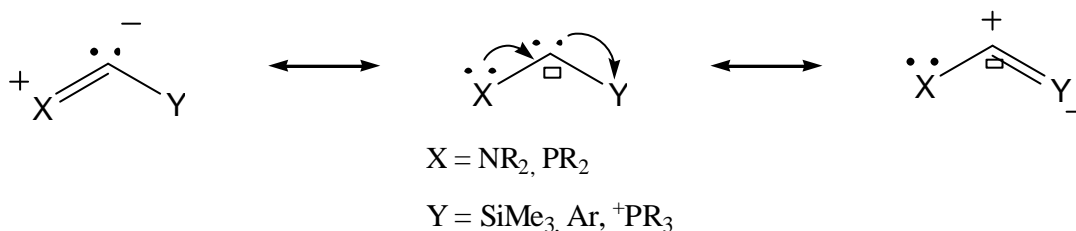
Tout au long de ce manuscrit, nous ne nous intéresserons qu'aux carbènes à l'état singulet.

B. Les différents modèles de carbènes singulets

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, il existe de nombreux modèles de carbènes singulets stables. Ce paragraphe a pour objectif de les recenser, en les classant en 3 grandes familles, selon la nature électronique (accepteur, donneur, spectateur) du second substituant, le premier substituant étant, comme nous l'avons vu précédemment, de type mésomère donneur.

I. Les carbènes capto-datif

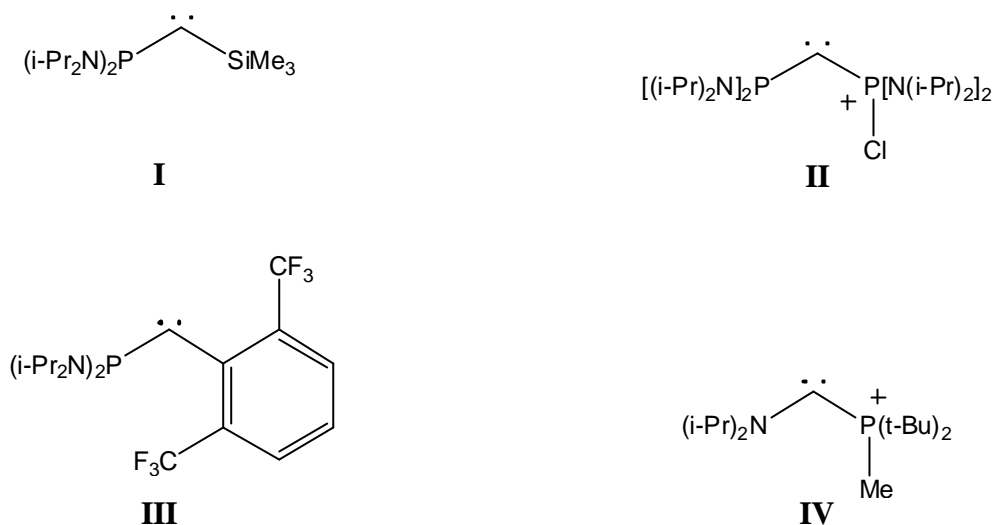
La structure électronique des carbènes singulets leur confère une double instabilité, rappelant à la fois celle des carbocations (présence d'une lacune électronique) et celle des carbanions (présence d'un doublet libre). Dans les carbènes de type «capto-datif», la lacune électronique est partiellement comblée par la présence d'un groupement mésomère donneur (type amine ou phosphine) et le doublet libre est partiellement délocalisé à l'aide d'un groupement électro-attracteur.



Historiquement, le représentant de cette famille des carbènes capto-datif est le groupe des phosphino(silyl)carbènes, et plus particulièrement le bis(diisopropylamino) phosphino(triméthylsilyl)carbène **I**, qui fut le premier carbène stable, synthétisé en 1988, dans notre équipe [1].

Depuis d'autres modèles ont vu le jour : les phosphino(phosponio)carbènes **II** [6], les phosphino(aryl)carbènes **III** [7, 8] ou encore les amino(phosponio)carbènes **IV** [9].

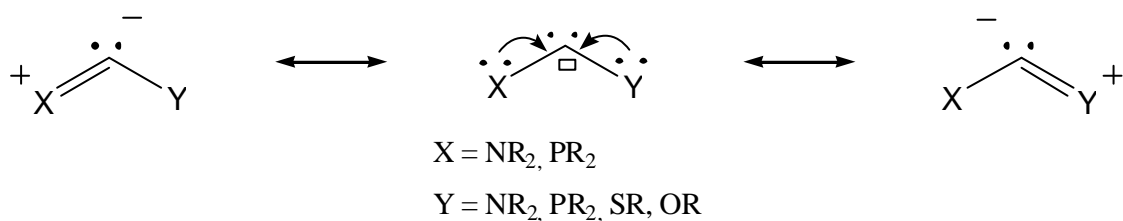
Figure 3 : exemples de carbènes capto-datif



Le cas des phosphino(silyl)carbènes sera plus amplement détaillé dans le chapitre 1.

II. Les carbènes datif-datif

Le mode de stabilisation des carbènes de type « datif-datif » s'appuie essentiellement sur le comblement de la lacune électronique à l'aide de 2 substituants mésomères donneurs.



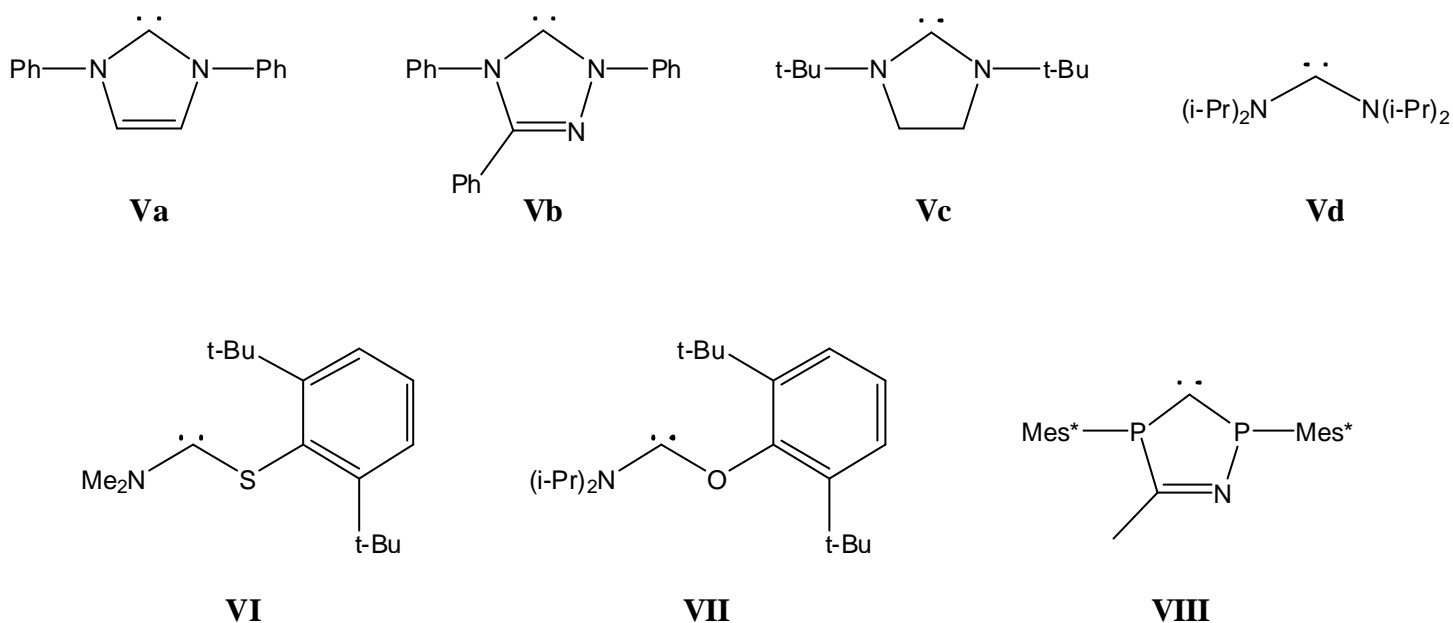
Historiquement, le représentant de cette famille des carbènes datif-datif est le groupe des diaminocarbènes **V**, découvert par Arduengo en 1991. Les diaminocarbènes existent par ailleurs sous forme cyclique (**Va**, **Vb**, **Vc**) ou acyclique (**Vd**) [10-13].

Depuis, d'autres modèles ont vu le jour : les amino(thio)carbènes **VI**, les amino(oxy)carbènes **VII** [14, 15] ou encore très récemment les diphosphinocarbènes **VIII** [16].

Par ailleurs, l'azote, l'oxygène et le soufre ont une électronégativité supérieure à celle du carbone. On observe alors une stabilisation supplémentaire due à l'effet inductif

attracteur ces hétéroéléments, permettant ainsi la délocalisation d'une partie de la charge électronique portée par le centre carbénique, c'est le cas des modèles **V**, **VI** et **VII**.

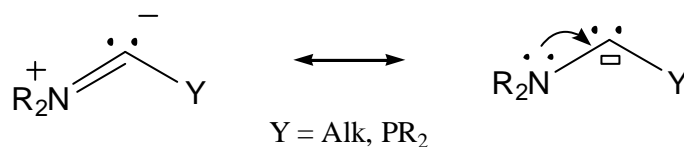
Figure 4 : exemples de carbènes datif-datif



Le cas des diphosphinocarbenes sera plus amplement détaillé dans le chapitre 3.

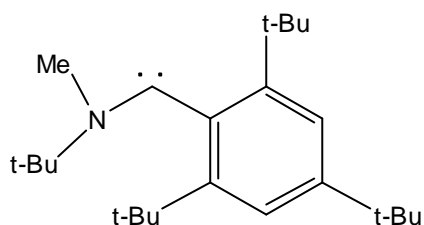
III. Les carbènes datif-spectateur

Enfin, il a été découvert récemment qu'un seul substituant de type amino peut suffire pour stabiliser un carbène singulet, l'autre substituant pouvant ainsi n'avoir aucun rôle électronique, l'encombrement stérique étant lui indispensable, quelle que soit la nature du substituant. C'est ainsi qu'est apparu la famille des carbènes de type « datif-spectateur ».

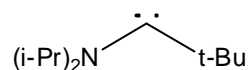


Cette famille des carbènes datif-spectateur est représentée par les amino(aryl)carbènes **IX** [17], les amino(alkyl)carbènes **X** [18] et plus récemment par les phosphino(amino)carbènes **XI** [19].

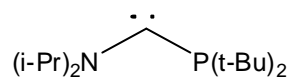
Figure 5 : exemples de carbènes datif-spectateur



IX



X



XI

Le cas des phosphino(amino)carbènes sera plus amplement détaillé dans le chapitre 2.

C. Objectif de mon travail

L'ensemble de mes travaux a porté sur la synthèse et l'étude de la réactivité de différents modèles de carbènes. Le point commun entre ces différents modèles est la présence d'un atome de phosphore en position α du centre carbénique, participant ou non à sa stabilisation : ce sont donc des phosphinocarbènes.

Ce travail couvre l'ensemble des 3 grandes familles de carbènes puisque :

- le premier chapitre traite des carbènes de type « capto-datif » : au travers de phosphino(silyl)carbènes et de leurs applications en synthèse organique dans des réactions de cyclopropanation
- le deuxième chapitre traite des carbènes de type « datif-spectateur » : au travers d'un phosphino(amino)carbène et de ses applications en catalyse organométallique
- le troisième chapitre traite des carbène « datif-datif » : au travers de diphosphinocarbènes

D. Bibliographie

1. Igau, A.; Grützmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
2. Tomioka, H.; Watanabe, T.; Hirai, K.; Furukawa, K.; Takui, T.; Itoh, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6376.
3. Tomioka, H.; Hattori, M.; Hirai, K.; Murata, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8723.
4. Tomioka, H.; Iwamoto, E.; Itakura, H.; Hirai, K., *Nature*, **2001**, *412*, 626.
5. Iwamoto, E.; Hirai, K.; Tomioka, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14664.
6. Soleilhavoup, M.; Baceiredo, A.; Treutler, O.; Ahlrichs, R.; Nieger, M.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10959.
7. Buron, C.; Gornitzka, H.; Romanenko, V.; Bertrand, G., *Science*, **2000**, *288*, 834.
8. Despagnet, E.; Gornitzka, H.; Rozhenko, A. B.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 2835.
9. Merceron-Saffon, N.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Bertrand, G., *Science*, **2003**, *301*, 1223.
10. Arduengo, A. J. III; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
11. Arduengo, A. J. III; Goerlich, H. J.; Marshall, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11027.
12. Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melde, J-P.; Ebel, K.; Brode, S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1021.
13. Alder, R. W.; Allen, P. R.; Murray, M.; Orpen, A. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1121.
14. Arduengo, A. J. III; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J., *Liebigs Ann.*, **1997**, 365.
15. Alder, R. W.; Brutts, C. P.; Orpen, A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11526.
16. Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1700.
17. Sole, S.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., *Science*, **2001**, *292*, 1901.
18. Lavallo, V.; Mafhouz, J.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W.W.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8670.
19. Merceron, N.; Miqueu, K.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6806.

Chapitre 1 :

Les phosphino(silyl)carbènes

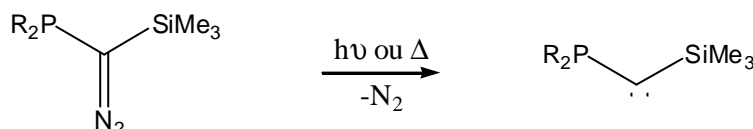
A. Introduction

I. Synthèse et caractérisation

L'étude des phosphino(silyl)carbènes constitue depuis près de 20 ans une thématique forte de notre laboratoire.

Ces carbènes sont généralement obtenus par photolyse ou thermolyse des composés diazoïques correspondants (*Figure 1*). Leur voie de synthèse est donc identique à celle des carbènes transitoires.

Figure 1 : voie de synthèse d'un phosphino-silyl-carbène



Différents modèles ont été synthétisés au laboratoire et caractérisés : en RMN ^{31}P , ils présentent un signal à champ fort (entre -50 et -20 ppm) ; le centre carbénique raisonne quant à lui sous la forme d'un doublet à champ faible (entre 80 et 140 ppm) [1].

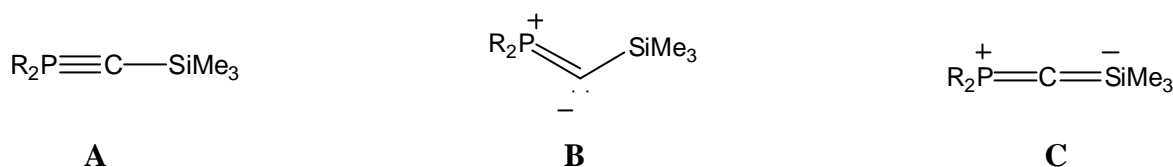
II. Stabilisation

Comme nous l'avons vu au cours de l'introduction générale, les phosphino(silyl)carbènes sont des carbènes de type «capto-datif» : le phosphore, par effet mésomère donneur, stabilise le centre carbénique déficient en électrons, alors que le silicium, par effet π -accepteur, stabilise la paire libre portée par le carbone central.

Par ailleurs, le phosphore et le silicium, peuvent adopter une structure hypervalente.

Par conséquent, plusieurs structures sont envisageables pour décrire ce type de carbènes (*Figure 2*) :

Figure 2 : mode de stabilisation d'un phosphino-silyl-carbène

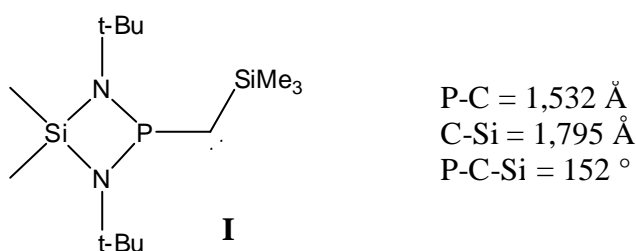


Les données spectroscopiques obtenues pour ce type de composés (voir paragraphe précédent), ont longtemps été la seule source d'indices sur leur réelle structure. Un signal en RMN ^{31}P à champ fort semblait en faveur d'une augmentation de la coordination de l'atome de phosphore par rapport au composé diazoïque précurseur (RMN ^{31}P du précurseur : entre 20 et 90 ppm). Un signal en RMN ^{13}C à champ faible semblait également indiquer la présence d'une liaison multiple.

Par ailleurs, des calculs théoriques avaient prédit la structure **B**, comme étant la plus stable [2-6].

Il a fallu attendre l'an 2000, pour confirmer ce résultat, par l'étude par diffraction des rayons X des premiers cristaux d'un phosphino(silyl)carbène (Figure 3) [7].

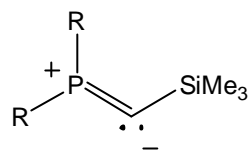
Figure 3 : premier phosphino-silyl-carbène cristallisé I



Cette étude indique une liaison P-C courte et un environnement plan autour du phosphore: ce qui est en accord avec une interaction forte entre la paire libre de l'atome de phosphore et l'orbitale vacante du centre carbénique. Par ailleurs, même si la liaison P-C est plus courte qu'une liaison double, et si la liaison C-Si est plus courte qu'une liaison simple, l'angle P-C-Si de 152° est incontestablement en faveur d'une structure coudée et par conséquent semble trancher en faveur d'une structure de type ylure insaturé **B** (Figure 4). Le raccourcissement de la liaison P-C (respectivement C-Si) peut s'expliquer par une interaction

faible de la paire libre du centre carbénique avec les orbitales vacantes de symétrie appropriée de l'atome de phosphore (respectivement de silicium).

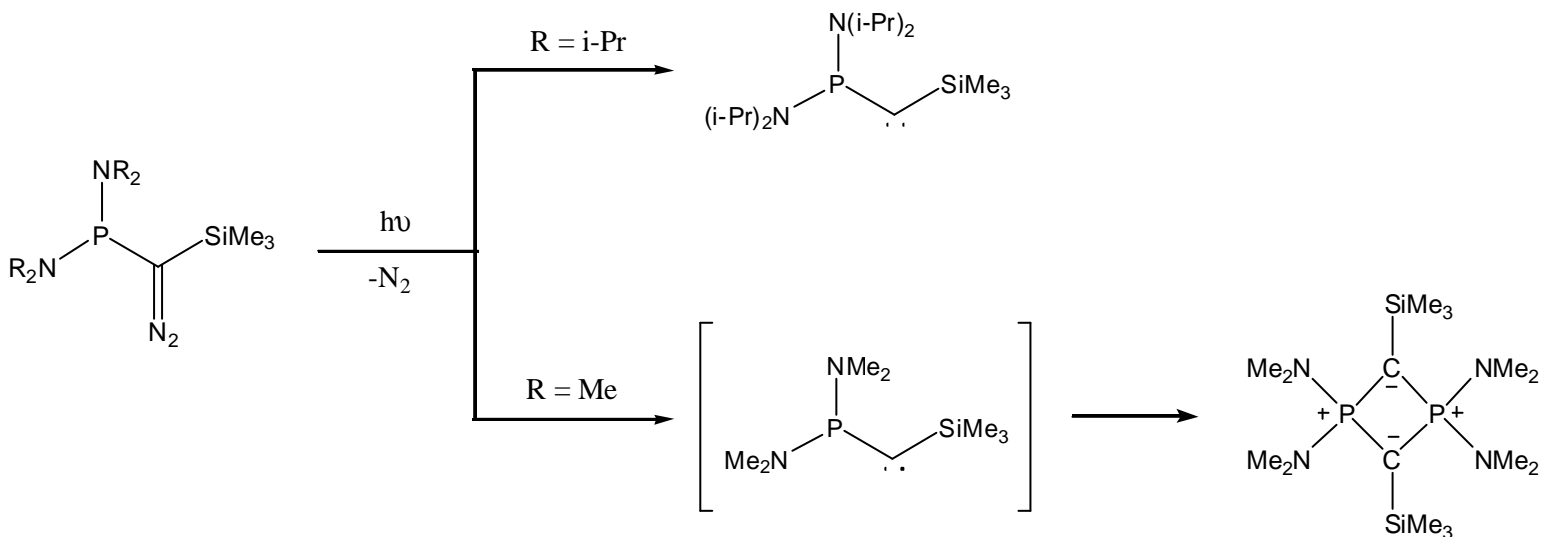
Figure 4 : structure réelle d'un phosphino(silyl)carbène



Cette structure fait apparaître une charge positive sur l'atome de phosphore, indiquant que la présence de substituants donneurs augmente la stabilité des phosphino(silyl)carbènes. D'ailleurs, à ce jour, dans l'ensemble des phosphino(silyl)carbènes stables, l'atome de phosphore est substitué par 2 groupements amino.

De plus comme nous l'avons indiqué lors de l'introduction générale, une stabilisation cinétique grâce à des substituants encombrants est nécessaire (Figure 5) [8, 9].

Figure 5 : influence de l'encombrement stérique sur la stabilité d'un carbène

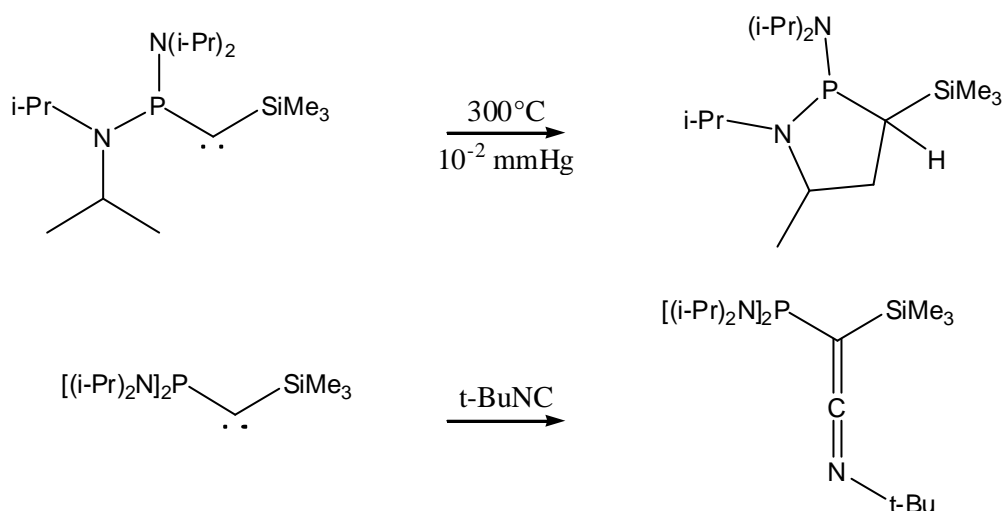


III. Réactivité

La structure réelle de type ylure des phosphino(silyl)carbènes, a posé la question de la réactivité de ces molécules. D'autant plus qu'aucune réaction de type migration 1,2 ou dimérisation conduisant à un alcène (pourtant classiques pour les carbènes transitoires) n'est reportée à ce jour [1].

Cependant les phosphino(silyl)carbènes donnent lieu à des réactions de types insertion CH et «couplage carbénique », ce qui est caractéristique des carbènes (Figure 6) [10, 11].

Figure 6: phosphino-silyl-carbène engagé dans une réaction d'insertion CH et de couplage carbénique



Les phosphino(silyl)carbènes se comportent donc bien comme des carbènes.

Leur structure de type ylure leur confère une réactivité particulière.

D'une part, ce sont des molécules amphiphiles puisqu'elles présentent 2 sites possibles pour une attaque nucléophile :

- le centre carbénique, puisque par définition le carbone, divalent, est déficient en électrons : l'attaque nucléophile de la triméthylphosphine a lieu exclusivement sur l'atome de carbone, pour conduire à l'ylure correspondant **II** (Figure 7a) [12].

- le phosphore, puisque la structure réelle de type ylure, fait apparaître une charge positive sur l'atome de phosphore : l'attaque nucléophile de butyllithium a lieu

exclusivement sur l'atome de phosphore, pour conduire à l'ylure C-métallé **III** (*Figure 7b*) [13].

Figure 7a : attaque nucléophile de PMe_3 sur un phosphino(silyl)carbène

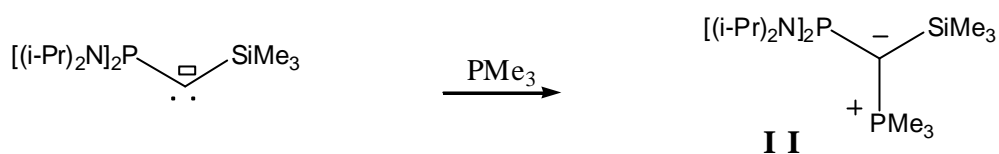
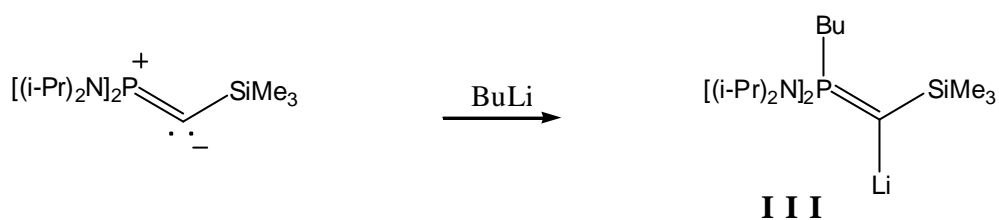
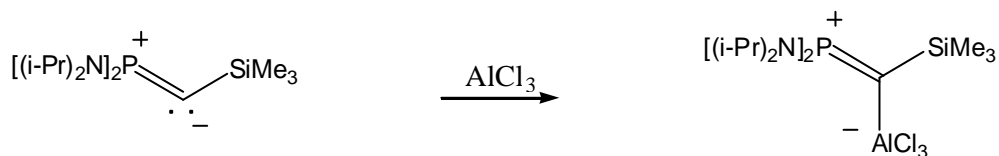


Figure 7b : attaque nucléophile de BuLi sur un phosphino(silyl)carbène



D'autre part, seul le centre carbénique s'est révélé réactif vis-à-vis d'électrophiles, tels que les acides de Lewis (*Figure 8*) [14]. Ceci est bien en accord avec le fait que la paire libre du phosphore n'est plus disponible puisque engagée dans la stabilisation du centre carbénique.

Figure 8 : attaque électrophile d'un acide de Lewis sur un phosphino(silyl)carbène

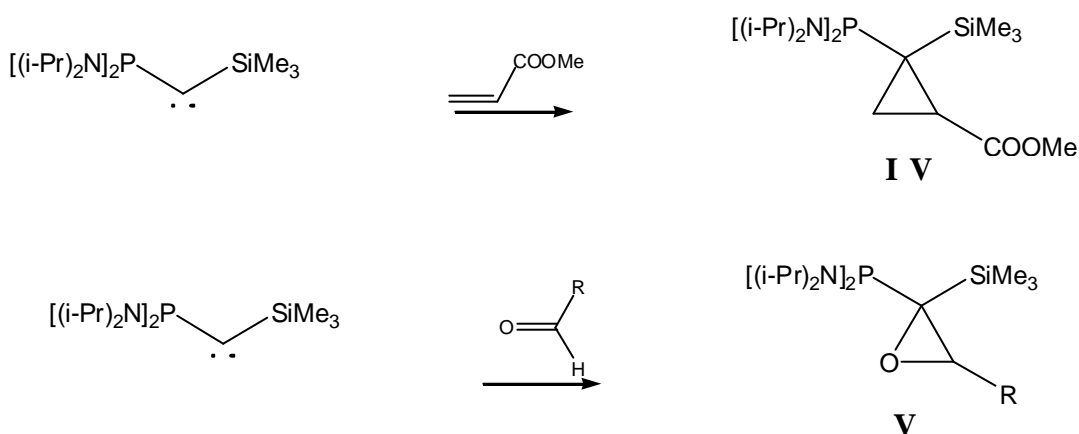


IV. Utilisation des phosphino(silyl)carbènes en synthèse organique

La réactivité des phosphino(silyl)carbènes, la plus intéressante d'un point de vue synthétique, est sans aucun doute, la cycloaddition avec des alcènes pauvres en électrons (respectivement avec des aldéhydes non énolisables), pour conduire à des cyclopropanes **IV** (respectivement à des époxydes **V**) (*Figure 9*) [10, 15].

Cette réactivité rappelle beaucoup celle des carbènes transitoires : les phosphino(silyl)carbènes sont donc des modèles de choix pour comprendre les carbènes transitoires.

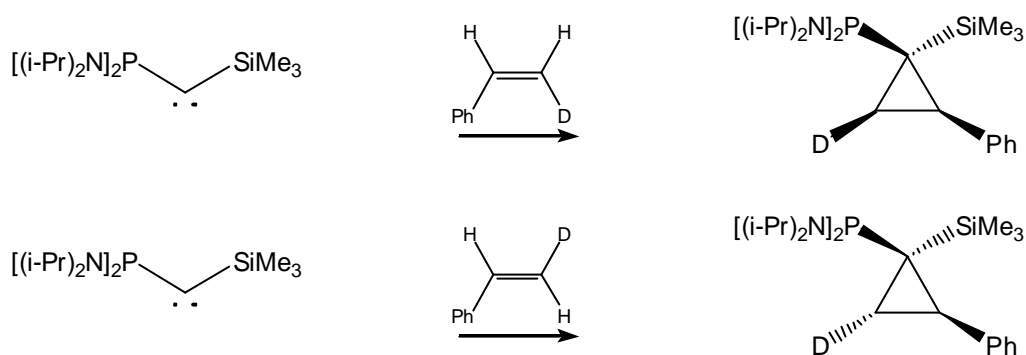
Figure 9 : réaction de cyclopropanation et d'époxydation mettant en jeu un phosphino(silyl)carbène



IV.1. Etude de la stéréosélectivité de la réaction de cyclopropanation

La réaction de cyclopropanation d'un phosphino(silyl)carbène avec le (Z)- et le (E)-2-deuteriostyrène, a permis de mettre en évidence que la configuration de la double liaison est maintenue (*Figure 10*) [16].

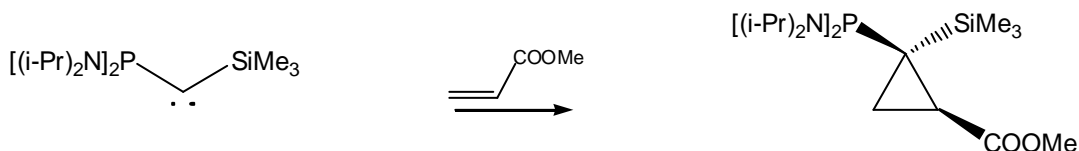
Figure 10 : réactions de cyclopropanation avec une oléfine cis et une oléfine trans



Ceci est caractéristique d'un mécanisme concerté et donc compatible avec le caractère singulet des phosphino(silyl)carbènes.

De plus, il a été montré que l'addition d'un phosphino(silyl)carbène sur un alcène était diastéréosélective, puisque le substituant de la double liaison est toujours en position syn de la phosphine dans le cyclopropane (*Figure 11*) [16].

Figure 11 : stéréosélectivité de la réaction de cyclopropanation mettant en jeu un phosphino-silyl-carbène



Des études ont été menées au sein de notre laboratoire, afin de rationaliser ces résultats.

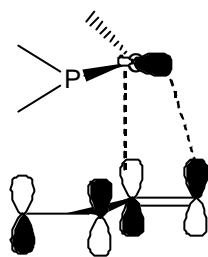
Dans un premier temps, il apparaît clairement que les facteurs d'ordre stérique ne peuvent être impliqués. En effet, le groupement phosphino est stériquement plus important

que le groupement triméthylsilyle, ce qui conduirait à la localisation du substituant de la double liaison en trans du groupement phosphino, et non en cis, comme cela est le cas.

Il était donc logique d'évoquer des facteurs orbitaux. Rappelons, tout d'abord, que les réactions de cyclopropanation mettant en jeu des carbènes font intervenir non seulement la HO de ces composés mais également leur BV. Ceci explique notamment, pourquoi aucune réaction de ce type n'a été reportée pour les diaminocarbènes, qui sont des carbènes exclusivement nucléophiles et dont la BV est inaccessible car trop haute en énergie.

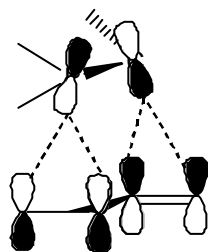
L'interaction principale se fait entre la HO du carbène et la BV de l'alcène (*Figure 12a*). La HO du carbène est essentiellement centrée sur le carbone, ce qui explique l'addition [1+2].

Figure 12a : interaction principale entre la HO du carbène et la BV de l'alcène



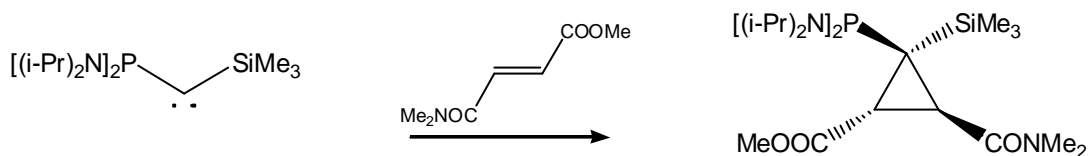
La configuration syn pourrait alors s'expliquer par une interaction secondaire entre la BV du carbène et la HO de l'alcène (*Figure 12b*). Compte tenu de la donation de la paire libre du phosphore pour stabiliser le centre carbénique déficient en électrons, la BV du carbène possède un caractère $\pi^*_{(PC)}$, qui pourrait interagir avec l'orbitale de symétrie appropriée du substituant de l'alcène.

Figure 12b : interaction secondaire entre la BV du carbène et la HO de l'alcène



Cette argumentation a été validée par la réaction entre le bis(diisopropylamino)(triméthylsilyl)carbène et le méthyle ester de l'acide fumarique (*Figure 13*). La réaction est diastéréosélective et conduit à la formation du cyclopropane, où le groupement phosphino est en position syn du groupement amido. Les calculs ont montré que le plus gros coefficient de la HO de l'alcène était sur le groupement amido. Le résultat expérimental est donc en accord avec l'hypothèse théorique d'une interaction orbitale secondaire entre la BV du carbène et la HO de l'alcène [16].

Figure 13 : réaction entre le bis(diisopropylamino)(triméthylsilyl)carbène et le *N,N*-diméthyl-fumaramic acid méthyl ester

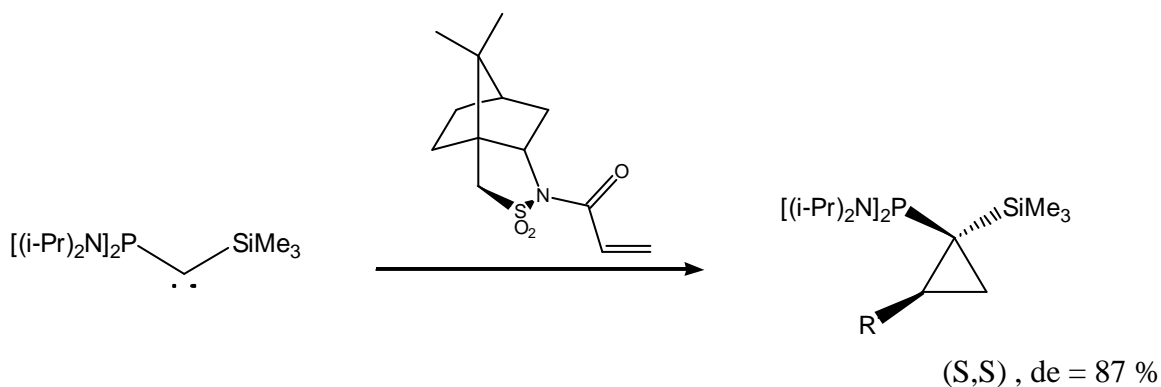


Cette voie d'accès aux cyclopropanes semble donc tout à fait indiquée pour obtenir des cyclopropanes énantiomériquement purs. Deux choix sont alors possibles, pour rendre la réaction asymétrique :

- utiliser une oléfine chirale
- utiliser un carbène chiral

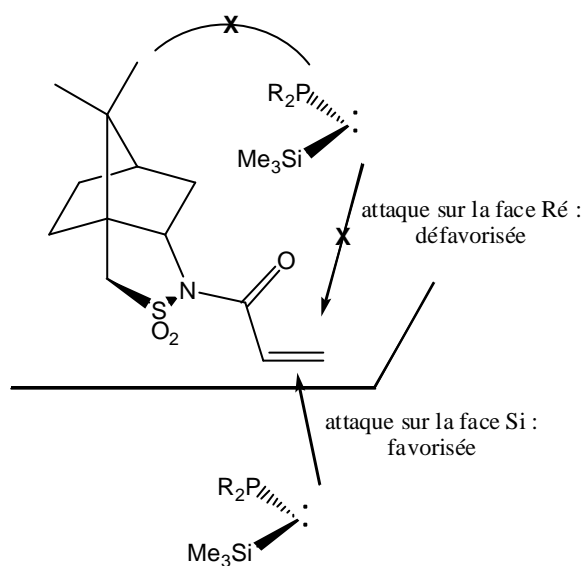
La première tentative faite par notre groupe a été l'utilisation d'oléfines chirales mais les résultats n'ont pas été la hauteur de nos attentes, avec un excès diastéréoisomérique de seulement 23 % avec le (-)-menthylacrylate. Il atteint 87 % avec un dérivé du camphre mais le rendement chute alors à 15 %, l'oléfine polymérisant (*Figure 14*) [17].

Figure 14 : induction de la chiralité à l'aide d'une oléfine chirale



Le relatif bon excès diastéréoisomérique obtenu dans le cas du dérivé du camphre, est à relier à l'approche du carbène, gêné sur la face Ré par les méthyles. L'attaque est donc favorisée sur la face Si et conduit ainsi à une majorité de l'isomère (S,S) (*Figure 15*).

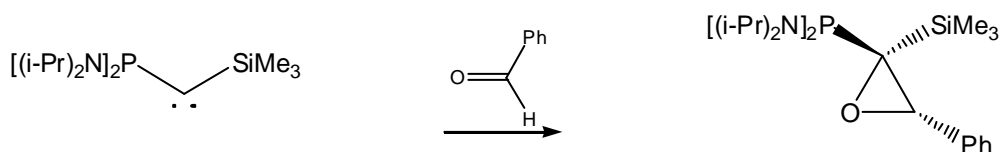
Schéma 15 : approche du carbène sur le dérivé du camphre



IV.2. Etude de la stéréosélectivité de la réaction d'époxydation

Il a été montré que l'addition d'un phosphino(silyl)carbène sur un aldéhyde était aussi diastéréosélective, puisque le substituant de la double liaison est toujours en position anti de la phosphine dans l'oxirane (*Figure 16*) [18, 19].

Figure 16 : stéréosélectivité de la réaction d'époxydation mettant en jeu un phosphino-silyl-carbène

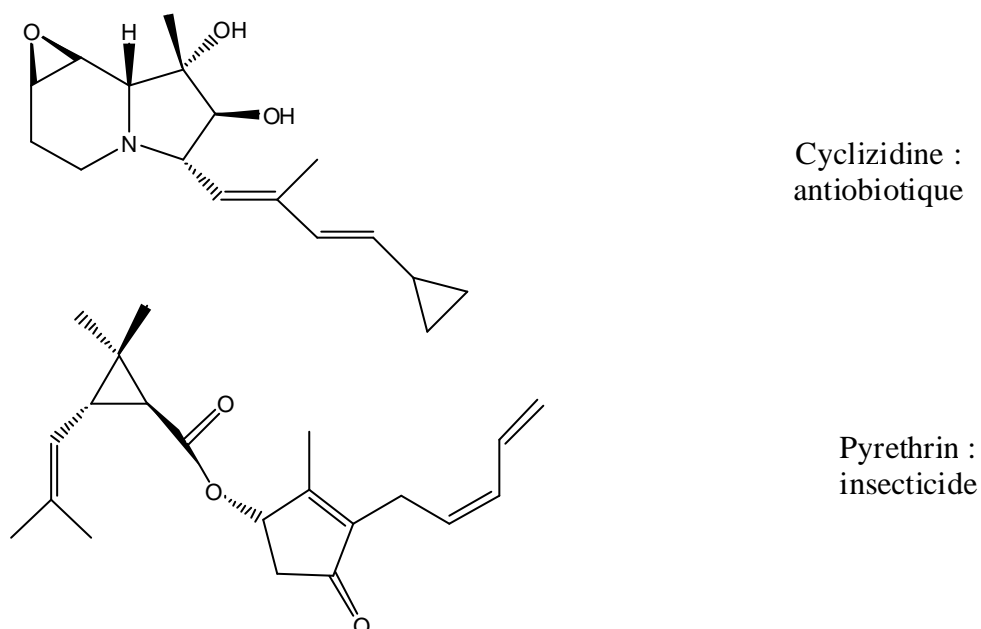


Dans ce cas, il semblerait que ce soient essentiellement des facteurs stériques qui contrôlent la stéréochimie.

V. Notre objectif

Le motif cyclopropane est très souvent retrouvé dans les structures des molécules, naturelles ou synthétiques, biologiquement actives (*Figure 17*) [20]. Par ailleurs, nous savons aujourd'hui, grâce à de sinistres exemples (comme celui de la thalidomide) que la stéréochimie des molécules est intimement liée à leur activité et doit donc être rigoureusement contrôlée. La synthèse énantiosélective de cyclopropanes est donc un challenge important pour les chimistes.

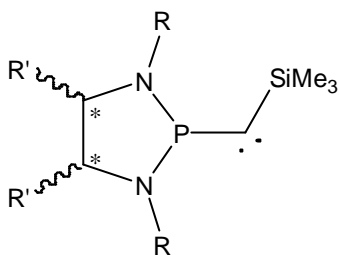
Figure 17 : exemples de molécules biologiquement actives comportant un motif cyclopropane



Les réactions de cyclopropanation (respectivement d'époxydation) mettant en jeu un phosphino(silyl)carbène sont diastéréosélectives. Cette voie d'accès aux cyclopropanes semble donc tout à fait indiquée pour obtenir des composés énantiomériquement purs. L'objectif de notre travail a donc été de synthétiser le premier phosphino(silyl)carbène chiral, dans le but de réaliser des réactions de cyclopropanation énantiosélectives.

Comme nous l'avons vu précédemment, il est nécessaire de greffer sur le phosphore, des substituants de type amino, pour stabiliser le carbène. Une solution simple et évidente pour introduire la chiralité était donc d'utiliser une diamine à symétrie C_2 (*Figure 18*).

Figure 18 : modèle étudié : phosphino-silyl-carbène possédant un diamine à symétrie C_2



Rq : Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Jerzy Krysiak, sur l'étude des réactions de cyclopropanation ainsi qu'avec l'université de Barcelone en Espagne et en particulier avec Ona Illa, sur l'étude des réactions des diazométhanes avec des aldéhydes.

VI. Bibliographie

1. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.
2. Nguyen, M. T.; McGinn, M. A.; Hegarty, A. F., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2185.
3. Dixon, D. A.; Dabbs, K. B.; Arduengo, A. J. III, Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8782.
4. Schleyer, P. V. R.; Kos, A. J., *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 1141.
5. Bestmann, H. J.; Kos, A.J.; Witzgall, K.; Schleyer, P. V. R., *Chem. Ber.*, **1986**, *119*, 1331.
6. Schoeller, W. W.; Niemann, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 22.
7. Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Savin, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 998.
8. Keller, H., *Dissertation Universität Kaiserslautern*, **1988**.
9. Gillette, G. R.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1429.
10. Igau, A.; Baceiredo, A.; Trinquier, G.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 621.
11. Igau, A.; Grützmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
12. Goumri-Magnet, S.; Polishchuck, O.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Marsden, C.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 3727.
13. Goumri-Magnet, S.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 678.
14. Cowley, A.; Gabbai, F.; Carrano, C.; Mokry, L.; Bond, M.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 578.
15. Gillette, G. R.; Igau, A.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *New. J. Chem.*, **1991**, *15*, 393.
16. Goumri-Magnet, S.; Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4464.
17. Krysiak, J.; Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, H.; Mikolajczyk, M.; Bertrand, G., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8240.
18. Illa, O.; Gornitzka, H.; Branchadell, V.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Ortuno, R. M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3147.

19. Illa, O.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Branchadell, V.; Ortuno, R. M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 7707.
20. Suckling, C. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 537.

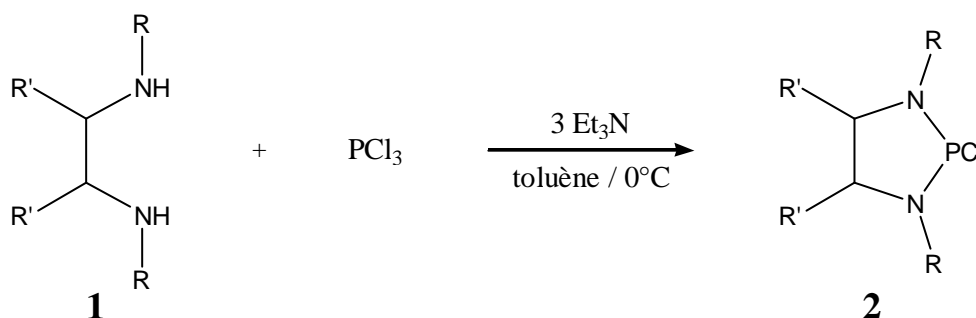
B. Résultats et discussion

I. Synthèse des précurseurs

Au cours de l'introduction bibliographique, nous avons vu que les phosphino(silyl)carbènes étaient généralement obtenus par thermolyse ou photolyse des précurseurs diazoïques correspondants [1]. Le schéma classique de synthèse de phosphino(silyl)diazométhanes a donc été mis en œuvre [2].

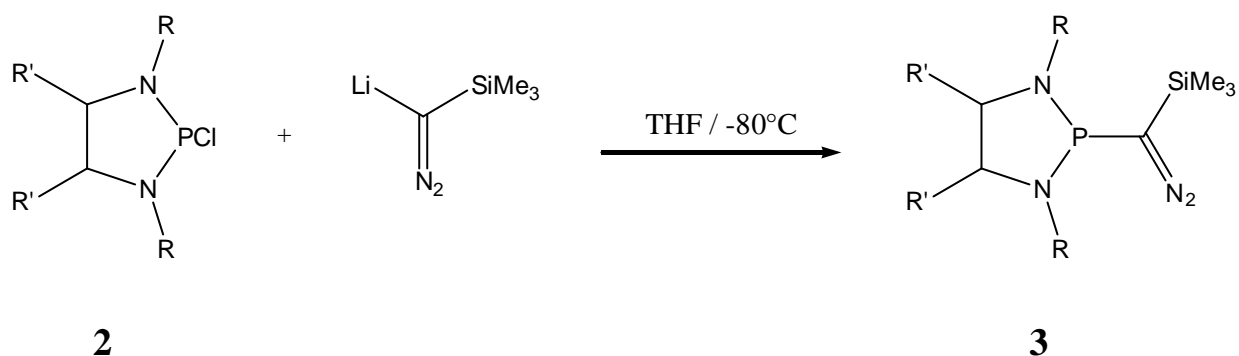
La première étape consiste à synthétiser une chlorophosphine **2**, à partir de PCl_3 et d'une diamine **1**, en présence de triéthylamine (*Schéma 1*). Le phosphore est alors intégré dans un cycle à 5 chaînons, par substitution des 2 atomes de chlore. Les chlorophosphines **2** sont isolées avec de bons rendements, après filtration des sels d'ammonium.

Schéma 1 : schéma général de synthèse d'une chlorophosphine



La fonction diazo est ensuite introduite, en faisant réagir une chlorophosphine **2** avec un équivalent du lithien du triméthylsilyldiazométhane (*Schéma 2*). Le triméthylsilyldiazométhane est un composé commercial, le lithien correspondant est obtenu par addition d'un équivalent de butyllithium à -80°C .

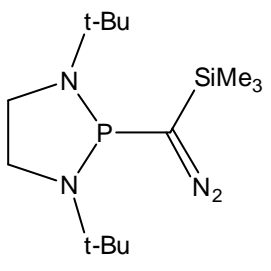
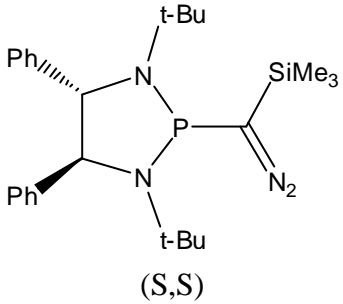
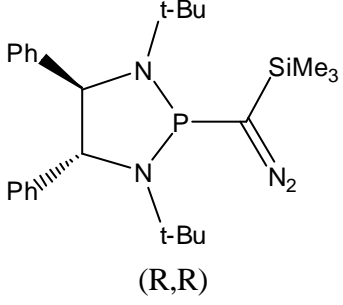
Schéma 2 : schéma général de synthèse d'un phosphino(silyl)diazométhane



Après filtration des sels de lithium, la famille de phosphino(silyl)diazométhanes **3** est alors obtenue avec d'excellents rendements, sous forme d'huiles jaunes orangées (Tableau 1). Cette famille est composée de 2 modèles achiraux (**3b** et **3c**) et de 3 modèles chiraux (**3a** : synthétisé sous forme d'un mélange racémique ; **3d** et **3e** : optiquement purs).

Tableau 1 : famille de phosphino(silyl)diazométhanes 3

Nom	Structure	RMN ³¹ P (ppm)	IR (cm ⁻¹)	Rendement
3a	<p>(racémique : trans)</p>	93	2019	95 %
3b		106	2026	92 %

3c		97	2020	90 %
3d	 <p>(S,S)</p>	116	2018	89 %
3e	 <p>(R,R)</p>	116	2018	89 %

II. Photolyse et réactivité des diazométhanes 3

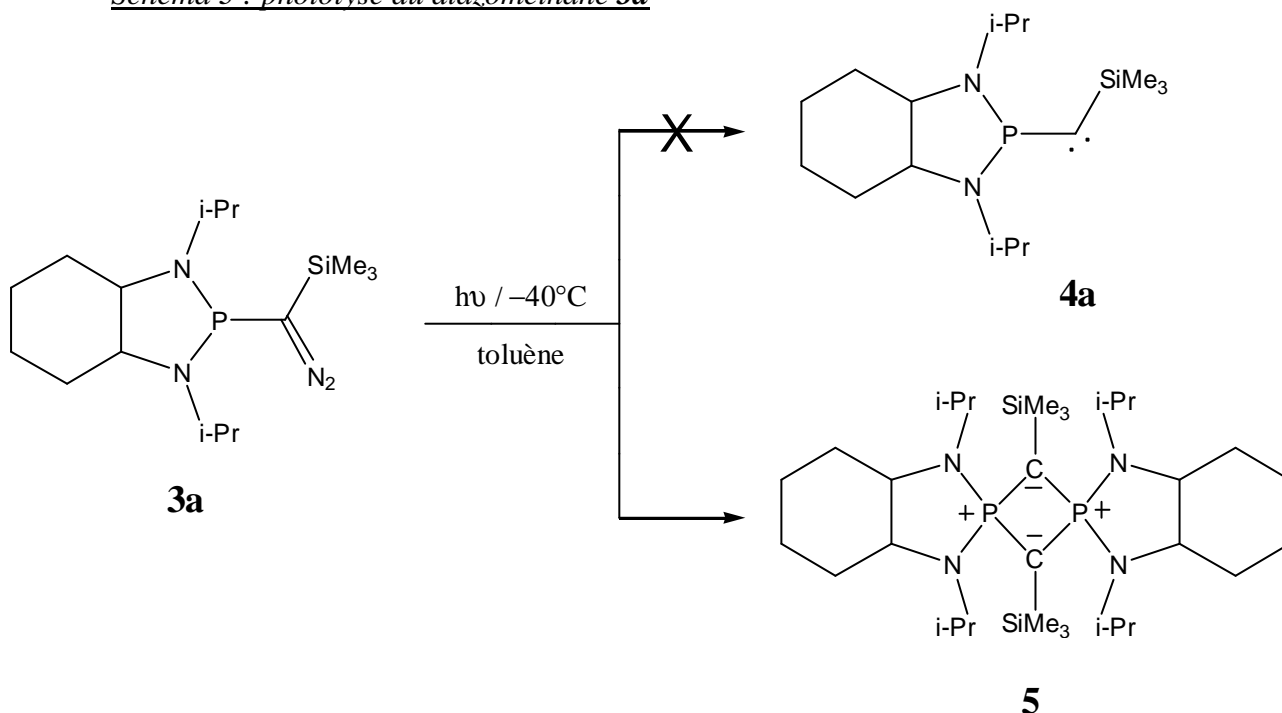
II.1 A partir de la trans-N,N'-diisopropylcyclohexane-1,2-diamine

La facilité d'accès aux précurseurs est primordiale. Notre premier choix s'est naturellement porté sur la trans-N,N'-diisopropylcyclohexane-1,2-diamine : commerciale sous forme racémique, mais également sous forme énantiomériquement pure. Afin de déterminer la stabilité du carbène attendu, nous avons préalablement utilisé le mélange racémique.

La photolyse du phosphino(silyl)diazométhane **3a** a alors été réalisée à -40°C , en vue d'obtenir le carbène **4a**.

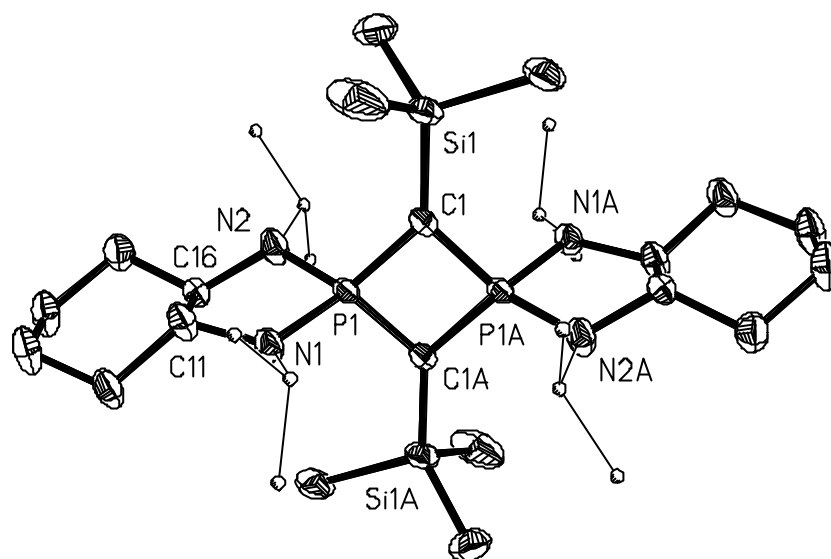
Le carbène attendu **4a** n'a pas été observé. On observe la formation quantitative du 1,3-diphosphate **5** (RMN ^{31}P = 48,8 ppm), qui cristallise au cours de la réaction (Schéma 3).

Schéma 3 : photolyse du diazométhane 3a



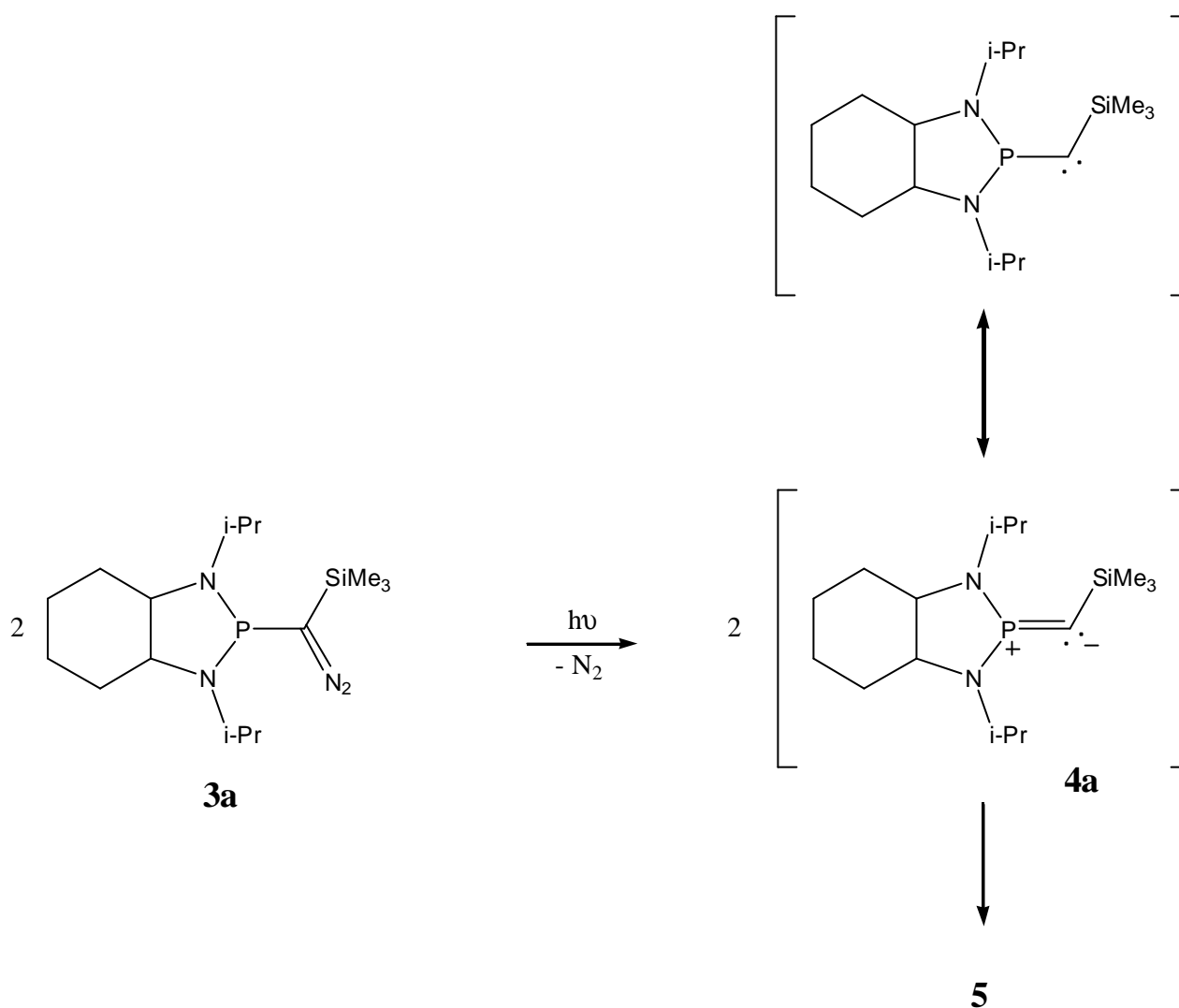
La structure du composé **5** a été confirmée par étude par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par refroidissement à -40°C d'une solution de **5** dans le toluène (Figure 19). Les liaisons P-C ont des valeurs comprises entre 1,72 et 1,74 Å, indiquant un caractère double pour ces liaisons. Par ailleurs, les angles du cycle à 4 chaînons sont proches de 90° (entre 88 et 92°).

Figure 19 : Structure par diffraction des rayons X du composé 5



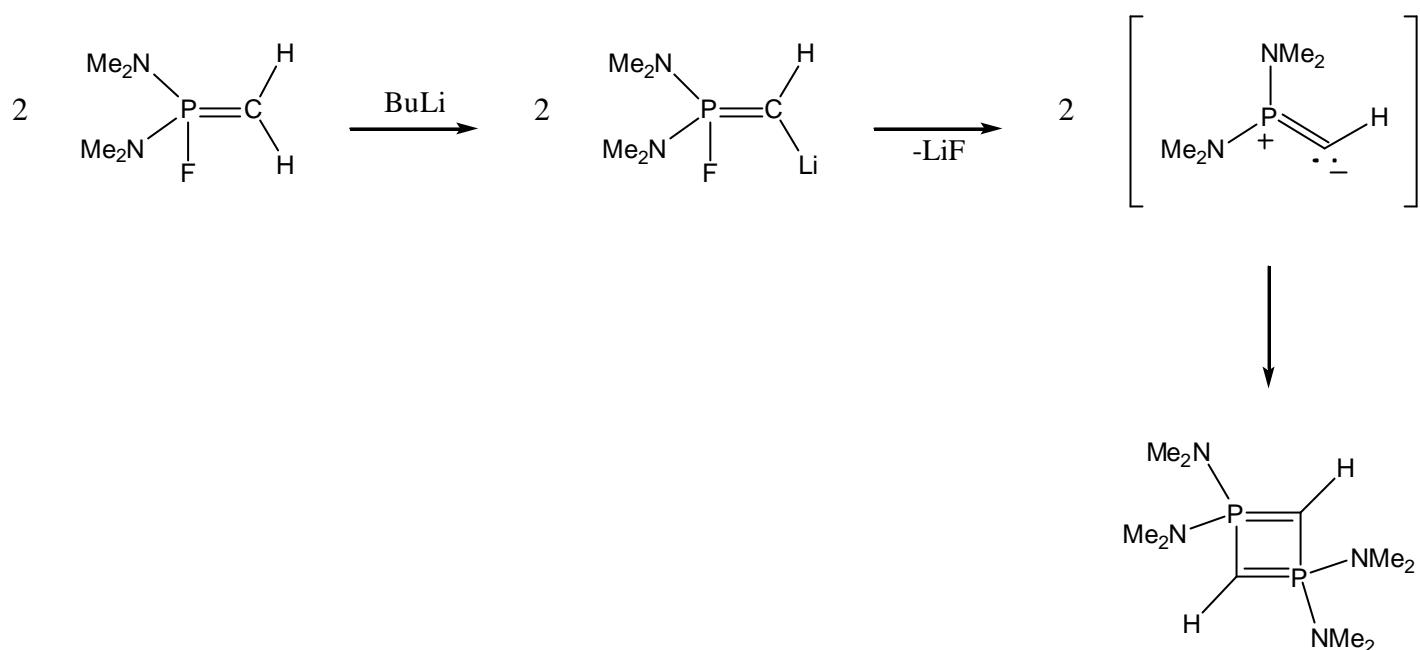
Comme nous l'avons vu au cours de l'introduction, la structure réelle des phosphino(silyl)carbènes est de type ylure. Le 1,3-diphosphète **5** correspond donc formellement à la dimérisation [2+2] « tête-queue » de 2 molécules de carbène **4a**, il semble donc raisonnable de postuler le carbène **4a** comme intermédiaire réactionnel pour expliquer la formation du composé **5** (Schéma 4).

Schéma 4 : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 5



De plus, les phosphino(silyl)carbènes transitoires (c'est-à-dire non observables d'un point de vue spectroscopique) sont connus pour réaliser des réactions de dimérisations «tête-queue », conduisant à la formation des 1,3-diphosphetes correspondants (*Figure 20*) [3, 4].

Figure 20 : dimérisation « tête-queue » d'un phosphino(silyl)carbène transitoire



Etant donné la stabilité du [(bis-diisopropylamino)phosphino](trimethylsilyl)carbène à température ambiante, qui ne présente aucune tendance à la dimérisation, nous avons été surpris de ne pouvoir observer le carbène **4a**, y compris à basse température.

Comme nous l'avons vu lors de l'introduction bibliographique, les phosphino(silyl)carbènes peuvent être décrits comme des ylures du phosphore, mettant alors en jeu un phosphore plan, chargé positivement et stabilisé par effet mésomère de l'azote [5].

Pour expliquer l'instabilité du carbène **4a**, nous avons donc pensé que la structure bicyclique originale de ce composé pouvait introduire des tensions rendant la donation de la paire libre de l'azote plus difficile, impliquant ainsi une mauvaise stabilisation du centre carbénique.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé le modèle monocyclique correspondant.

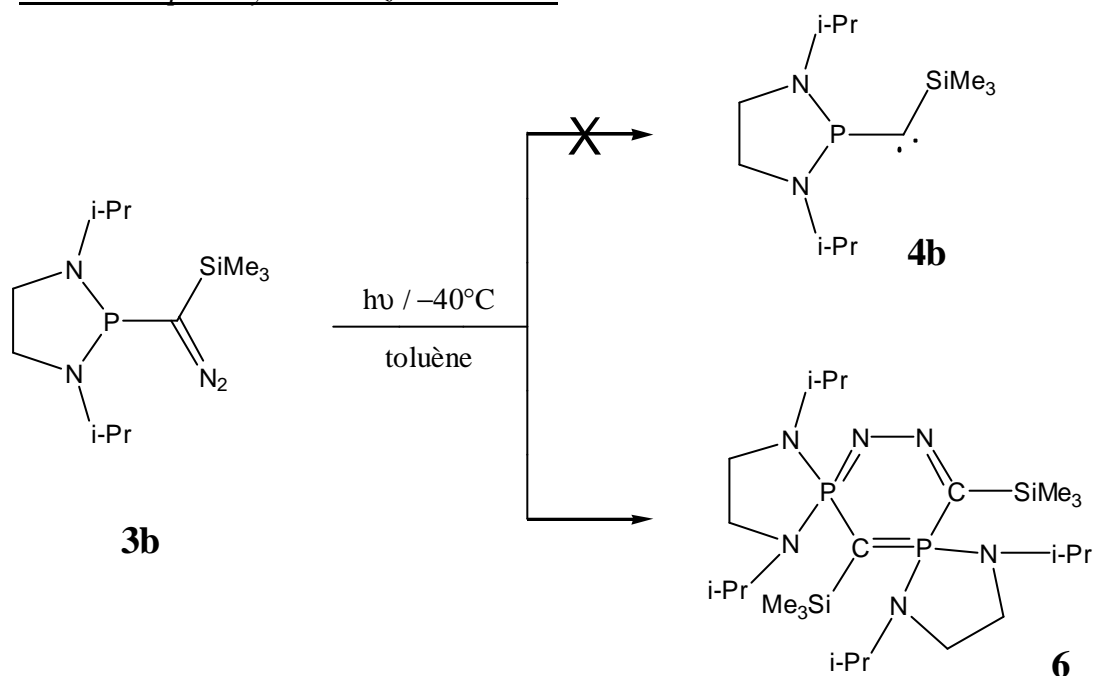
II.2 A partir de la N,N'-diisopropyl-1,2-ethanediamine

La photolyse du phosphino(silyl)diazométhane **3b** a été réalisée à -40°C , en vue d'obtenir le carbène **4b** [6].

Cette fois encore, le carbène attendu **4b** n'a pas été observé. On note la formation quantitative du cycle à 6 chaînons **6**, qui cristallise au cours de la réaction (Schéma 5).

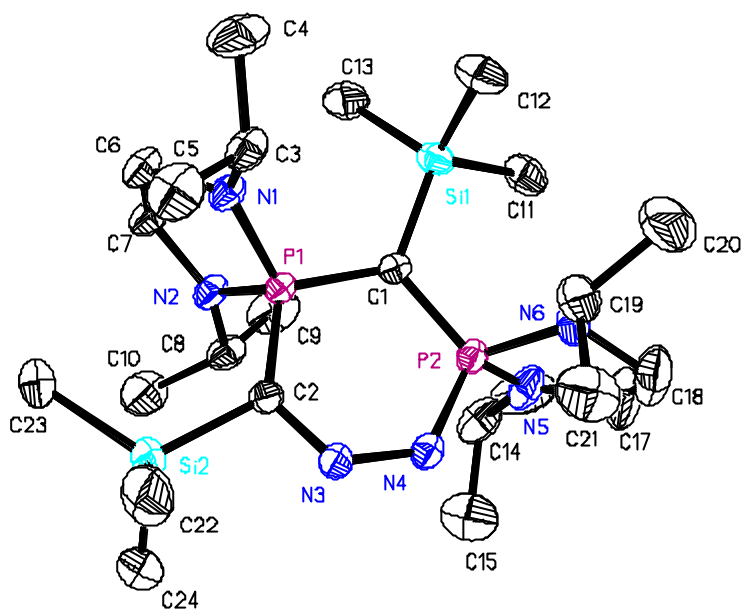
Le composé **6** a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN ^{31}P , on observe un système AX ($\delta = 26,7$ et $36,3$ ppm ; $J_{\text{PP}} = 34$ Hz), ce qui indique clairement la présence de 2 atomes de phosphores non équivalents.

Schéma 5 : photolyse du diazométhane **3b**



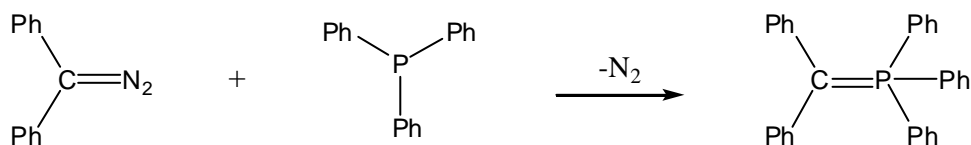
Les données de RMN ne nous permettant pas de conclure quant à la structure exacte du composé **6**, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des monocristaux obtenus par refroidissement à -40°C d'une solution de **6** dans le toluène (Figure 21).

Figure 21 : Structure par diffraction des rayons X du composé 6



Le composé **6** fait preuve d'une grande stabilité, y compris à haute température, puisqu'il peut être également obtenu par thermolyse à 80°C du diazométhane **3b**. Compte tenu de la présence d'un motif phosphazine endocyclique, et de la possible expulsion d'une molécule de diazote, cette stabilité est tout à fait remarquable. En effet, la réaction entre une phosphine et un composé diazoïque conduit généralement à la synthèse de l'ylure correspondant avec dégagement gazeux de diazote : c'est la réaction de Staudinger-Meyer (*Figure 22*) [7].

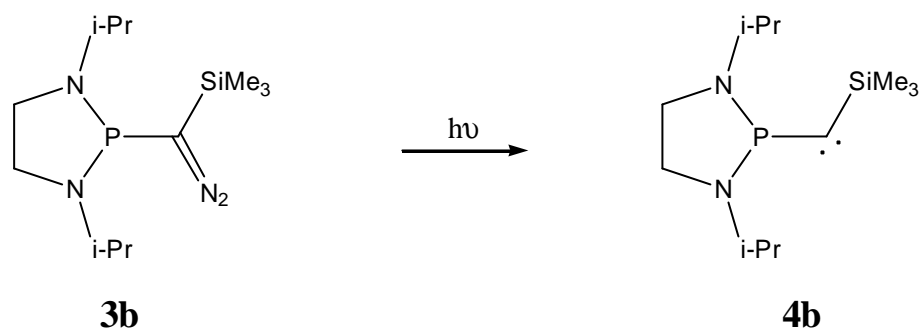
Figure 22 : réaction de Staudinger



Le composé **6** résulte formellement de l'assemblage d'un motif carbénique **4b** et d'un motif diazoïque **3b**. Il est tout à fait raisonnable de postuler le mécanisme suivant :

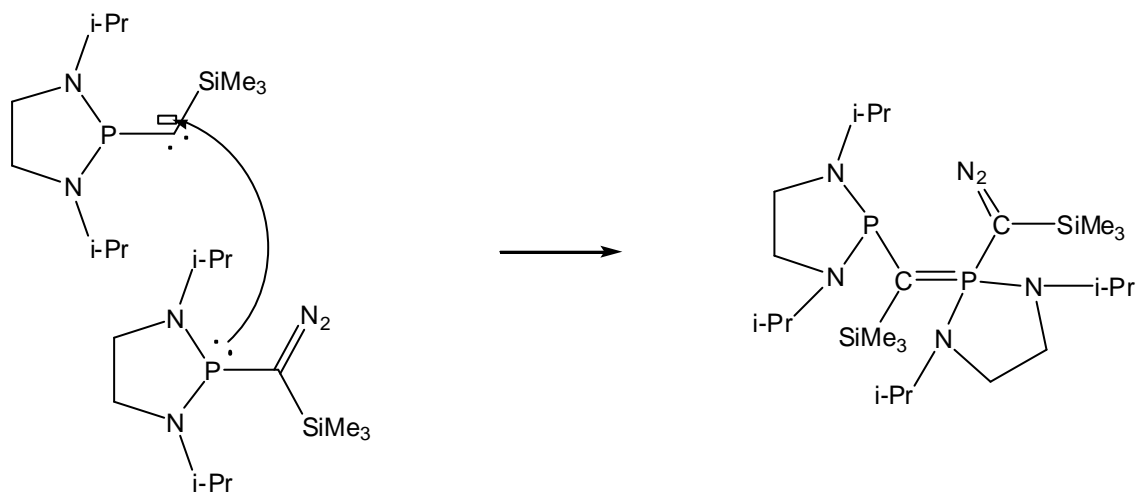
Dans un premier temps, il y aurait formation du carbène attendu **4b** (*Schéma 6a*).

Schéma 6a : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 6



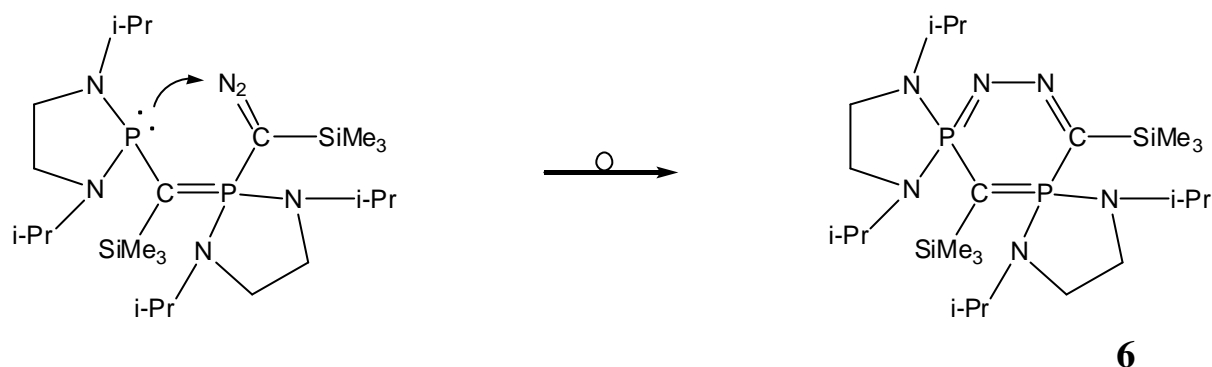
On peut ensuite postuler l'attaque nucléophile du centre carbénique déficient en électron, par la phosphine du diazométhane **3b**, pour conduire à la formation d'un ylure intermédiaire (Schéma 6b).

Schéma 6b : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 6



L'ylure ainsi formé comporte une fonction diazoïque et une fonction phosphine. La formation du cycle à 6 chaînons du composé **6** pourrait alors résulter d'une réaction intramoléculaire de type Staudinger Meyer (Schéma 6c).

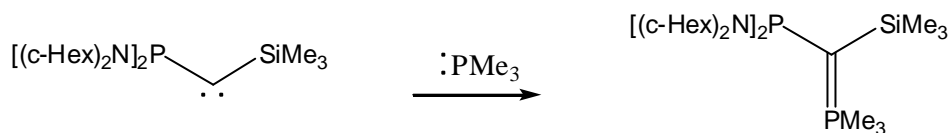
Schéma 6c : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 6



Ce type de mécanisme est tout à fait compatible avec la réactivité connue à ce jour pour ce type de composés.

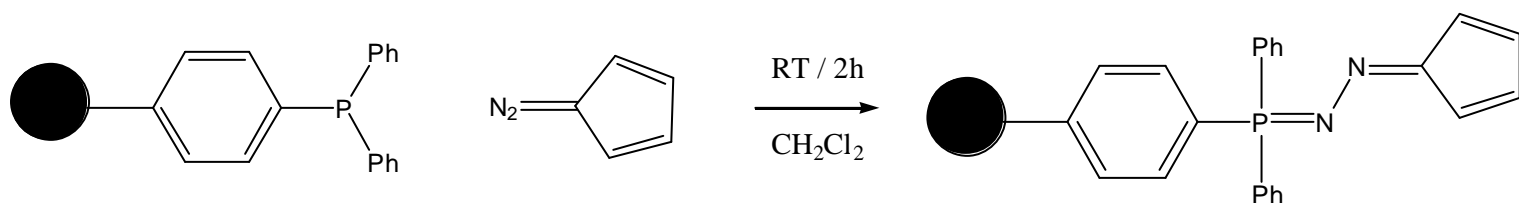
En effet, les phosphino(silyl)carbènes réagissent communément avec les phosphines riches en électrons pour conduire aux ylures correspondants (*Figure 23*). Ce type de réactivité a d'ailleurs été largement étudiée au sein de notre groupe [8].

Figure 23 : réaction d'un phosphino(silyl)carbène avec une phosphine



Par ailleurs, la réaction entre une phosphine et une fonction diazoïque a été découverte en 1919 par Staudinger et Meyer, qui ont donné leurs noms à cette réaction (*Figure 24*) [9].

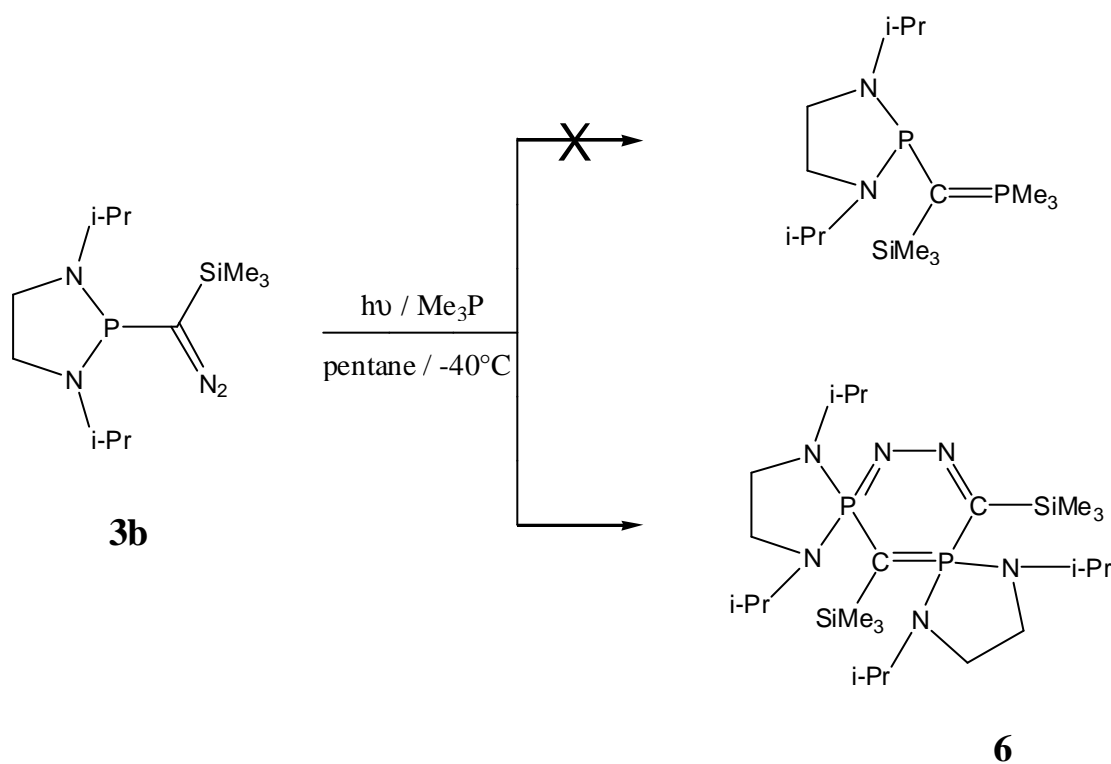
Figure 24 : réaction entre une phosphine supportée et un composé diazoïque



Afin de valider le mécanisme proposé, nous avons réalisé la photolyse du diazométhane **3b** en présence d'une phosphine, afin de former un ylure isolable et caractérisable.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la triméthylphosphine (Me_3P), facilement accessible car commerciale (*Schéma 7*). L'ylure attendu n'a pas été obtenu. On observe la formation quantitative du composé **6**. L'addition d'une molécule de diazométhane **3b** sur le carbène **4b** postulé, est donc plus rapide que celle de Me_3P . La fonction phosphine du diazométhane **3b** semble donc plus réactive.

*Schéma 7 : photolyse du diazométhane **3b** en présence de Me_3P*

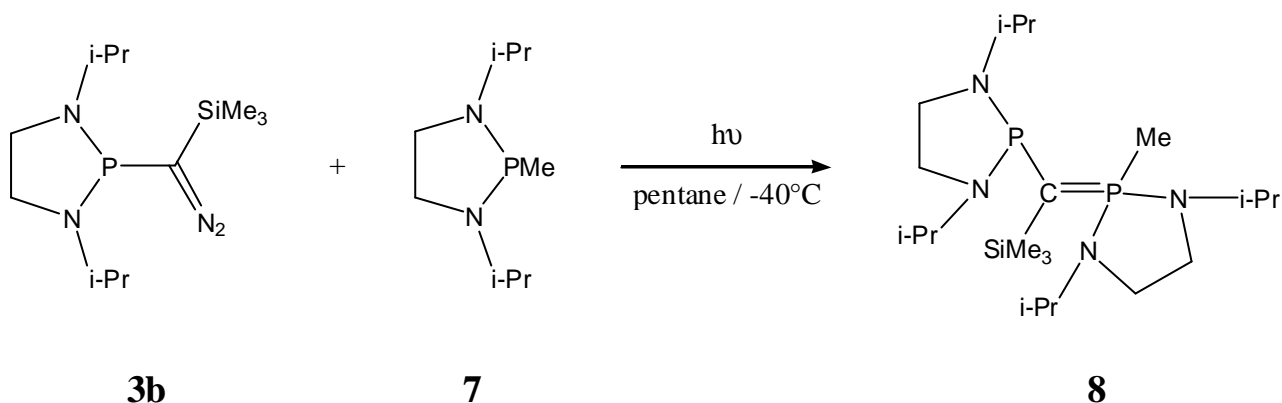


Pour rester au plus près des conditions de formation du composé **6**, nous avons alors choisi de synthétiser un mine de **3b**, la phosphine **7**.

La photolyse du diazométhane **3b** à -40°C , en présence d'un équivalent de phosphine **7**, a conduit à la formation quantitative de l'ylure **8**, se présentant en RMN ^{31}P sous la forme d'un système AX ($\delta = 54,2$ et $127,7$ ppm ; $J_{\text{PP}} = 147$ Hz) (*Schéma 8*). De plus, le signal à $127,7$ ppm est caractéristique des diaminophosphines. Et le signal à $54,2$ ppm est proche des valeurs généralement obtenues pour des ylures du phosphore. Ces résultats, ainsi

que la caractérisation complète par spectroscopie RMN, sont en accord avec la formation de l'ylure attendu **8**, résultant formellement du piégeage du carbène **4b** intermédiairement formé.

Schéma 8 : photolyse du diazométhane **3b** en présence de phosphine **7**

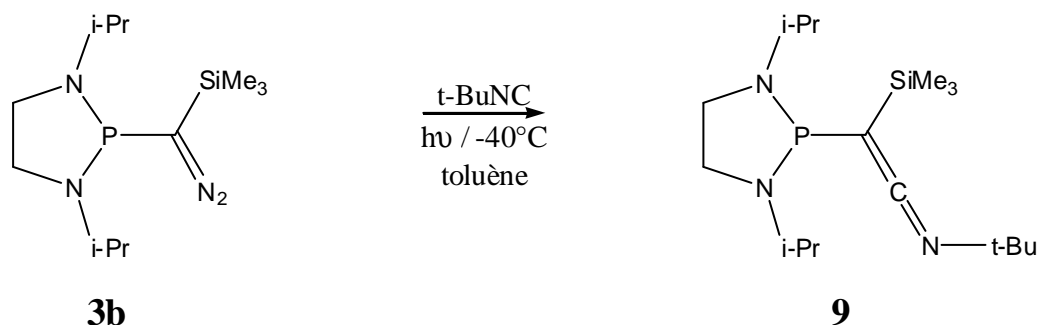


Cette réaction, par opposition à la réaction avec Me_3P , nous suggère une grande nucléophilie pour une phosphine intégrée dans un cycle à 5 chaînons. Cela peut s'expliquer par une contrainte de cycle, qui « dégage » la paire libre du phosphore et exalte ainsi sa nucléophilie.

Afin de s'assurer de la formation intermédiaire du carbène **4b**, la réaction suivante a été réalisée : il s'agit de la photolyse du diazométhane **3b** en présence de tertibutylisonitrile (t-BuNC) (Schéma 9). En effet ce réactif est connu pour réagir avec les phosphinocarbenes pour conduire aux cétèneimines correspondantes [1].

La photolyse du diazométhane **3b** réalisée à -40°C en présence de 3 équivalents de tBuNC, conduit à la formation de la cétèneimine attendue **9**, caractérisée par spectroscopie RMN ainsi que par spectroscopie infrarouge ($\nu = 1979 \text{ cm}^{-1}$).

Schéma 9 : photolyse du diazométhane **3b** en présence de tBuNC



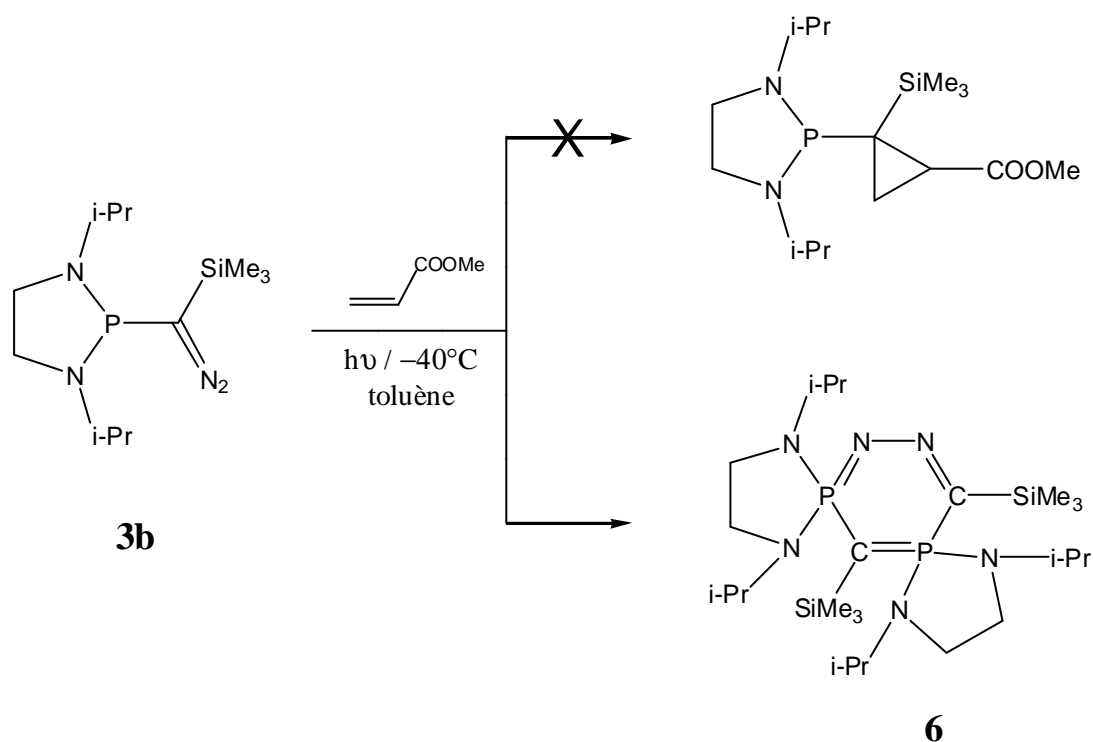
Ceci confirme donc la formation intermédiaire du carbène **4b**.

Ces 2 réactions (photolyse du diazométhane **3b** avec la phosphine **7** et avec t-BuNC) valident le mécanisme proposé précédemment pour expliquer la formation du composé **6**. Elles montrent également qu'il est possible de piéger le carbène intermédiaire formé, et que celui-ci réagit comme les phosphino(silyl)carbènes stables.

L'objectif final étant de réaliser des réactions de cyclopropanation, il n'est pas nécessaire que le carbène à utiliser soit stable. En effet, il suffirait de le générer in situ en présence d'alcènes.

C'est pourquoi, la photolyse du composé diazoïque **3b** a été réalisée à -40°C en présence d'acrylate de méthyle. Mais aucune trace du cyclopropane attendu n'a été observé, le composé **6**, déjà caractérisé, étant obtenu quantitativement (*Schéma 10*).

*Schéma 10 : photolyse du diazométhane **3b** en présence d'acrylate de méthyle*



Il semblerait donc que la formation du composé **6** soit cinétiquement favorisée par rapport à la réaction de cyclopropanation, même si l'on se place en présence d'un large excès d'acrylate de méthyle.

Le [(bis-diisopropylamino)phosphino](trimethylsilyl)carbène étant stable, il nous a paru naturel de remettre en cause, non plus des phénomènes de tensions de cycle mais tout simplement des facteurs liés à l'encombrement stérique, ce dernier étant depuis toujours connu comme primordial pour la synthèse de carbènes stables.

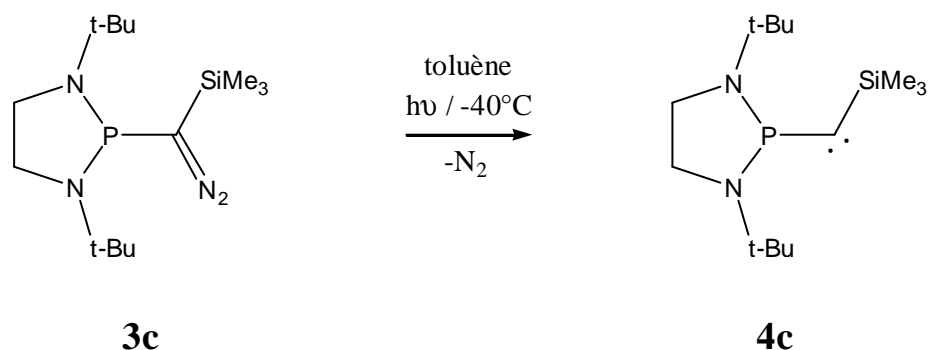
Nous avons donc envisagé d'augmenter l'encombrement stérique autour du phosphore, en remplaçant les groupes isopropyles sur l'azote par des groupes tertibutyles.

II.3 A partir de la N,N'-ditertiobutyl-1,2-ethanediamine

La photolyse du phosphino(silyl)diazométhane **3c** a été réalisée à -40°C , dans le toluène. Elle conduit à la formation quantitative du carbène attendu **4c**. En RMN ^{31}P , il se présente sous la forme d'un signal à $-36,0$ ppm, caractéristique des phosphino(silyl)carbènes (*Schéma 11*).

Le carbène **4c** est stable à température ambiante pendant plusieurs heures.

Schéma 11 : synthèse du carbène 4c



La différence de stabilité entre le carbène **4b** et le carbène **4c** illustre une fois de plus l'importance primordiale de l'encombrement stérique pour stabiliser un centre carbénique.

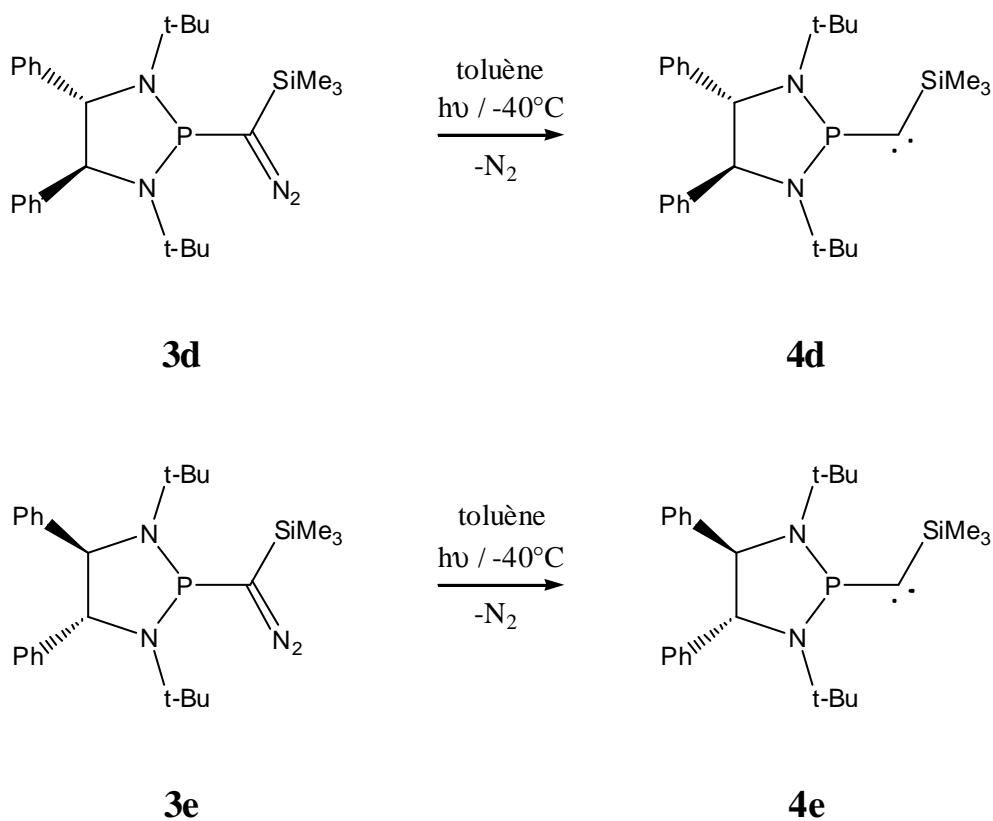
II.4. A partir de la (S,S)- et de la (R,R)-N,N'-ditertiobutyl-1,2-éthane diamine

II.4.a. Synthèse du premier (phosphino)carbène optiquement actif

Le carbène **4c** comporte un phosphore substitué par une diamine. Comme nous l'avons indiqué au cours de l'introduction, cela nous ouvre la voie vers la synthèse de carbènes optiquement actifs, car il suffit alors d'utiliser une diamine à symétrie C_2 . En effet la synthèse de la (S,S)- et de la (R,R)-N,N'-ditertiobutyl-1,2-ethanediamine (respectivement **1d** et **1e**) a déjà été décrite dans la littérature [10].

La photolyse des composés diazoïques **3d** et **3e** à -40°C , a alors conduit aux premiers (phosphino)carbènes chiraux **4d** et **4e** (RMN ^{31}P : $\delta = -32,7$ ppm, déplacement chimique voisin de celui du carbène achiral similaire **4c**) (*Schéma 12*).

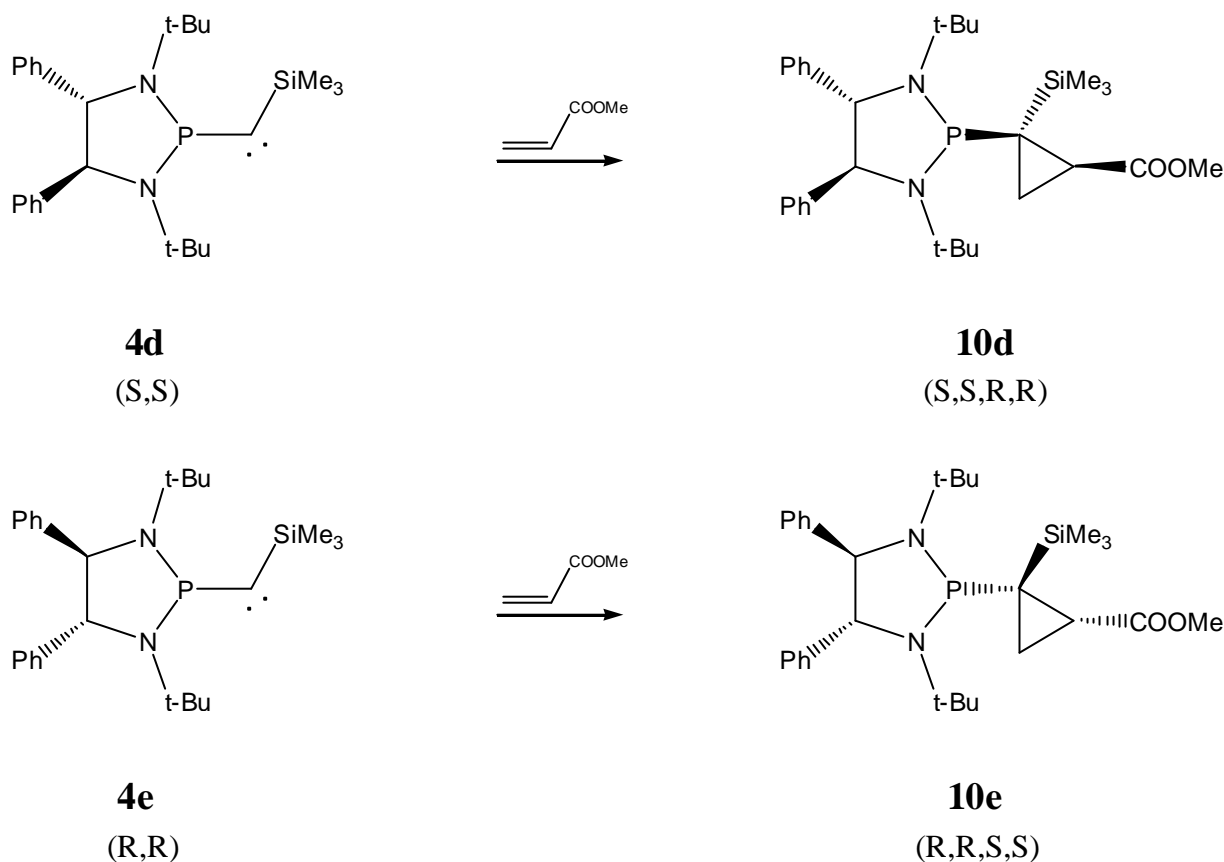
Schéma 12 : synthèse des carbènes 4d et 4e



II.4.b. Applications en synthèse organique : cyclopropanation énantiosélective

Les premiers phosphino(silyl)carbènes chiraux étant obtenus quantitativement, nous les avons engagés dans une réaction de cyclopropanation avec l'acrylate de méthyle, afin d'étudier la stéréosélectivité de la réaction (*Schéma 13*).

Schéma 13 : réactions de cyclopropanation des carbènes optiquement actifs 4d et 4e avec l'acrylate de méthyle

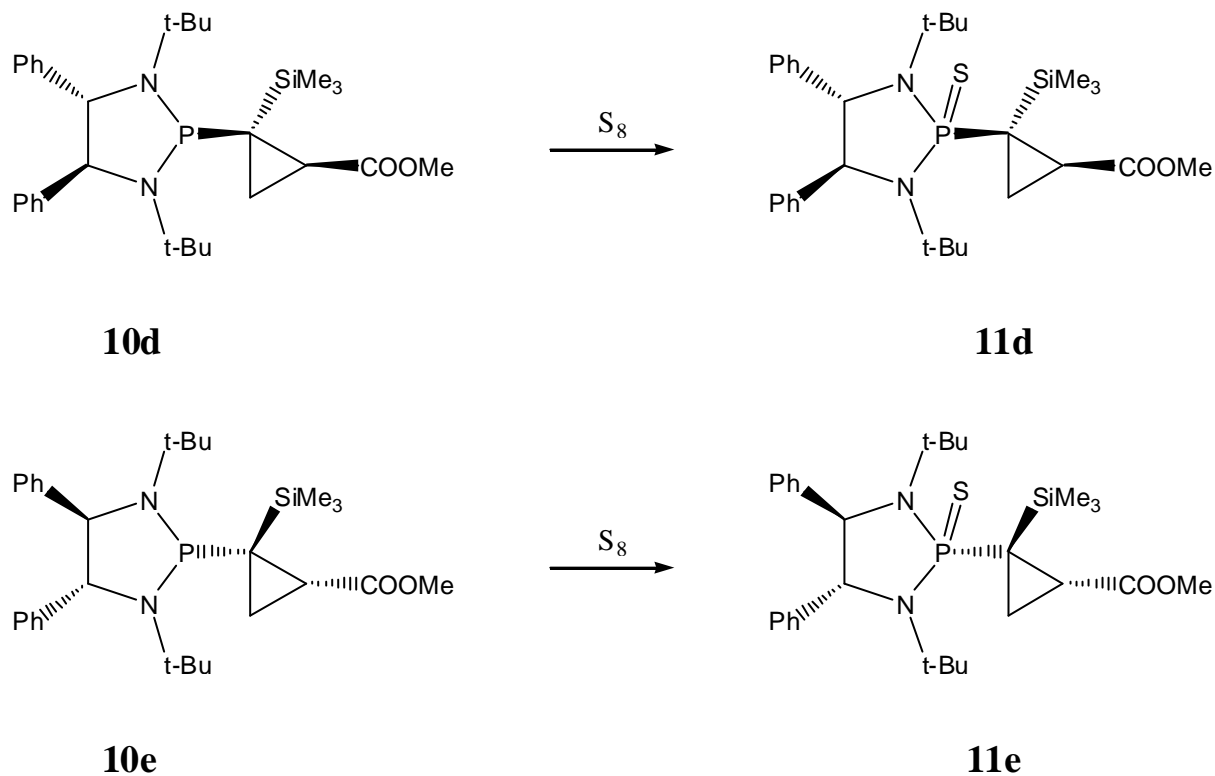


Compte tenu de l'addition syn par rapport à l'atome de phosphore (détaillée dans l'introduction) et du caractère optiquement pur du carbène **4d** (respectivement **4e**), 2 diastéréoisomères pouvaient être formés. Or en RMN ³¹P, on observe l'apparition d'un seul signal à 126 ppm, indiquant qu'un seul diastéréoisomère a été formé (de > 98 %). La réaction est donc diastéréosélective.

Afin de déterminer la configuration absolue des centres stéréogènes formés, il était nécessaire d'obtenir des monocristaux en vue de réaliser une étude par diffraction des rayons X.

Pour cela, les solutions de cyclopropanes **10** ont été traitées avec un équivalent de soufre élémentaire, afin d'oxyder le phosphore (Schéma 14). Les thioxophosphoranyl **11** correspondants peuvent alors être purifiés par chromatographie sur colonne.

Schéma 14 : oxydation des cyclopropanes **10** à l'aide de soufre élémentaire



Les thioxophosphoranyl **11** ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN. Leurs pouvoirs rotatoires respectifs ont également été mesurés (**11d** : $\alpha_D = +19,2$ et **11e** : $\alpha_D = -19,2$) indiquant qu'il s'agit d'un couple d'énantiomères. Ils ont également été cristallisés à l'aide d'une solution de pentane/éther. L'étude par rayons X de ces monocristaux a été réalisée, permettant de déterminer sans ambiguïté, la configuration absolue des carbones asymétriques formés (Figures 25 et 26).

Figure 25 : Structure par diffraction des rayons X du cyclopropane 11d

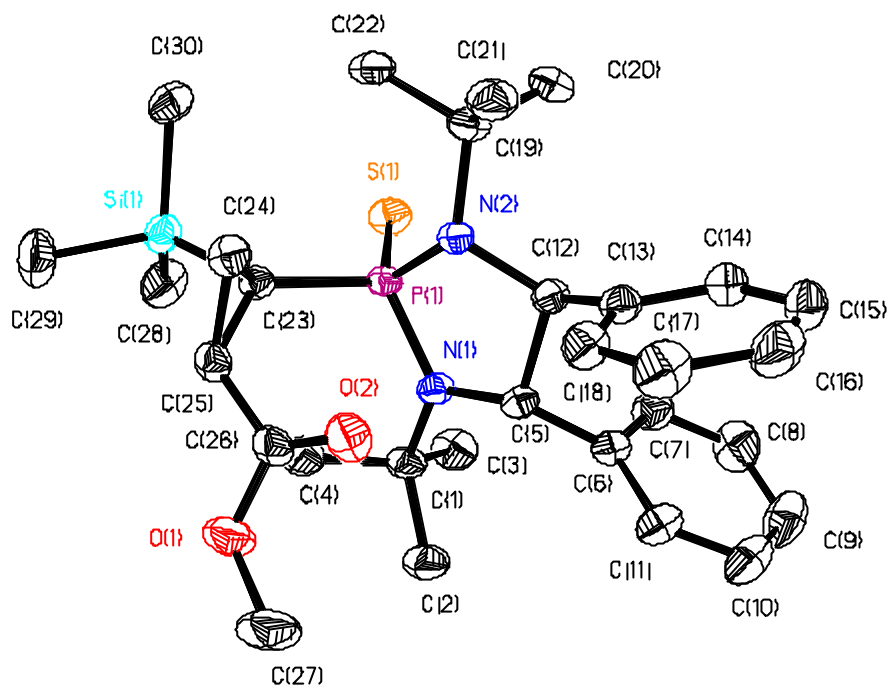
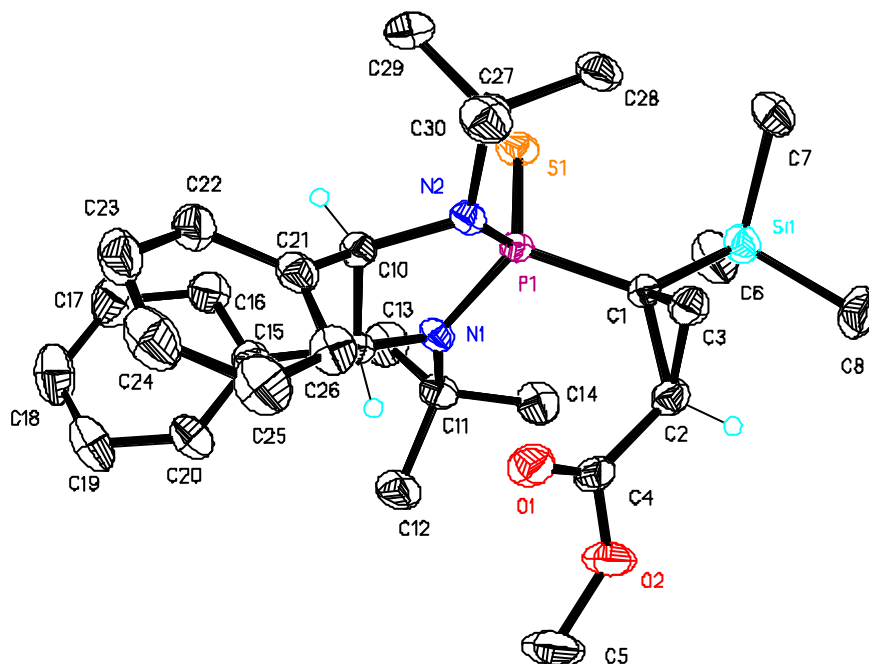


Figure 26 : Structure par diffraction des rayons X du cyclopropane 11e



Comme nous l'avons vu lors de l'introduction, il est possible de rationaliser la formation d'un seul énantiomère au cours de la réaction, en s'intéressant à l'approche des réactifs et en prenant en compte des facteurs stériques.

Prenons l'exemple du carbène **4d** : compte tenu de l'interaction orbitale secondaire entre l'atome de phosphore et le substituant R de l'alcène (ici R = COOMe), il n'y a que 2 possibilités d'approches de l'alcène, soit par l'arrière (*Figure 27a*), soit par l'avant (*Figure 27b*). Dans le second cas, il y a une gêne stérique, représentée par le groupe phényle supérieur, qui bloque cette approche. Dans le premier cas, cette gêne n'existe pas et la réaction peut avoir lieu. Il n'y a donc qu'une seule approche possible, ce qui conduit à la formation exclusive d'un seul isomère.

Figure 27a : approche favorisée de l'alcène dans le cas du carbène 3d

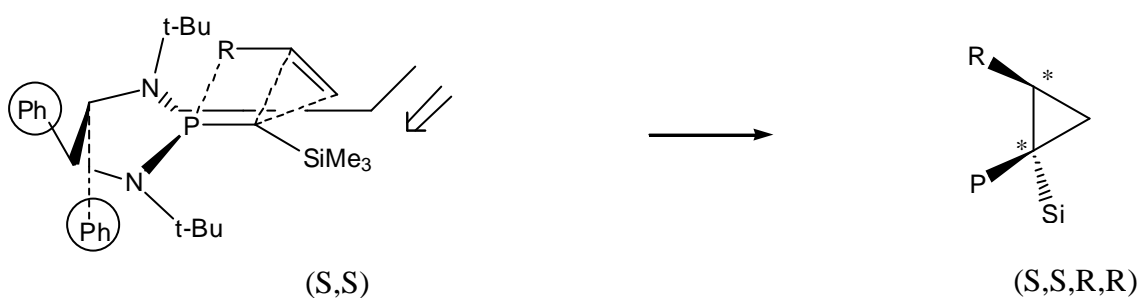
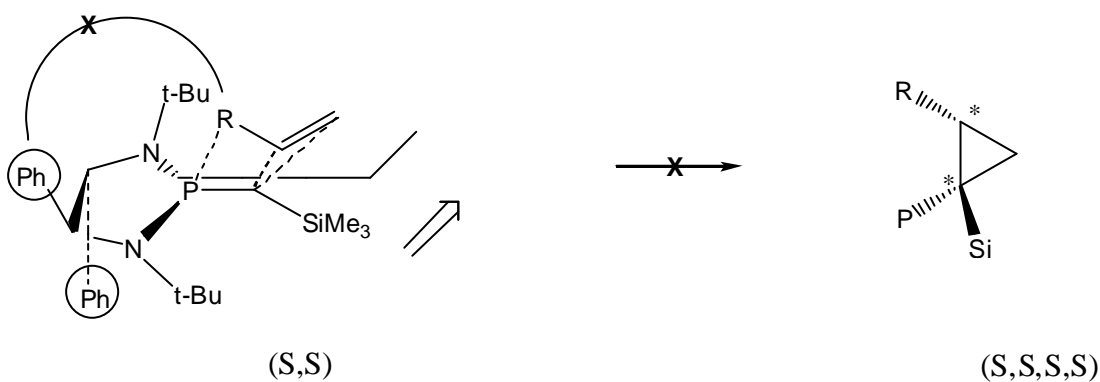


Figure 27b : approche défavorisée de l'alcène dans le cas du carbène 3d

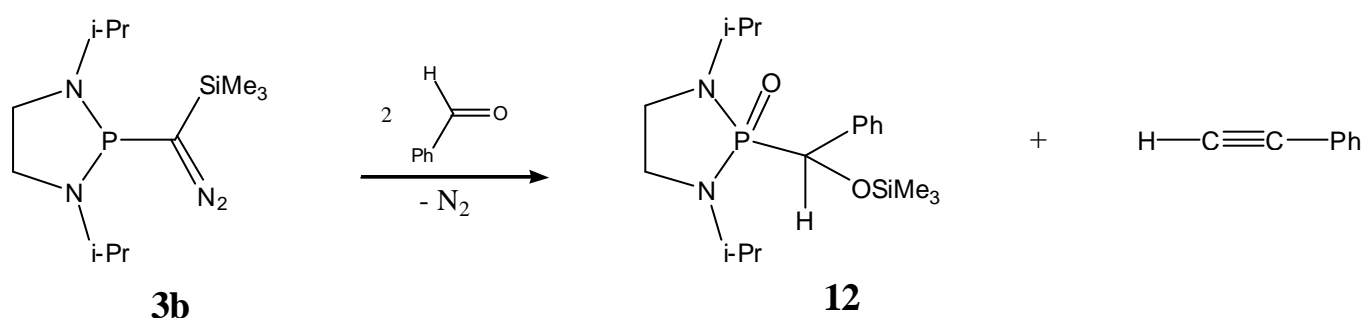


III. Réactivité originale du diazométhane 3b

Nous avons également voulu étudier la possibilité d'une réaction d'époxydation avec le carbène transitoire **4b**. Pour cela, il fallait photolyser le diazométhane **3b** en présence d'un aldéhyde, tel que le benzaldéhyde.

Lors de l'ajout d'un équivalent de benzaldéhyde, sur une solution de toluène contenant le diazométhane **3b**, on observe, avant photolyse, un dégagement gazeux, correspondant vraisemblablement à la perte d'une molécule de diazote. En RMN ^{31}P , on observe l'apparition d'un signal à 31 ppm. On note également qu'il reste environ la moitié du produit de départ **3b**. On rajoute alors un deuxième équivalent de benzaldéhyde. Cela conduit à un dégagement gazeux et à la disparition complète en RMN ^{31}P du signal correspondant au diazométhane **3b**. La réaction consomme donc 2 équivalents d'aldéhyde (Schéma 15).

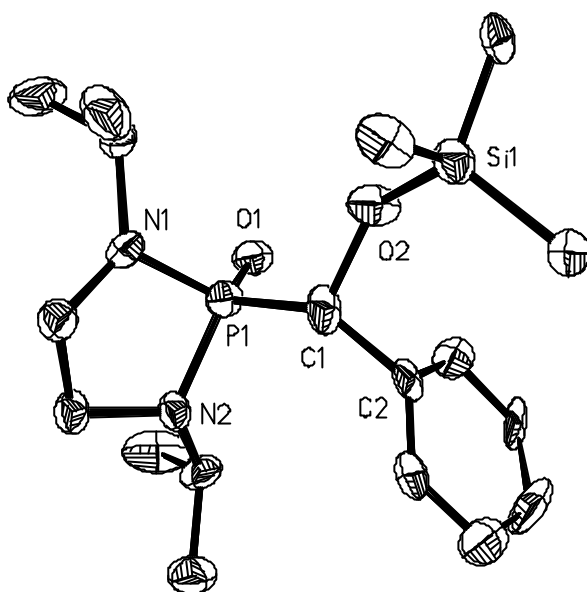
Schéma 15 : réaction du diazométhane 3b avec le benzaldéhyde



Les données de RMN ne nous permettant pas de déterminer la structure exacte du composé obtenu, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des monocristaux obtenus par refroidissement à -30°C d'une solution dans l'éther.

La structure originale du composé **12** a ainsi pu être établie sans aucune ambiguïté (Figure 28).

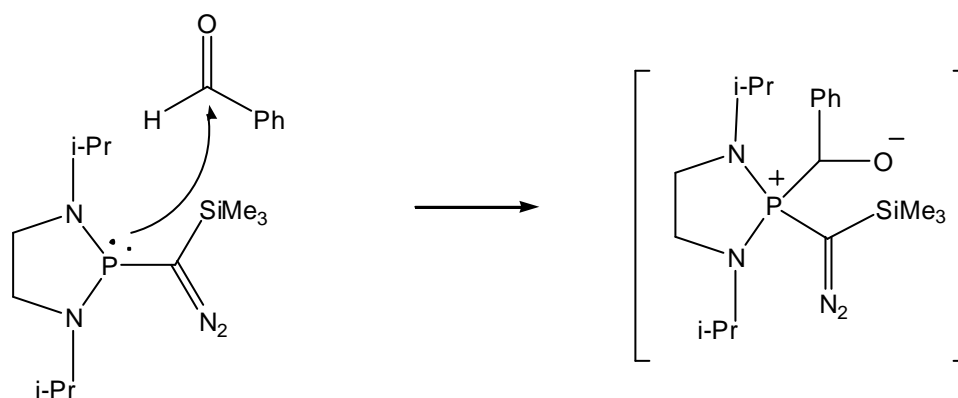
Figure 28 : Structure par diffraction des rayons X du composé 12



On reconnaît le squelette du benzaldéhyde (enchaînement Ph-C-O), directement greffé sur le phosphore, ce qui nous permet d'envisager le mécanisme suivant.

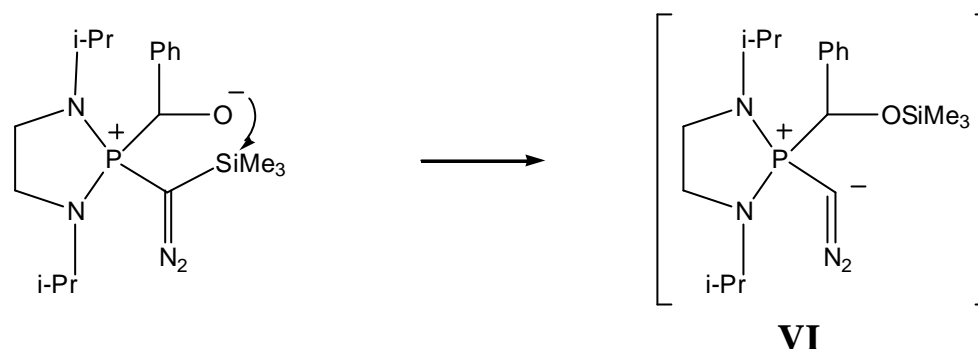
Le mécanisme de formation du composé **6**, a mis en évidence la grande nucléophilie du phosphore, géométriquement contraint dans le cycle à 5 chaînons (*Schéma 6b*). On peut donc postuler l'attaque nucléophile du phosphore du diazométhane **3b** sur le carbone électrophile du benzaldéhyde (*Schéma 16a*).

Schéma 16a : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 12



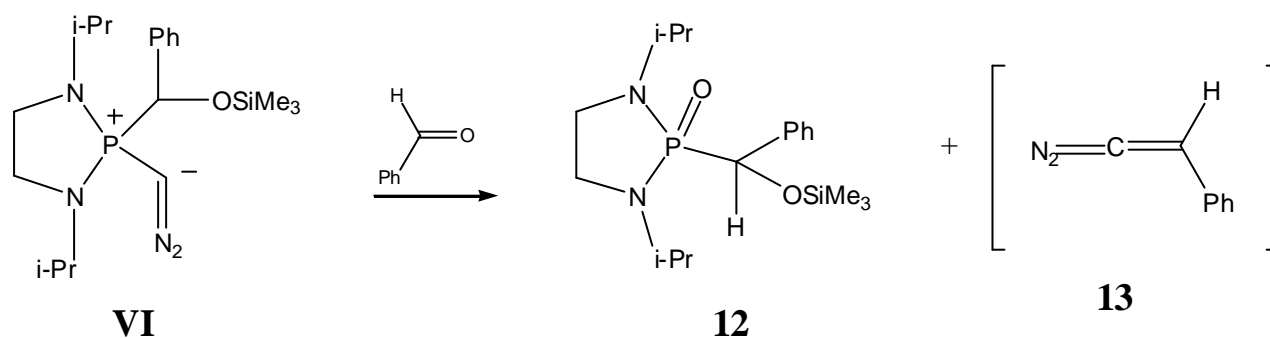
Compte tenu de l'affinité oxygène/silicium, on peut supposer l'attaque de l'oxygène négativé sur le groupement triméthylsilyle, pour conduire à la formation d'un diazométhylène phosphorane intermédiaire **VI** (*Schéma 16b*) [11-14].

Schéma 16b : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 12



Il s'agirait ensuite d'une simple réaction de Wittig entre l'ylure **VI** et le deuxième équivalent de benzaldéhyde, pour conduire à la formation du composé **12** et au diazocumulène **13** (Schéma 16c).

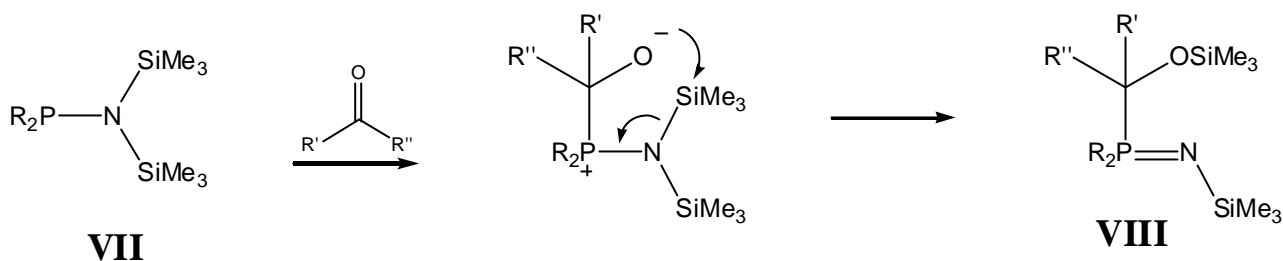
Schéma 16c : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 12



Cette réaction permet donc de transférer efficacement le motif CN_2 . Bien sûr le diazocumulène **13** n'est pas stable, il perd instantanément une molécule de diazote pour donner, après réarrangement, le phénylacétylène, qui a été caractérisé comme produit de la réaction, par spectroscopie infrarouge ($\nu = 2163$ et 3190 cm^{-1} correspondant à l'élongation respectivement de la triple liaison $\text{C}=\text{C}$ et de la liaison $\text{C}-\text{H}$).

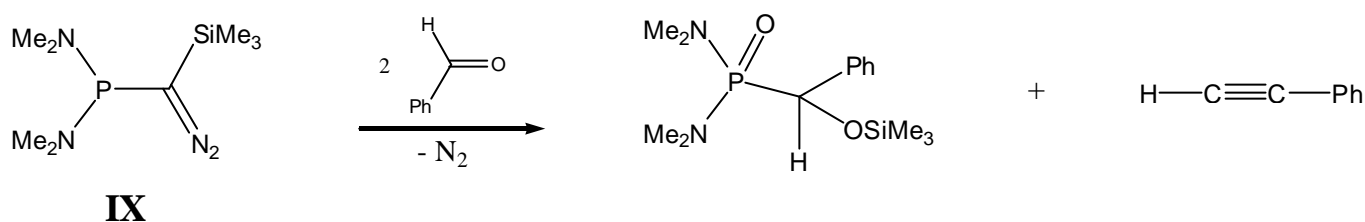
Ce mécanisme rappelle celui reporté par Morton et Neilson en 1982, pour la réaction des silylaminophosphines **VII** avec des dérivés carbonyles conduisant à la formation des phosphinimines correspondantes **VIII** [15]. (Figure 29).

Figure 29 : formation de phosphinimines à partir d'une silylaminophosphine et d'un dérivé carbonylé



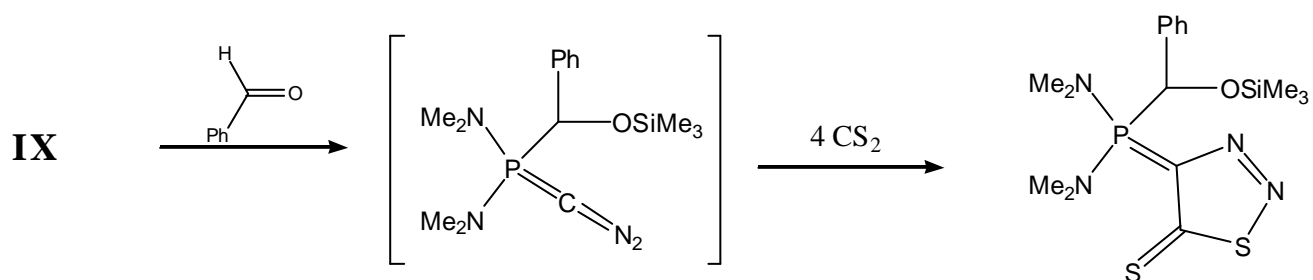
Le mécanisme proposé ci-dessus a été récemment validé par Ona Illa à l'université de Barcelone en Espagne. En effet une réactivité similaire a été observée entre le diazométhane **IX** et différents aldéhydes (Figure 30).

Figure 30 : réaction du diazométhane **IX** avec le benzaldéhyde



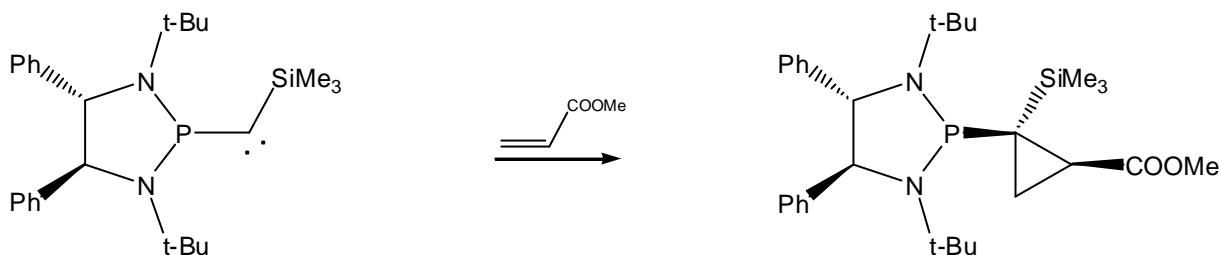
Dans ce cas, le diazométhylène phosphorane intermédiaire a pu être piégé, à l'aide de quatre équivalents de CS₂, via une cycloaddition [3+2], validant ainsi le mécanisme postulé précédemment (Figure 31).

Figure 31 : piégeage du diazométhylène intermédiaire avec 4 équivalents de CS₂

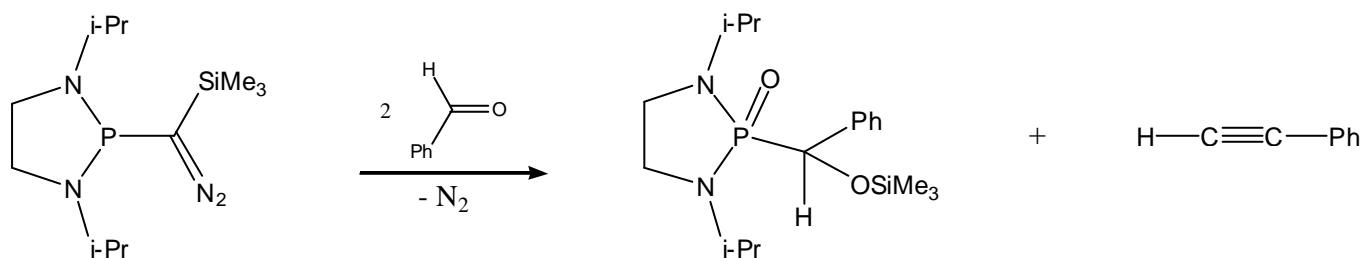


IV. Conclusion

Nous avons synthétisé les premiers phosphino(silyl)carbènes optiquement purs en greffant sur le phosphore une diamine à symétrie C_2 . Ils réalisent des réactions de cyclopropanation hautement stéréosélectives puisque l'excès diastéréoisomérique excède 98%.



Par ailleurs, cette étude met en évidence la réactivité originale des diaminophosphine de type « **pince** » où le phosphore est inclus dans un cycle à 5 chaînons. La contrainte de cycle conduit au dégagement de la paire libre du phosphore qui devient alors plus accessible et donc plus réactive. En effet lorsque le groupement tertibutyle est remplacé par un groupement isopropyle, moins encombrant, le composé diazoïque correspondant réagit spontanément avec deux équivalents de benzaldéhyde pour conduire après dégagement d'azote au phénylacétylène et à un oxyde de phosphine.

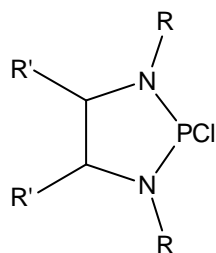


V. Bibliographie

1. Igau, A.; Grützmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
2. Baceiredo, A.; Igau, A.; Bertrand, G.; Menu, M.J.; Dartiguenave, Y.; Bonnet, J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7868.
3. Svava, J.; Fluck, E.; Riffel, H., *Z. Naturforsch.*, **1985**, *40b*, 1258.
4. Neumüller, B.; Fluck, E., *Phosphorus Sulfur*, **1986**, *29*, 23.
5. Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Savin, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 998.
6. Krysiak, J.; Lyon, C.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Mikolajczyk, M.; Bertrand, G., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1982.
7. Staudinger, H.; Meyer, J., *Helv. Chim. Acta*, **1919**, *2*, 635.
8. Goumri-Magnet, S.; Polishchuck, O.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Marsden, C.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 3727.
9. Minutolo, F.; Katzenellenbogen, J.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1617.
10. Mangeney, P.; Tejero, T.; Alexakis, A.; Grosjean, F.; Normant, J.F., *Synthesis*, **1988**, 255.
11. Sotiropoulos, J. M.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4711.
12. Sotiropoulos, J. M.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *Bull. Soc. Chim. France*, **1992**, *129*, 367.
13. Baceiredo, A.; Nieger, M.; Niecke, E.; Bertrand, G., *Bull. Soc. Chim. France*, **1993**, *130*, 757.
14. Dubau-Assibat, N.; Baceiredo, A.; Dahan, F.; Bertrand G., *Bull. Soc. Chim. France*, **1995**, *132*, 1139.
15. Morton, D. W.; Neilson, R. H., *Organometallics*, **1982**, *1*, 289.

Partie Expérimentale

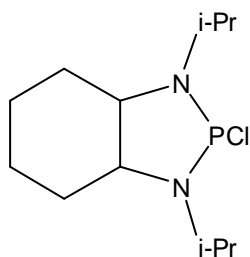
Procédure générale pour la synthèse des chloro-phosphines 2 :



A une solution de diamine **1** dans le toluène (18 mmol dans 30 mL de toluène) en présence de 3 équivalents de triéthylamine, est ajouté à 0°C un équivalent de trichlorophosphine. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante, puis agité pendant 2h. La formation de sels est observée. Le mélange est alors filtré et les sels lavés plusieurs fois à l'aide de pentane.

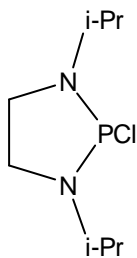
Après évaporation des solvants sous vide, les chloro-phosphines **2** sont obtenues sous la forme d'huiles incolores avec de bons rendements.

Caractérisation de la chloro-phosphine 2a :



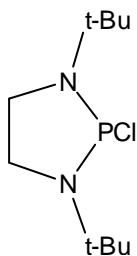
Cf.: Blazis, V. ; de la Cruz, A. ; Koeller, K. ; Spilling, C.D. , *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, 75, 159

Caractérisation de la chloro-phosphine 2b :



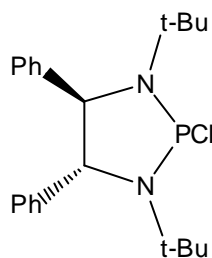
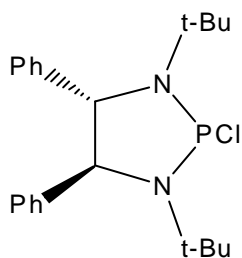
Cf.: Stader, C. ; Dissertation, Universität Bayreuth, **1988**

Caractérisation de la chloro-phosphine 2c :



Cf.: King, R.B. ; Sundaram, P.M., *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1784

Caractérisation des chloro-phosphines 2d et 2e :



RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; C_6D_6) :
176,0 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; C_6D_6) :
1,25 ppm (s , 18H , CCH_3)
4,52 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 6,1$ Hz , 2H, NCH)
7,32 ppm (m , 10H , CH_{aro})

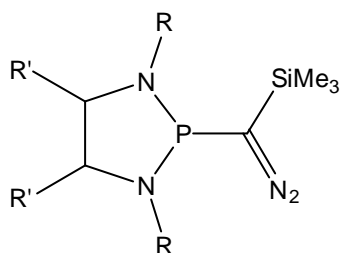
RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
30,5 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 11,9$ Hz , CCH_3)
55,1 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz , NCCCH_3)
75,0 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 11,1$ Hz , NCH)
127,4 ppm (s, CH_{aro})
127,8 ppm (s, CH_{aro})
128,7 ppm (s, CH_{aro})
143,6 ppm (s, C_{aro})

Activité optique (c = 0,05 mol.L $^{-1}$; CH_2Cl_2)

2d : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 25,4$

2e : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 25,4$

Procédure générale pour la synthèse des phosphino-silyl-diazométhane 3 :



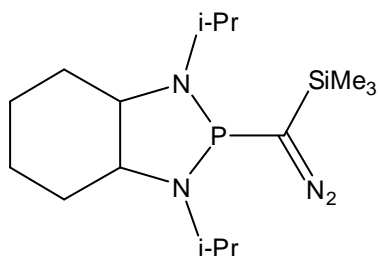
A une solution de triméthyl-silyl-diazométhane dans le THF (5 mmol dans 10 mL de THF) est ajouté goutte à goutte à -80°C , un équivalent de butyllithium. La solution est maintenue sous agitation à -80°C pendant 30 min.

Puis un équivalent de chlorophosphine **2** (5 mmol dans 10mL de THF) est ajouté à -80°C . La solution est maintenue sous agitation à -80°C pendant 30 min, puis remonte à température ambiante et est agité pendant 1h.

Le solvant est évaporé sous vide. Les sels de lithium sont précipités puis lavés 2 fois à l'aide de 5 mL de toluène.

Après évaporation des solvants, les phosphino-silyl-diazométhane **3** sont obtenus sous la forme d'huiles jaune-orangé avec de bons rendements.

Caractérisation du phosphino-silyl-diazométhane 3a :



Rendement : 95%

RMN ³¹P (81 MHz ; 298K ; CDCl₃) :
93,4 ppm

RMN ¹H (200 MHz ; 298K ; CDCl₃) :

0,19 ppm (s , 9H , SiCH₃)

1,16 ppm (d , ³J_{HH} = 6,9 Hz , 3H , NCHCH₃)

1,18 ppm (d , ³J_{HH} = 6,9 Hz , 3H , NCHCH₃)

1,21 ppm (d , ³J_{HH} = 6,9 Hz , 3H , NCHCH₃)

1,32 ppm (d , ³J_{HH} = 6,9 Hz , 3H , NCHCH₃)

1,73 – 2,51 (m , 8H , CH₂)

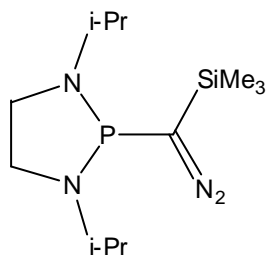
2,98 ppm (m , 2H , NCH)

3,43 ppm (sept-d , ³J_{HH} = 6,9 Hz et ³J_{PH} = 13,8 Hz , 2H , NCH)

IR (toluène) :

ν = 2019 cm⁻¹ (C=N₂)

Caractérisation du phosphino-silyl-diazométhane 3b :



Rendement : 92%

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
106,0 ppm

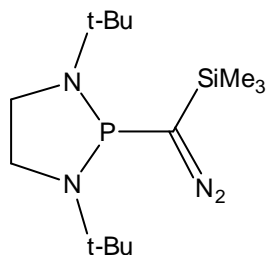
RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
0,28 ppm (s , 9H , SiCH_3)
1,32 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz , 12H , NCHCH_3)
3,11 ppm (m , 2H , NCH)
3,40 ppm (m , 4H , NCH_2)

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
-0,6 ppm (s , SiCH_3)
21,9 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz , NCHCH_3)
22,8 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 9,2$ Hz , NCHCH_3)
46,8 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz , NCH_2)
48,4 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 17,5$ Hz , NCH)

le CN_2 n'est pas observé

IR (toluène) :
 $\nu = 2026 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{N}_2$)

Caractérisation du phosphino-silyl-diazométhane 3c :



Rendement : 90%

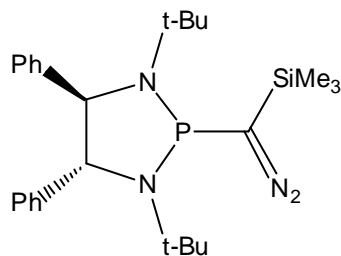
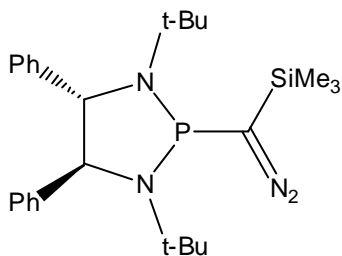
RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
97,0 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
0,00 ppm (s , 9H , SiCH_3)
1,10 ppm (s , 18H , NCCH_3)
2,79 ppm (m , 2H , NCH_2)
3,21 ppm (m , 2H , NCH_2)

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
0,7 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 3,0$ Hz , SiCH_3)
29,1 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 10,0$ Hz , CCH_3)
39,2 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 15,0$ Hz , CN_2)
41,1 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz , CCH_3)
45,3 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz , NCH_2)

IR (toluène) :
 $\nu = 2020 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{N}_2$)

Caractérisation des phosphino-silyl-diazométhanes 3d et 3e :



Rendement : 89%

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; C_6D_6) :
116,3 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; C_6D_6) :
0,29 ppm (s , 9H , SiCH_3)
1,20 ppm (s , 9H , NCCH_3)
1,24 ppm (s , 9H , NCCH_3)
4,57 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz , 1H , NCH)
4,91 ppm (dd , $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz et $^3J_{\text{PH}} = 3,0$ Hz , 1H , NCH)
7,21 ppm (m , 10H , CH_{aro})

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
1,4 ppm (s , SiCH_3)
30,3 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 11,9$ Hz , NCCH_3)
31,0 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 11,8$ Hz , NCCH_3)
32,8 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 56,1$ Hz , CN_2)
54,8 ppm (s , NCCH_3)
56,1 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 24,8$ Hz , NCCH_3)
73,6 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 10,1$ Hz , NCH)
74,4 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz , NCH)
127,7 ppm (s , CH_{aro})
128,0 ppm (s , CH_{aro})
128,5 ppm (s , CH_{aro})
144,6 ppm (s , C_{aro})

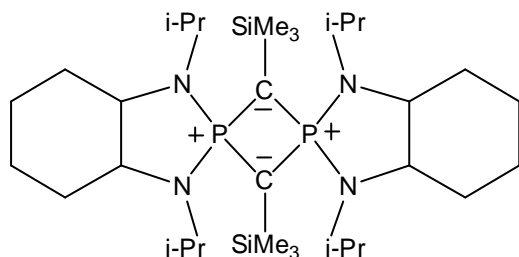
IR (toluène) :
 $\nu = 2018 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{N}_2$)

Activité optique (c = 0,06 mol.L $^{-1}$; toluène)

3d : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18,8$

3e : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18,7$

Synthèse du diphosphate 5 :



Une solution de phosphino-silyl-diazométhane **3a** dans le toluène (0.3 mmol dans 2 mL de toluène) est irradiée à 312 nm pendant une nuit à -40°C .

Le diphosphate **5** cristallise au cours de la réaction., sous forme de cristaux blancs.

Rendement : 75%

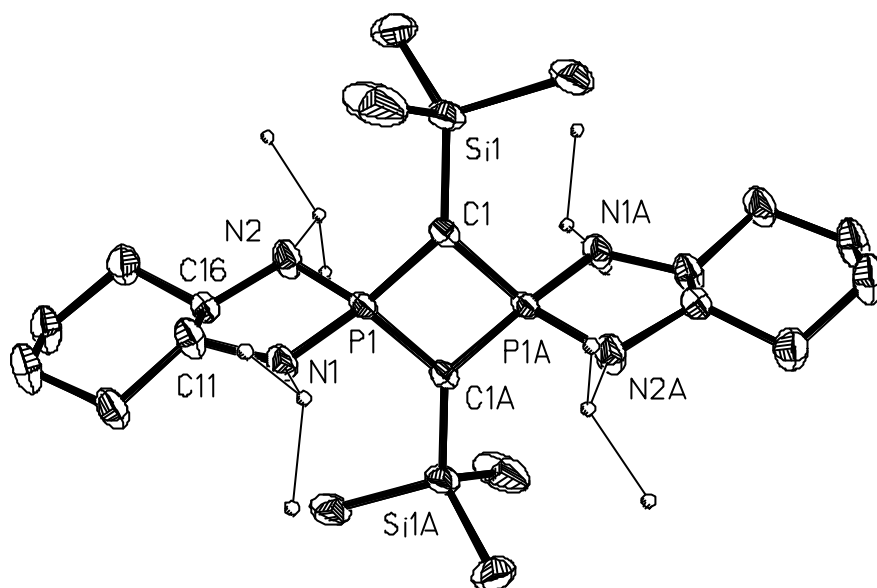
Point de Fusion : 250°C (décomposition)

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
48,8 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
0,28 ppm (s , 9H , SiCH_3)
0,32 ppm (s , 9H , SiCH_3)
1,30 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz , 12H , NCHCH_3)
1,34 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz , 12H , NCHCH_3)
1,00 – 1,47 ppm (m , 8H , CH_2)
2,10 ppm (m , 8H , CH_2)
2,79 ppm (m , 4H , NCH)
4,14 ppm (sept , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz , 4H , NCHCH_3)

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
1,3 ppm (s , SiCH_3)
4,0 ppm (s , SiCH_3)
19,3 ppm (s , NCHCH_3)
24,4 ppm (s , CH_2)
25,7 ppm (s , NCHCH_3)
32,8 ppm (s , CH_2)
43,9 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 21,6$ Hz , NCH)
60,1 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 20,4$ Hz , NCH)

Structure par diffraction des rayons X



Empirical formula	C ₁₆ H ₃₃ N ₂ P Si	
Formula weight	312.50	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.3659(19) Å	α = 65.165(3)°
	b = 10.4616(19) Å	β = 65.088(3)°
	c = 10.968(2) Å	γ = 67.073(3)°
Volume	945.7(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.097 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.204 mm ⁻¹	
F(000)	344	
Crystal size	0.2 x 0.3 x 0.4 mm ³	
Theta range for data collection	2.15 to 26.47°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5492	
Independent reflections	3779 [R(int) = 0.0830]	
Completeness to theta = 26.47°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.776794	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3779 / 213 / 243	

Goodness-of-fit on F²

1.089

Final R indices [I>2sigma(I)]

R1 = 0.0519, wR2 = 0.1352

R indices (all data)

R1 = 0.0626, wR2 = 0.1448

Largest diff. peak and hole

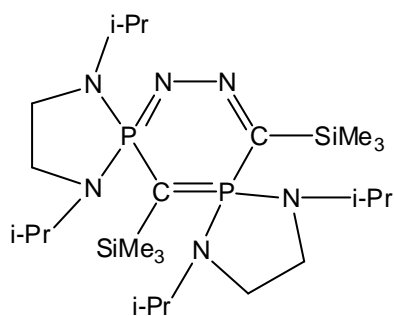
0.697 and -0.627 e.Å⁻³

Bond lengths [Å]		Angles [°]	
P(1)-N(2)	1.6847(19)	N(2)-P(1)-N(1)	92.43(14)
P(1)-N(1)	1.688(4)	N(2)-P(1)-N(1')	90.1(4)
P(1)-N(1')	1.721(15)	N(1)-P(1)-N(1')	18.7(4)
P(1)-C(1)	1.729(2)	N(2)-P(1)-C(1)	116.49(10)
P(1)-C(1)#1	1.744(2)	N(1)-P(1)-C(1)	124.69(16)
P(1)-P(1)#1	2.4148(11)	N(1')-P(1)-C(1)	110.0(4)
C(1)-P(1)#1	1.744(2)	N(2)-P(1)-C(1)#1	121.46(11)
C(1)-Si(1)	1.826(2)	N(1)-P(1)-C(1)#1	112.65(15)
C(2)-N(1)	1.485(5)	N(1')-P(1)-C(1)#1	128.6(5)
C(2)-N(1')	1.493(15)	C(1)-P(1)-C(1)#1	91.87(10)
C(2)-C(3)	1.523(4)	N(2)-P(1)-P(1)#1	134.11(8)
C(2)-C(4)	1.527(4)	N(1)-P(1)-P(1)#1	133.27(13)
N(2)-C(16)	1.450(5)	N(1')-P(1)-P(1)#1	134.1(4)
N(2)-C(16')	1.453(14)	C(1)-P(1)-P(1)#1	46.19(7)
N(2)-C(5)	1.475(3)	C(1)#1-P(1)-P(1)#1	45.68(7)
C(5)-C(7)	1.529(3)	P(1)-C(1)-P(1)#1	88.13(10)
C(5)-C(6)	1.534(3)	P(1)-C(1)-Si(1)	136.02(13)
Si(1)-C(10)	1.871(3)	P(1)#1-C(1)-Si(1)	135.10(12)
Si(1)-C(8)	1.875(3)	N(1)-C(2)-N(1')	21.5(4)
Si(1)-C(9)	1.875(3)	N(1)-C(2)-C(3)	116.4(3)
C(11)-N(1)	1.439(4)	N(1')-C(2)-C(3)	98.5(6)
C(11)-C(12')	1.462(9)	N(1)-C(2)-C(4)	107.6(3)
C(11)-N(1')	1.465(11)	N(1')-C(2)-C(4)	127.8(5)
C(11)-C(16')	1.474(12)	C(3)-C(2)-C(4)	111.4(2)
C(11)-C(12)	1.518(4)	C(16)-N(2)-C(16')	21.0(5)
C(11)-C(16)	1.525(5)	C(16)-N(2)-C(5)	123.0(2)
C(12)-C(13)	1.512(9)	C(16')-N(2)-C(5)	125.4(5)
C(13)-C(14)	1.520(6)	C(16)-N(2)-P(1)	110.98(19)
C(14)-C(15)	1.543(6)	C(16')-N(2)-P(1)	115.6(5)
C(15)-C(16)	1.522(5)	C(5)-N(2)-P(1)	118.55(15)

C(12')-C(13')	1.504(18)	N(2)-C(5)-C(7)	113.1(2)
C(13')-C(14')	1.511(16)	N(2)-C(5)-C(6)	112.79(19)
C(14')-C(15')	1.548(15)	C(7)-C(5)-C(6)	111.1(2)
C(15')-C(16')	1.504(13)	C(1)-Si(1)-C(10)	113.73(12)
		C(1)-Si(1)-C(8)	111.77(12)
		C(10)-Si(1)-C(8)	105.64(18)
		C(1)-Si(1)-C(9)	110.07(11)
		C(10)-Si(1)-C(9)	107.73(13)
		C(8)-Si(1)-C(9)	107.58(16)
		N(1)-C(11)-C(12')	128.8(5)
		N(1)-C(11)-N(1')	22.0(4)
		C(12')-C(11)-N(1')	122.5(8)
		N(1)-C(11)-C(16')	112.0(6)
		C(12')-C(11)-C(16')	117.8(7)
		N(1')-C(11)-C(16')	108.7(8)
		N(1)-C(11)-C(12)	119.9(3)
		C(12')-C(11)-C(12)	39.9(5)
		N(1')-C(11)-C(12)	131.8(6)
		C(16')-C(11)-C(12)	118.5(5)
		N(1)-C(11)-C(16)	105.2(3)
		C(12')-C(11)-C(16)	125.5(5)
		N(1')-C(11)-C(16)	109.9(7)
		C(16')-C(11)-C(16)	20.3(5)
		C(12)-C(11)-C(16)	110.8(3)
		C(11)-N(1)-C(2)	122.9(3)
		C(11)-N(1)-P(1)	112.8(3)
		C(2)-N(1)-P(1)	118.3(2)
		C(13)-C(12)-C(11)	110.4(5)
		C(12)-C(13)-C(14)	113.6(7)
		C(13)-C(14)-C(15)	112.6(5)
		C(16)-C(15)-C(14)	108.7(4)
		N(2)-C(16)-C(15)	120.0(3)
		N(2)-C(16)-C(11)	104.3(3)
		C(15)-C(16)-C(11)	111.7(3)
		C(11)-N(1')-C(2)	120.5(10)
		C(11)-N(1')-P(1)	109.7(9)
		C(2)-N(1')-P(1)	115.8(7)
		C(11)-C(12')-C(13')	112.1(14)

	C(12')-C(13')-C(14')	115.2(18)
	C(13')-C(14')-C(15')	114.1(17)
	C(16')-C(15')-C(14')	107.6(13)
	N(2)-C(16')-C(11)	106.8(8)
	N(2)-C(16')-C(15')	124.7(11)
	C(11)-C(16')-C(15')	111.4(10)

Synthèse du cycle à 6 chaînons 6 :



Une solution de phosphino-silyl-diazométhane **3b** dans le toluène (0.3 mmol dans 2 mL de toluène) est irradiée à 312 nm pendant une nuit à -40°C .

L'hétérocycle **6** cristallise au cours de la réaction, sous forme de cristaux blancs.

Rendement : 80%

Point de Fusion : 162°C

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

26,7 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 33,6$ Hz)

36,3 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 33,6$ Hz)

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

0,12 ppm (s , 9H , SiCH_3)

0,16 ppm (s , 9H , SiCH_3)

1,14 ppm (m , 24H , NCHCH_3)

3,13 ppm (m , 8H , CH_2)

3,40 ppm (m , 4H , NCH)

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

0,8 ppm (s , SiCH_3)

3,0 ppm (s , SiCH_3)

20,2 ppm (s , NCHCH_3)

21,3 ppm (s , NCHCH_3)

21,7 ppm (s , NCHCH_3)

21,9 ppm (s , NCHCH_3)

37,1 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 9,2$ Hz , CH_2)

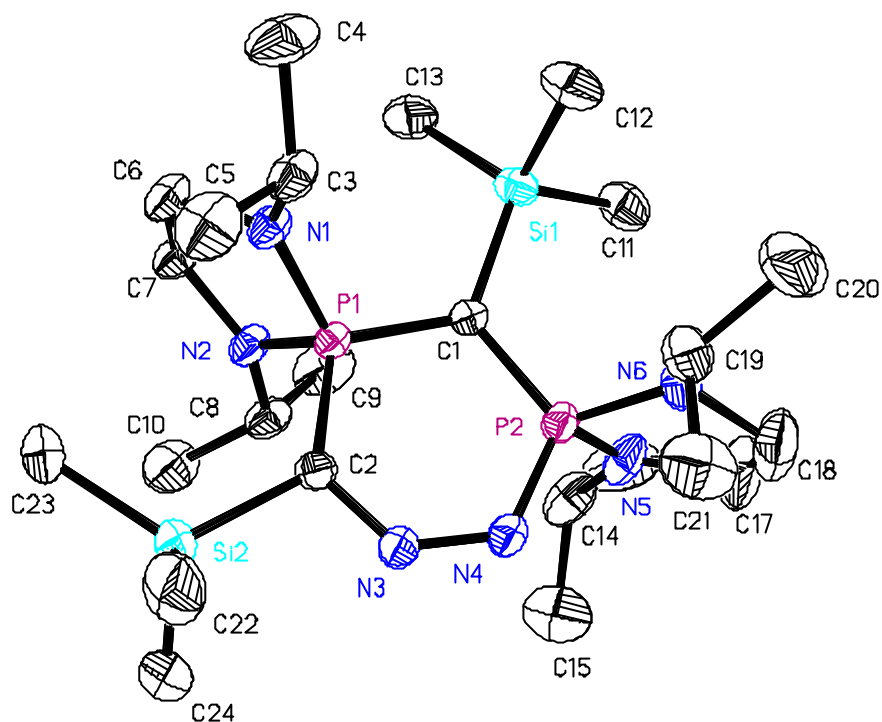
38,0 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz , CH_2)

43,4 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 9,2$ Hz , NCH)

43,9 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 6,4$ Hz , NCH)

les carbones quaternaires ne sont pas observés

Structure par diffraction des rayons X



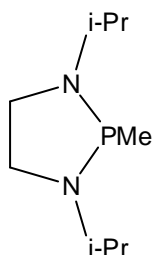
Empirical formula	C ₂₄ H ₅₄ N ₆ P ₂ Si ₂
Formula weight	544.85
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 18.318(2) Å α = 90°. b = 11.5398(15) Å β = 116.009(2)°. c = 16.753(2) Å γ = 90°.
Volume	3182.7(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.137 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.235 mm ⁻¹
F(000)	1192
Crystal size	0.2 x 0.3 x 0.3 mm ³
Theta range for data collection	5.11 to 24.41°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	15136
Independent reflections	5189 [R(int) = 0.0587]
Completeness to theta = 24.41°	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical

Max. and min. transmission	1.000000 and 0.407362
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5189 / 0 / 321
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1312
R indices (all data)	R1 = 0.0791, wR2 = 0.1505
Largest diff. peak and hole	0.647 and -0.430 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å]		Angles [°]	
P(1)-N(1)	1.663(2)	N(1)-P(1)-N(2)	92.70(12)
P(1)-N(2)	1.663(2)	N(1)-P(1)-C(1)	111.03(13)
P(1)-C(1)	1.714(3)	N(2)-P(1)-C(1)	119.67(14)
P(1)-C(2)	1.773(3)	N(1)-P(1)-C(2)	117.29(13)
P(2)-N(4)	1.638(3)	N(2)-P(1)-C(2)	106.62(13)
P(2)-N(5)	1.663(3)	C(1)-P(1)-C(2)	109.15(14)
P(2)-N(6)	1.670(3)	N(4)-P(2)-N(5)	109.23(14)
P(2)-C(1)	1.717(3)	N(4)-P(2)-N(6)	109.87(14)
Si(1)-C(1)	1.866(3)	N(5)-P(2)-N(6)	92.06(14)
Si(1)-C(11)	1.869(3)	N(4)-P(2)-C(1)	114.68(13)
Si(1)-C(13)	1.878(4)	N(5)-P(2)-C(1)	115.11(14)
Si(1)-C(12)	1.879(3)	N(6)-P(2)-C(1)	113.68(14)
Si(2)-C(22)	1.868(4)	C(1)-Si(1)-C(11)	112.48(15)
Si(2)-C(24)	1.877(4)	C(1)-Si(1)-C(13)	112.62(15)
Si(2)-C(23)	1.879(4)	C(11)-Si(1)-C(13)	106.42(18)
Si(2)-C(2)	1.884(3)	C(1)-Si(1)-C(12)	111.59(15)
N(1)-C(6)	1.469(4)	C(11)-Si(1)-C(12)	106.09(17)
N(1)-C(3)	1.470(4)	C(13)-Si(1)-C(12)	107.21(18)
N(2)-C(7)	1.461(4)	C(22)-Si(2)-C(24)	108.4(2)
N(2)-C(8)	1.467(4)	C(22)-Si(2)-C(23)	108.57(18)
N(3)-C(2)	1.334(4)	C(24)-Si(2)-C(23)	107.93(18)
N(3)-N(4)	1.343(3)	C(22)-Si(2)-C(2)	109.08(16)
N(5)-C(17)	1.454(5)	C(24)-Si(2)-C(2)	107.95(16)
N(5)-C(14)	1.467(5)	C(23)-Si(2)-C(2)	114.71(15)
N(6)-C(19)	1.469(5)	C(6)-N(1)-C(3)	119.8(2)
N(6)-C(18)	1.469(5)	C(6)-N(1)-P(1)	114.57(19)
C(3)-C(5)	1.521(5)	C(3)-N(1)-P(1)	123.0(2)
C(3)-C(4)	1.523(5)	C(7)-N(2)-C(8)	121.4(2)

C(6)-C(7)	1.537(4)	C(7)-N(2)-P(1)	116.06(19)
C(8)-C(10)	1.518(5)	C(8)-N(2)-P(1)	121.3(2)
C(8)-C(9)	1.529(5)	C(2)-N(3)-N(4)	126.3(2)
C(14)-C(15)	1.519(5)	N(3)-N(4)-P(2)	125.6(2)
C(14)-C(16)	1.524(5)	C(17)-N(5)-C(14)	121.5(3)
C(17)-C(18)	1.477(6)	C(17)-N(5)-P(2)	114.2(2)
C(19)-C(20)	1.533(5)	C(14)-N(5)-P(2)	122.4(2)
C(19)-C(21)	1.535(5)	C(19)-N(6)-C(18)	118.1(3)
		C(19)-N(6)-P(2)	120.3(2)
		C(18)-N(6)-P(2)	111.0(2)
		P(1)-C(1)-P(2)	117.33(16)
		P(1)-C(1)-Si(1)	121.82(16)
		P(2)-C(1)-Si(1)	120.83(16)
		N(3)-C(2)-P(1)	126.1(2)
		N(3)-C(2)-Si(2)	105.8(2)
		P(1)-C(2)-Si(2)	127.78(17)
		N(1)-C(3)-C(5)	112.4(3)
		N(1)-C(3)-C(4)	111.2(3)
		C(5)-C(3)-C(4)	110.0(3)
		N(1)-C(6)-C(7)	106.8(2)
		N(2)-C(7)-C(6)	105.4(2)
		N(2)-C(8)-C(10)	112.0(3)
		N(2)-C(8)-C(9)	112.3(3)
		C(10)-C(8)-C(9)	111.5(3)
		N(5)-C(14)-C(15)	112.5(3)
		N(5)-C(14)-C(16)	111.4(3)
		C(15)-C(14)-C(16)	110.4(3)
		N(5)-C(17)-C(18)	107.8(3)
		N(6)-C(18)-C(17)	107.9(3)
		N(6)-C(19)-C(20)	111.1(3)
		N(6)-C(19)-C(21)	113.7(3)
		C(20)-C(19)-C(21)	110.3(3)

Synthèse de la phosphine 7 :



A une solution de chloro-phosphine **2b** dans le THF (4 mmol dans 10 mL de THF) est ajouté 1,3 équivalent de méthyllithium à -80°C . Le mélange réactionnel remonte à température ambiante et est agité pendant 1h.

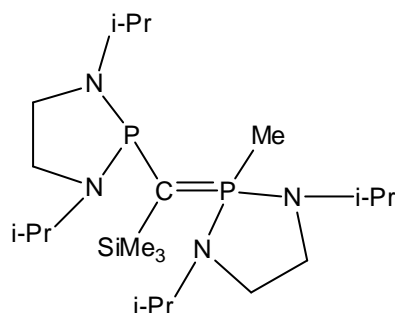
Le solvant est évaporé sous vide et les sels de lithium sont lavés 2 fois avec 5 mL de pentane.

Après évaporation du solvant sous vide, le phosphine **7** est obtenue sous la forme d'une huile incolore.

Rendement : 88%

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :
95,3 ppm

Synthèse de l'ylure 8 :



Une solution de phosphino-silyl-diazométhane **3b** dans le pentane (0.3 mmol dans 2 mL de toluène) est irradiée à 312 nm pendant une nuit à -40°C , en présence de 1,3 équivalent de phosphine **7**.

Après évaporation du solvant, l'ylure **8** est obtenu sous la forme d'huile jaune.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; C_6D_6) :

54,2 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 146,5$ Hz)
127,7 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 146,5$ Hz)

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; C_6D_6) :

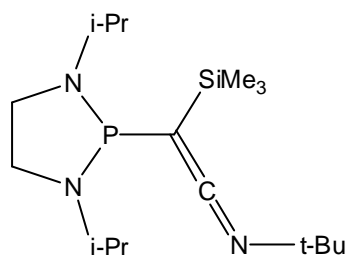
0,49 ppm (s , 9H , SiCH_3)
0,89 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz , 6H , NCHCH_3)
1,05 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz , 6H , NCHCH_3)
1,28 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz , 6H , NCHCH_3)
1,32 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz , 6H , NCHCH_3)
1,67 ppm (dd , $J_{\text{PH}} = 8,4$ Hz et 12,5 Hz , 3H , PCH_3)
2,46 - 3,16 ppm (m , 8H , CH_2)
3,52 ppm (m , 2H , NCH)
3,77 ppm (m , 2H , NCH)

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; C_6D_6) :

4,8 ppm (s , SiCH_3)
16,3 ppm (dd , $J_{\text{PC}} = 28,5$ et 69,8 Hz , PCH_3)
20,3 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 6,4$ Hz , NCHCH_3)
20,9 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz , NCHCH_3)
21,0 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz , NCHCH_3)
22,9 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 7,4$ Hz , NCHCH_3)
36,6 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz , CH_2)
42,4 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 9,2$ Hz , NCH)
44,4 ppm (s , CH_2)
47,9 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 28,5$ Hz , NCH)

le PCP n'est pas observé

Synthèse de la cétèneimine 9 :



Une solution de phosphino-silyl-diazométhane **3b** dans le pentane (0,52 mmol dans 0,5mL de pentane) est irradiée à 312 nm pendant 24h à -40°C en présence de trois équivalents de tertibutylisonitrile. La réaction est quantitative.

Après évaporation du solvant, la cétèneimine **9** est obtenue sous la forme d'une huile jaune.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

104,1 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

0,15 ppm (s , 9H , SiCH_3)

1,17 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz , 12H , NCHCH_3)

1,26 ppm (s , 9H , CCH_3)

2,99 – 3,27 ppm (m , 6H , CH_2 et CH)

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

0,5 ppm (s , SiCH_3)

22,4 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 11,0$ Hz , NCHCH_3)

23,1 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 10,1$ Hz , NCHCH_3)

30,5 ppm (s , CCH_3)

47,6 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 9,2$ Hz , CH_2)

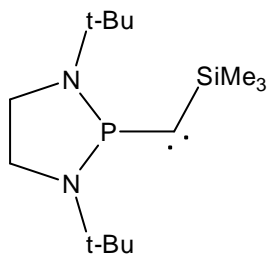
49,2 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 19,3$ Hz , NCH)

les carbones quaternaires ne sont pas observés

IR (CDCl_3) :

$\nu = 1979$ cm^{-1} (CCN)

Synthèse du carbène 4c :

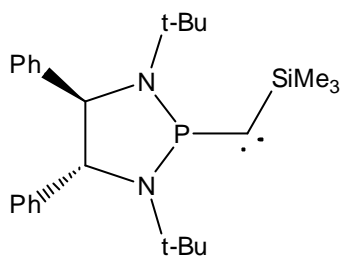
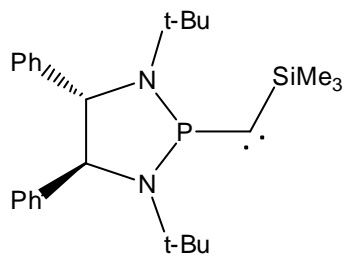


Une solution de phosphino-silyl-diazométhane **3c** dans le toluène (0.3 mmol dans 2 mL de toluène) est irradiée à 312 nm pendant une nuit à -40°C .

Le carbène **4c** est stable à température ambiante et est utilisé immédiatement sans purification supplémentaire.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; toluène) :
-36,0 ppm

Synthèse des carbènes **4d** et **4e** :

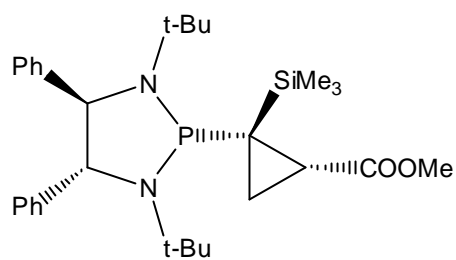
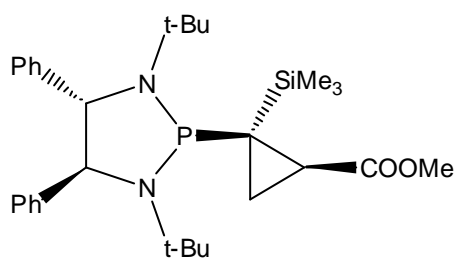


Une solution de phosphino-silyl-diazométhane **3d** (respectivement **3e**) dans le toluène (0.3 mmol dans 2 mL de toluène) est irradiée à 312 nm pendant une nuit à -40°C .

Le carbène **4d** (respectivement **4e**) est stable à température ambiante et est utilisé immédiatement sans purification supplémentaire.

RMN ³¹P (81 MHz ; 298K ; toluène) :
-32,7 ppm

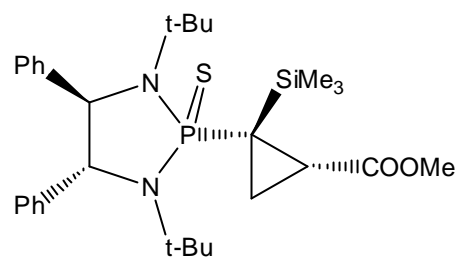
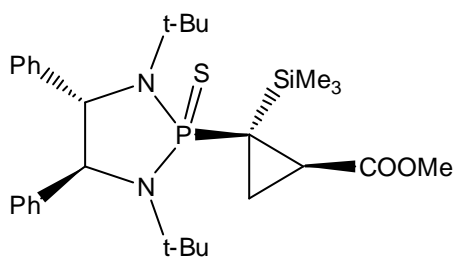
Synthèse des cyclopropanes 10d et 10e :



Deux équivalents de méthyl acrylate sont ajoutés à température ambiante à une solution de carbène **4d** (respectivement **4e**) dans le toluène (0,3 mmol dans 3 mL de toluène). Le milieu réactionnel est agité pendant 30 min à température ambiante.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; toluène) :
126,0 ppm

Synthèse des thioxophosporanyl **11d** et **11e** :



A une solution de cyclopropane **10d** (respectivement **10e**) est ajouté un équivalent de soufre élémentaire (S₈). Le thioxophosporanyl **11d** (respectivement **11e**) est purifié par chromatographie sur colonne, en utilisant un mélange heptane/toluène (1/1) comme éluant.

Des cristaux incolores sont obtenus par refroidissement d'une solution de **11d** (respectivement **11e**) dans un mélange pentane/éther (1/1).

Rendement : 80% (**11d**) et 85% (**11e**)

Point de Fusion : 179 – 180 °C

RMN ³¹P (81 MHz ; 298K ; C₆D₆) :
87,6 ppm

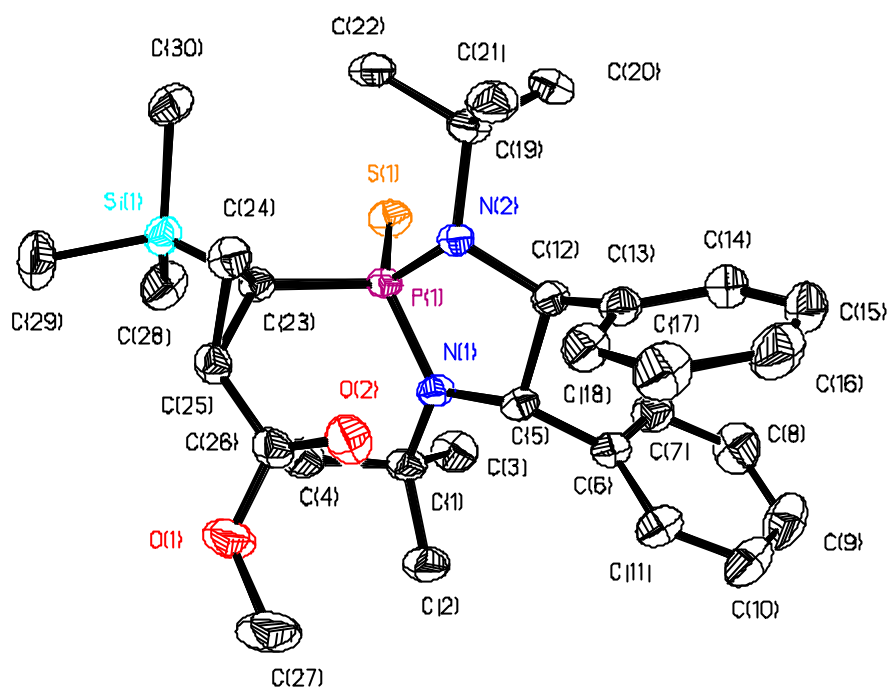
RMN ¹H (200 MHz ; 298K ; C₆D₆) :
0,30 ppm (s , 9H , SiCH₃)
1,24 ppm (s , 9H , CCH₃)
1,37 ppm (s , 9H , CCH₃)
1,72 ppm (ddd , J_{HH} = 4,0 et 5,8 Hz , J_{PH} = 11,7 Hz , 1H , CH_{cycle})
2,29 ppm (ddd , J_{HH} = 5,8 et 6,4 Hz , J_{PH} = 13,7 Hz , 1H , CH_{cycle})
2,71 ppm (ddd , J_{HH} = 4,0 et 6,4 Hz , J_{PH} = 23,1 Hz , 1H , CH_{cycle})
4,23 ppm (dd , ³J_{HH} = 8,0 Hz , ³J_{PH} = 3,6 Hz , 1H , NCH)
4,53 ppm (d , ³J_{HH} = 8,0 Hz , 1H , NCH)
6,63-7,99 ppm (m , 10H , CH_{aro})

Pouvoir rotatoire (c = 0,05 mol.L⁻¹ dans CH₂Cl₂):

$\alpha_D(\mathbf{11d}) = + 19,1$

$\alpha_D(\mathbf{11e}) = -19,2$

Structure par diffraction des rayons X du composé 11d



Empirical formula	C ₃₀ H ₄₅ N ₂ O ₂ P S Si	
Formula weight	556.80	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 10.5171(6) Å	α = 90°.
	b = 15.4110(8) Å	β = 90°.
	c = 19.2820(10) Å	γ = 90°.
Volume	3125.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.183 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.221 mm ⁻¹	
F(000)	1200	
Crystal size	0.2 x 0.3 x 0.4 mm ³	
Theta range for data collection	1.69 to 26.40°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	18390	
Independent reflections	6398 [R(int) = 0.0316]	
Completeness to theta = 26.40°	99.8 %	
Absorption correction	Semi empirical	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.892347	

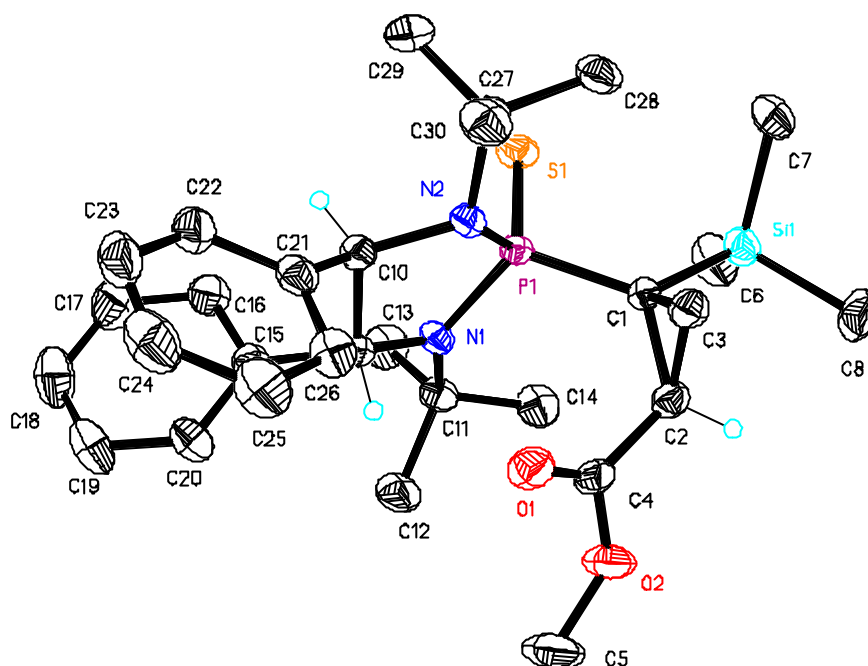
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6398 / 0 / 344
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0720
R indices (all data)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0742
Absolute structure parameter	0.00(5)
Largest diff. peak and hole	0.254 and -0.164 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å]		Angles [°]	
P(1)-N(1)	1.6690(14)	N(1)-P(1)-N(2)	95.86(7)
P(1)-N(2)	1.7034(13)	N(1)-P(1)-C(23)	114.09(8)
P(1)-C(23)	1.8451(16)	N(2)-P(1)-C(23)	106.96(7)
P(1)-S(1)	1.9611(6)	N(1)-P(1)-S(1)	112.39(5)
N(1)-C(5)	1.476(2)	N(2)-P(1)-S(1)	118.52(5)
N(1)-C(1)	1.511(2)	C(23)-P(1)-S(1)	108.69(6)
C(1)-C(4)	1.529(3)	C(5)-N(1)-C(1)	121.96(13)
C(1)-C(3)	1.529(3)	C(5)-N(1)-P(1)	112.32(10)
C(1)-C(2)	1.531(3)	C(1)-N(1)-P(1)	125.70(11)
C(5)-C(6)	1.527(2)	N(1)-C(1)-C(4)	110.18(14)
C(5)-C(12)	1.548(2)	N(1)-C(1)-C(3)	111.78(15)
C(6)-C(7)	1.385(3)	C(4)-C(1)-C(3)	107.60(16)
C(6)-C(11)	1.389(3)	N(1)-C(1)-C(2)	109.85(15)
C(7)-C(8)	1.392(3)	C(4)-C(1)-C(2)	107.51(16)
C(8)-C(9)	1.382(3)	C(3)-C(1)-C(2)	109.80(16)
C(9)-C(10)	1.374(3)	N(1)-C(5)-C(6)	118.94(13)
C(10)-C(11)	1.383(3)	N(1)-C(5)-C(12)	105.73(13)
C(12)-N(2)	1.486(2)	C(6)-C(5)-C(12)	106.19(13)
C(12)-C(13)	1.520(2)	C(7)-C(6)-C(11)	118.81(17)
C(13)-C(18)	1.385(3)	C(7)-C(6)-C(5)	123.17(16)
C(13)-C(14)	1.394(2)	C(11)-C(6)-C(5)	117.45(16)
C(14)-C(15)	1.390(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.1(2)
C(15)-C(16)	1.381(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.3(2)
C(16)-C(17)	1.383(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.91(19)
C(17)-C(18)	1.388(3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.9(2)
N(2)-C(19)	1.526(2)	C(10)-C(11)-C(6)	121.0(2)
C(19)-C(20)	1.530(3)	N(2)-C(12)-C(13)	118.21(14)

C(19)-C(22)	1.532(2)	N(2)-C(12)-C(5)	106.30(13)
C(19)-C(21)	1.541(2)	C(13)-C(12)-C(5)	107.21(14)
C(23)-C(24)	1.531(2)	C(18)-C(13)-C(14)	119.02(17)
C(23)-C(25)	1.556(2)	C(18)-C(13)-C(12)	122.14(16)
C(23)-Si(1)	1.9213(17)	C(14)-C(13)-C(12)	118.31(16)
C(24)-C(25)	1.483(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.4(2)
C(25)-C(26)	1.491(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.04(19)
C(26)-O(2)	1.198(2)	C(15)-C(16)-C(17)	119.81(19)
C(26)-O(1)	1.342(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)
O(1)-C(27)	1.444(2)	C(13)-C(18)-C(17)	120.43(19)
Si(1)-C(28)	1.859(2)	C(12)-N(2)-C(19)	115.10(13)
Si(1)-C(30)	1.866(2)	C(12)-N(2)-P(1)	107.02(10)
Si(1)-C(29)	1.875(2)	C(19)-N(2)-P(1)	121.80(11)
		N(2)-C(19)-C(20)	111.42(14)
		N(2)-C(19)-C(22)	111.42(14)
		C(20)-C(19)-C(22)	108.29(15)
		N(2)-C(19)-C(21)	108.95(14)
		C(20)-C(19)-C(21)	110.26(16)
		C(22)-C(19)-C(21)	106.38(15)
		C(24)-C(23)-C(25)	57.44(11)
		C(24)-C(23)-P(1)	117.86(12)
		C(25)-C(23)-P(1)	122.12(12)
		C(24)-C(23)-Si(1)	111.05(11)
		C(25)-C(23)-Si(1)	112.96(11)
		P(1)-C(23)-Si(1)	119.65(9)
		C(25)-C(24)-C(23)	62.11(11)
		C(24)-C(25)-C(26)	116.66(15)
		C(24)-C(25)-C(23)	60.46(11)
		C(26)-C(25)-C(23)	125.77(14)
		O(2)-C(26)-O(1)	123.33(17)
		O(2)-C(26)-C(25)	126.71(17)
		O(1)-C(26)-C(25)	109.82(15)
		C(26)-O(1)-C(27)	116.30(16)
		C(28)-Si(1)-C(30)	108.40(11)
		C(28)-Si(1)-C(29)	104.72(11)
		C(30)-Si(1)-C(29)	105.54(11)
		C(28)-Si(1)-C(23)	117.90(9)
		C(30)-Si(1)-C(23)	111.13(8)

	C(29)-Si(1)-C(23)	108.30(9)
--	-------------------	-----------

Structure par diffraction des rayons X du composé 11e



Empirical formula	C ₃₀ H ₄₅ N ₂ O ₂ P S Si
Formula weight	556.80
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 10.5283(11) Å α = 90°. b = 15.4385(17) Å β = 90°. c = 19.311(2) Å γ = 90°.
Volume	3138.8(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.178 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.220 mm ⁻¹
F(000)	1200
Crystal size	0.4 x 0.6 x 0.6 mm ³
Theta range for data collection	1.69 to 26.37°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	23078
Independent reflections	6391 [R(int) = 0.0355]
Completeness to theta = 26.37°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.927229

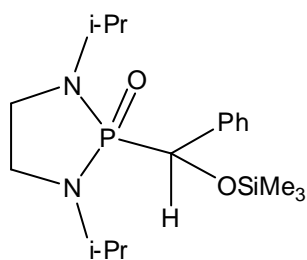
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6391 / 0 / 344
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0718
R indices (all data)	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0761
Absolute structure parameter	0.01(6)
Largest diff. peak and hole	0.230 and -0.207 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å]		Angles [°]	
C(1)-C(3)	1.531(3)	C(3)-C(1)-C(2)	57.56(12)
C(1)-C(2)	1.556(2)	C(3)-C(1)-P(1)	117.91(14)
C(1)-P(1)	1.8468(19)	C(2)-C(1)-P(1)	122.35(13)
C(1)-Si(1)	1.9265(19)	C(3)-C(1)-Si(1)	110.95(13)
C(2)-C(3)	1.487(3)	C(2)-C(1)-Si(1)	112.88(13)
C(2)-C(4)	1.494(3)	P(1)-C(1)-Si(1)	119.54(10)
C(4)-O(1)	1.200(2)	C(3)-C(2)-C(4)	116.64(18)
C(4)-O(2)	1.346(2)	C(3)-C(2)-C(1)	60.37(12)
O(2)-C(5)	1.446(3)	C(4)-C(2)-C(1)	125.47(17)
Si(1)-C(6)	1.865(2)	C(2)-C(3)-C(1)	62.08(12)
Si(1)-C(7)	1.867(2)	O(1)-C(4)-O(2)	123.47(18)
Si(1)-C(8)	1.875(2)	O(1)-C(4)-C(2)	126.68(19)
P(1)-N(1)	1.6745(15)	O(2)-C(4)-C(2)	109.68(18)
P(1)-N(2)	1.7050(16)	C(4)-O(2)-C(5)	116.24(17)
P(1)-S(1)	1.9634(7)	C(6)-Si(1)-C(7)	108.26(11)
N(1)-C(9)	1.476(2)	C(6)-Si(1)-C(8)	104.93(12)
N(1)-C(11)	1.510(2)	C(7)-Si(1)-C(8)	105.58(12)
N(2)-C(10)	1.487(2)	C(6)-Si(1)-C(1)	117.84(10)
N(2)-C(27)	1.532(2)	C(7)-Si(1)-C(1)	111.18(9)
C(9)-C(15)	1.523(3)	C(8)-Si(1)-C(1)	108.22(10)
C(9)-C(10)	1.555(3)	N(1)-P(1)-N(2)	95.84(8)
C(10)-C(21)	1.520(3)	N(1)-P(1)-C(1)	114.02(8)
C(11)-C(14)	1.528(3)	N(2)-P(1)-C(1)	106.92(8)
C(11)-C(12)	1.534(3)	N(1)-P(1)-S(1)	112.34(6)
C(11)-C(13)	1.539(3)	N(2)-P(1)-S(1)	118.59(6)
C(15)-C(20)	1.392(3)	C(1)-P(1)-S(1)	108.78(6)

C(15)-C(16)	1.393(3)	C(9)-N(1)-C(11)	122.11(15)
C(16)-C(17)	1.385(3)	C(9)-N(1)-P(1)	112.22(12)
C(17)-C(18)	1.385(4)	C(11)-N(1)-P(1)	125.65(13)
C(18)-C(19)	1.374(4)	C(10)-N(2)-C(27)	114.92(14)
C(19)-C(20)	1.384(3)	C(10)-N(2)-P(1)	107.15(11)
C(21)-C(22)	1.393(3)	C(27)-N(2)-P(1)	121.74(12)
C(21)-C(26)	1.394(3)	N(1)-C(9)-C(15)	119.04(16)
C(22)-C(23)	1.387(3)	N(1)-C(9)-C(10)	105.84(14)
C(23)-C(24)	1.384(4)	C(15)-C(9)-C(10)	106.26(15)
C(24)-C(25)	1.382(4)	N(2)-C(10)-C(21)	118.31(16)
C(25)-C(26)	1.389(3)	N(2)-C(10)-C(9)	106.11(15)
C(27)-C(28)	1.532(3)	C(21)-C(10)-C(9)	107.22(15)
C(27)-C(29)	1.533(3)	N(1)-C(11)-C(14)	110.47(16)
C(27)-C(30)	1.538(3)	N(1)-C(11)-C(12)	110.11(17)
		C(14)-C(11)-C(12)	107.56(18)
		N(1)-C(11)-C(13)	111.71(16)
		C(14)-C(11)-C(13)	107.50(18)
		C(12)-C(11)-C(13)	109.37(18)
		C(20)-C(15)-C(16)	118.2(2)
		C(20)-C(15)-C(9)	117.83(18)
		C(16)-C(15)-C(9)	123.39(17)
		C(17)-C(16)-C(15)	120.6(2)
		C(16)-C(17)-C(18)	120.1(2)
		C(19)-C(18)-C(17)	120.0(2)
		C(18)-C(19)-C(20)	119.8(2)
		C(19)-C(20)-C(15)	121.2(2)
		C(22)-C(21)-C(26)	118.7(2)
		C(22)-C(21)-C(10)	118.71(19)
		C(26)-C(21)-C(10)	122.08(19)
		C(23)-C(22)-C(21)	120.8(2)
		C(24)-C(23)-C(22)	120.2(2)
		C(25)-C(24)-C(23)	119.6(2)
		C(24)-C(25)-C(26)	120.6(2)
		C(25)-C(26)-C(21)	120.3(2)
		N(2)-C(27)-C(28)	111.39(16)
		N(2)-C(27)-C(29)	111.36(16)
		C(28)-C(27)-C(29)	108.19(17)
		N(2)-C(27)-C(30)	108.98(15)

	C(28)-C(27)-C(30)	106.51(17)
	C(29)-C(27)-C(30)	110.30(18)

Synthèse de la phosphonamide 12 :



Deux équivalents de benzaldéhyde sont ajoutés à -40°C à une solution de diazométhane **3b** dans le toluène (0,2 mmol dans 0,5 mL de toluène). Le mélange réactionnel remonte à température ambiante et un dégagement gazeux est observé.

Des monocristaux sont obtenus par refroidissement d'une solution de **12** dans l'éther.

Point de Fusion : 74°C

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

31,0 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

0,03 ppm (s , 9H , SiCH_3)

1,03 ppm (pseudo-t , $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz , 6H , NCHCH_3)

1,12 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz , 3H , NCHCH_3)

1,21 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz , 3H , NCHCH_3)

2,80 – 3,47 ppm (m , 6H , NCH_2 et NCH)

5,00 ppm (d , $^2J_{\text{PH}} = 11,1$ Hz , 1H , PCH)

7,24 – 7,48 ppm (m , 5H , CH_{aro})

RMN ^{13}C (50 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

0,4 ppm (s , SiCH_3)

21,4 ppm (s , NCHCH_3)

21,8 ppm (s , NCHCH_3)

38,6 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz , NCH_2)

39,6 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz , NCHCH_3)

74,7 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 142,4$ Hz , PCH)

127,4 ppm (s , CH_{aro})

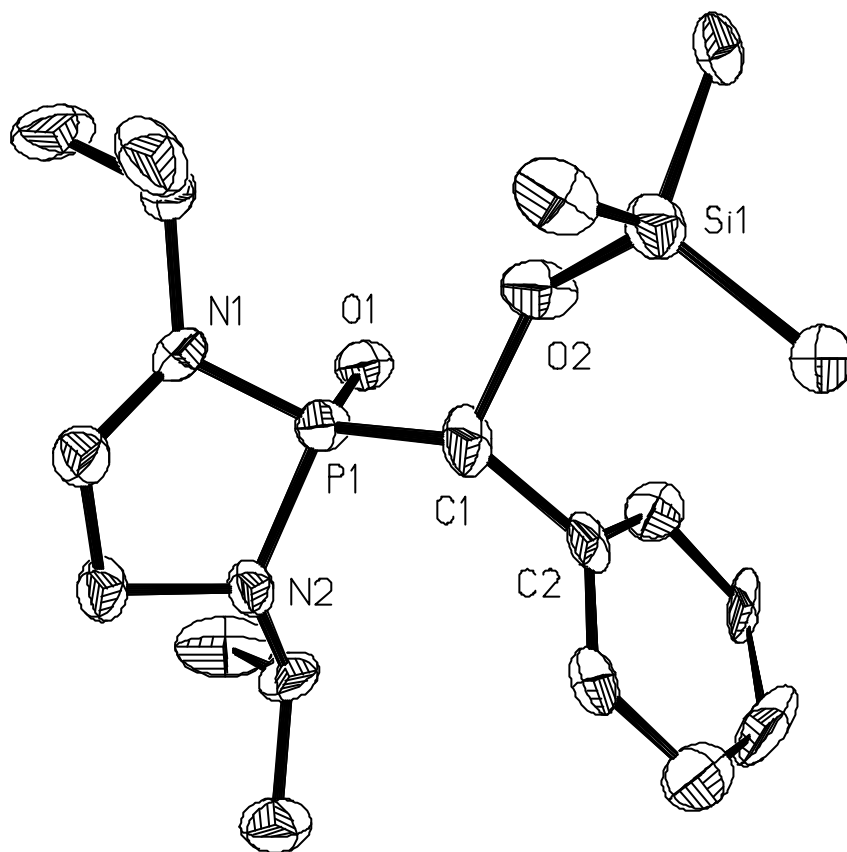
127,5 ppm (s , CH_{aro})

127,7 ppm (s , CH_{aro})

139,3 ppm (s , C_{aro})

Structure par diffraction des rayons X

La qualité des cristaux et de la résolution n'a pas permis d'exploiter les résultats.



Chapitre 2 :

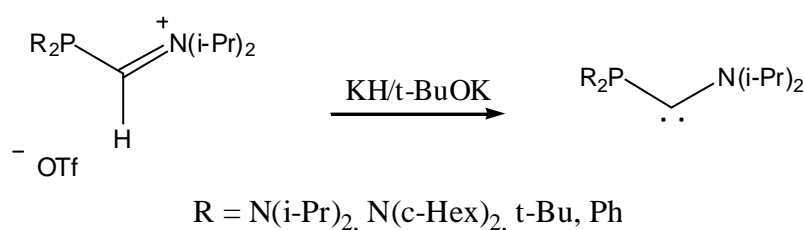
Les phosphino(amino)carbènes

A. Introduction

I. Synthèse et caractérisation

Les phosphino(amino)carbènes ont été découverts récemment au sein de notre laboratoire [1]. Comme la plupart des aminocarbènes, ils sont obtenus par déprotonation des sels d'iminiums correspondants, à l'aide d'une base forte (ici : KHMDS ou un mélange KH/t-BuOK) (*Figure 1*).

Figure 1 : voie de synthèse d'un phosphino(amino)carbène



Différents modèles ont été synthétisés et caractérisés : en RMN ^{31}P , ils présentent un signal à champ fort (entre -19 et 30 ppm) ; le centre carbénique raisonne quant à lui à champ très faible pour un carbène, avec des valeurs entre 320 et 347 ppm, proches des autres amino(spectateur)carbènes connus à ce jour (amino(aryl) et amino(alkyl)) (*Tableau 1*) [2, 3].

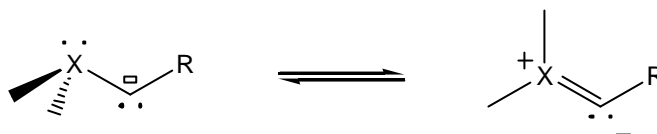
Tableau 1 : caractéristiques de phosphinoaminocarbènes

	Ia	Ib	Ic	Id
Substituant (R)	N(i-Pr) ₂	N(c-Hex) ₂	t-Bu	Ph
RMN ^{31}P (ppm)	24	30	8	-19
RMN ^{13}C (ppm)	329	330	347	320
$t_{1/2}$ (à TA)	5 min	10 min	12 h	5 min

II. Stabilisation

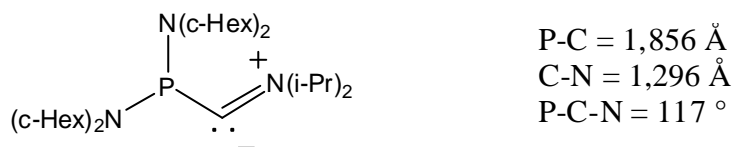
Le phosphore et l'azote, étant tous deux des hétéroatomes mésomères donneurs, il était intéressant de synthétiser un phosphino(amino)carbène pour étudier son mode de stabilisation. La stabilisation du centre carbénique par effet mésomère donneur, implique nécessairement la planéarisation de l'hétéroatome mis en jeu (*Figure 2*).

Figure 2 : planéarisation de l'hétéroatome par effet mésomère donneur



Nous savions que le phosphore était un moins bon donneur que l'azote, en raison de l'énergie importante nécessaire à sa planéarisation ($E_{\text{inversion}}(\text{N}) = 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{\text{inversion}}(\text{P}) = 35 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette propriété a d'ailleurs permis de synthétiser des phosphines chirales optiquement actives [4-6]. Nous savions également, grâce notamment à la synthèse des amino(aryl)carbènes, qu'un seul atome d'azote pouvait suffire pour stabiliser un centre carbénique [3]. Nous nous attendions donc à une moindre participation du phosphore dans la stabilisation des phosphino(amino)carbènes. Cette hypothèse a été vérifiée par l'analyse par diffraction des rayons X de cristaux du (diisopropylamino) [bis(dicyclohexylamino) phosphino]carbène **Ib** (*Figure 3*) [1].

Figure 3 : premier phosphino(amino)carbène cristallisé **Ib**

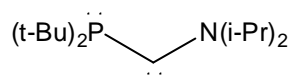


Cette étude montre une liaison P-C simple et un phosphore pyramidal : ce qui prouve que le phosphore n'est pas impliqué dans la stabilisation du centre carbénique déficient en électrons. Par ailleurs la liaison C-N est courte et l'environnement autour de l'azote est plan : l'azote participe donc par effet mésomère donneur à la stabilisation du centre carbénique. Ceci est donc en accord avec un modèle de carbène de type « datif-spectateur ».

De plus comme nous l'avons indiqué lors de l'introduction générale, une stabilisation cinétique grâce à des substituants encombrants est nécessaire.

Les phosphinoaminocarbènes synthétisés sont diversement stables (Tableau 1). L'étude de leur réactivité a porté sur le modèle le plus stable, et donc le plus facilement manipulable, à savoir le (ditertiobutylphosphino)(diisopropylamino)carbène **Ic** (Figure 5).

Figure 5 : carbène Ic

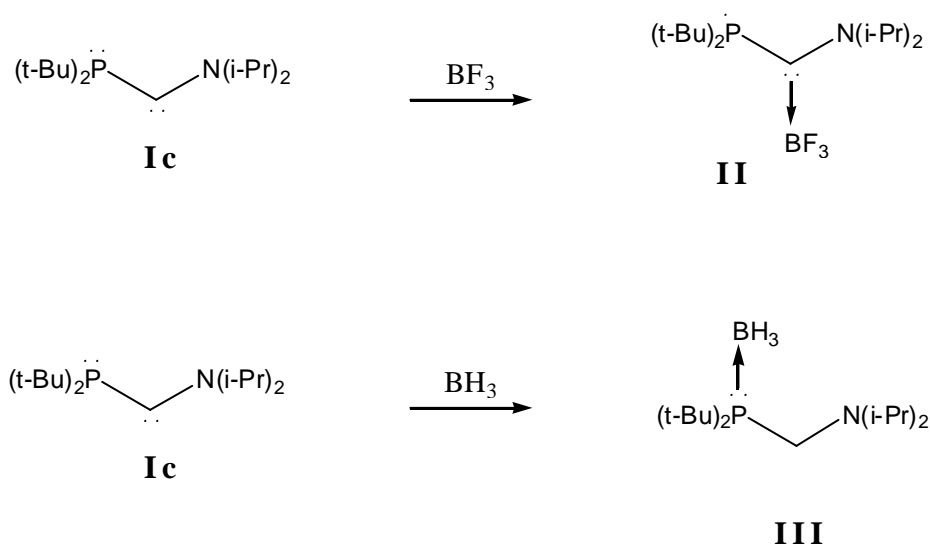


III. Réactivité

La fonction phosphine ne participe pas à la stabilisation du carbène, elle a donc probablement gardé une réactivité propre. Les phosphinoaminocarbènes sont donc potentiellement des molécules bifonctionnelles. Ceci a été confirmé par différentes études menées au sein de notre laboratoire.

Les réactions clés affirmant le caractère bifonctionnel de ces molécules sont sans aucun doute les réactions du carbène **Ic** avec BF_3 et BH_3 pour conduire respectivement aux adduits **II** et **III** (Figure 6) [1].

Figure 6 : réaction du carbène Ic avec BF_3 et BH_3

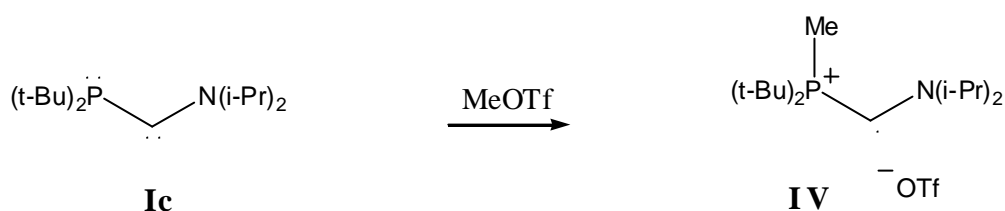


Selon la nature du réactif (dur ou mou), la réaction se fait sélectivement sur le phosphore ou sur le carbone du carbène **Ic**. Cette réaction met en évidence qu'il est désormais possible de faire de la chimie autour d'un centre carbénique sans dégrader cette fonction, pourtant très fragile.

Cette réactivité originale, nous a alors ouvert l'accès à d'autres carbènes en utilisant le carbène **Ic**, comme produit de départ [7].

Dans un premier temps, il a été possible de synthétiser le phosphonioaminocarbène **IV**, par simple addition d'un équivalent de triflate de méthyle (MeOTf) (*Figure 7*). L'addition de cet électrophile a lieu sélectivement sur l'atome de phosphore.

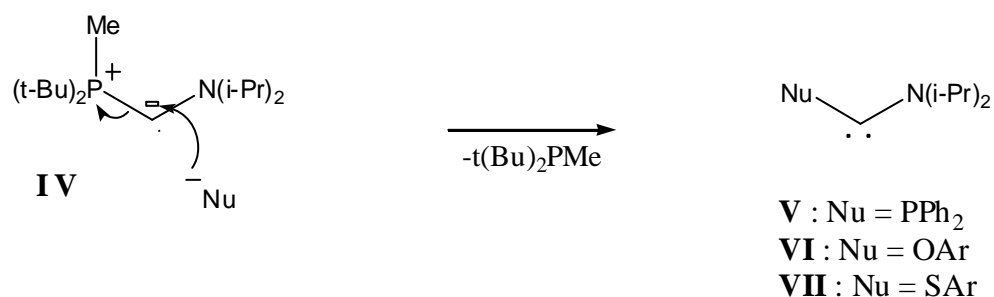
Figure 7 : synthèse du phosphonioaminocarbène IV



Le composé **IV** présente toujours une fonction carbène (RMN ^{13}C : 302 ppm) et comporte un excellent groupe partant : $(\text{t-Bu})_2\text{PMe}$.

L'addition d'un nucléophile judicieusement choisi conduit à l'élimination de $(\text{t-Bu})_2\text{PMe}$ et à la génération d'un nouveau carbène. Ainsi un nouveau phosphinoaminocarbène **V** et les aminoxy- et aminothio-carbènes **VI** et **VII** déjà connus, ont pu être synthétisés par cette voie (*Figure 8*) [8].

Figure 8 : synthèse de carbènes à partir du phosphonioaminocarbène IV



IV. Complexation et Catalyse

IV.1. Les complexes carbéniques en catalyse organométallique

L'utilisation des carbènes, et plus particulièrement des carbènes N-hétérocycliques (NHCs), en tant que ligand de métaux de transition a permis de grandes avancées en catalyse organométallique. Il a d'ailleurs été montré que les carbènes sont souvent de meilleurs ligands que les phosphines [9].

Ceci peut s'expliquer tout d'abord par une liaison métal-ligand plus forte. Cela permet alors de se placer dans des conditions expérimentales plus dures sans risque de destruction du catalyseur. Le carbène peut ainsi être utilisé dans des proportions stoechiométriques par rapport au métal, alors que le ratio phosphine/métal peut atteindre 100/1. La nécessité d'utiliser un large excès de phosphine peut s'expliquer notamment par l'oxydation des phosphines en présence d'air ou leur décomposition à haute température.

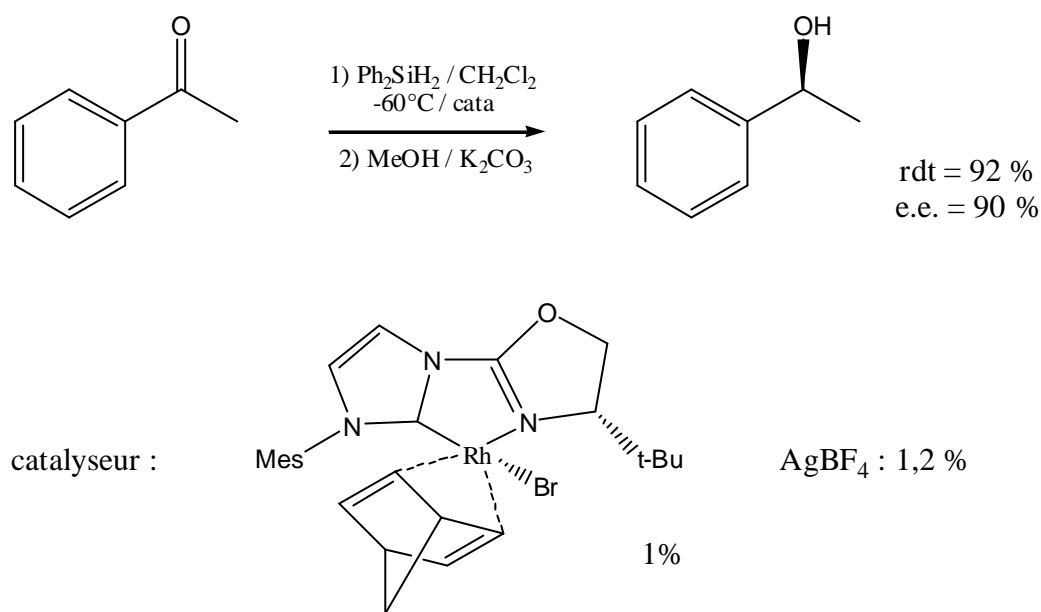
De plus, la rétro-donation du métal vers le centre carbénique est généralement faible. Le centre métallique est alors plus riche en électrons et par conséquent plus réactif. Les complexes métal-carbènes conduisent donc à des réactions plus rapides et plus sélectives.

Dans ce paragraphe, sera présenté un échantillon des applications principales des complexes carbéniques en catalyse organométallique.

IV.1.a. Réaction d'hydrosilylation

Il s'agit de la réduction d'une cétone en éther silylé. Si la cétone est dissymétrique ($R \neq R'$), l'éther silylé obtenu est chiral. Il était donc important de trouver un système catalytique capable d'induire de bons excès énantiomériques. Ce n'est qu'en 2004, grâce aux travaux de Gade, qui utilise des complexes d'oxazolinyldiaminocarbènes chiraux, que cet objectif a été atteint (*Figure 10*) [10].

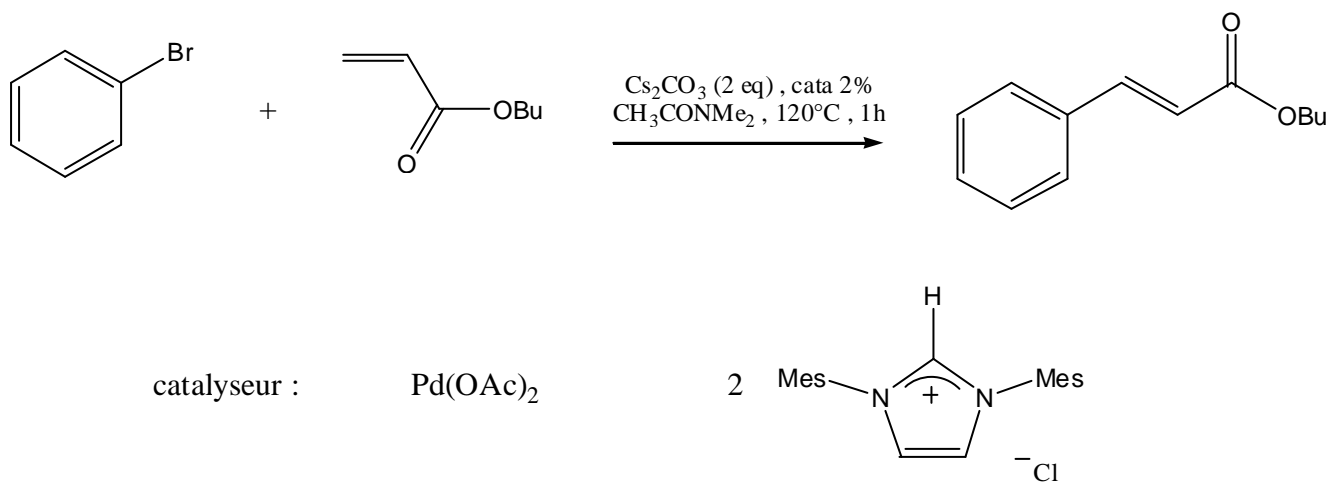
Figure 10 : réaction d'hydrosilylation asymétrique



IV.1.b. Réaction de Heck

Il s'agit d'une réaction de couplage entre un halogénure d'aryle et une oléfine (Figure 11). Dans ce cas, le carbène est souvent généré in situ à partir du sel d'imidazolium correspondant, en utilisant un précurseur métallique basique, comme $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ [11].

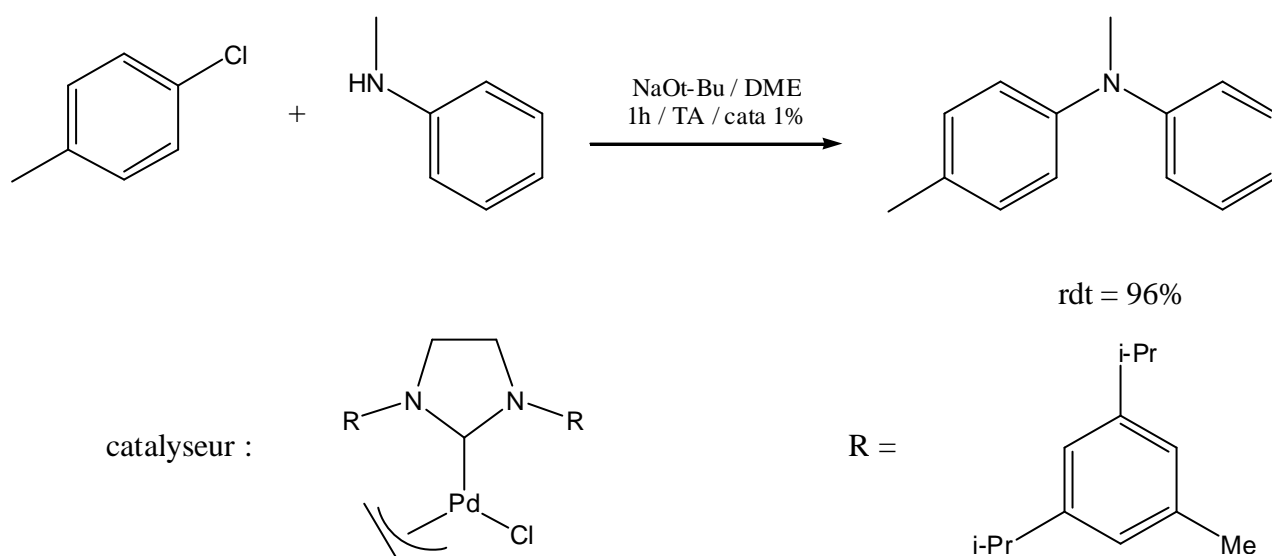
Figure 11 : réaction de Heck



IV.1.c. Réaction d'amination d'aryles

Il s'agit du couplage entre un halogénure d'aryle et une amine (*Figure 12*). L'intérêt principal de l'utilisation des NHCs pour cette application réside dans leur grande activité, qui permet d'activer à température ambiante des chlorures d'aryle, moins coûteux et plus disponibles que leurs analogues bromés [12].

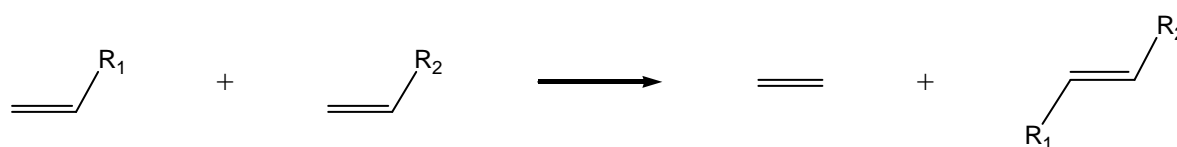
Figure 12 : réaction d'aryl-amination



IV.1.d. Métathèse d'oléfines

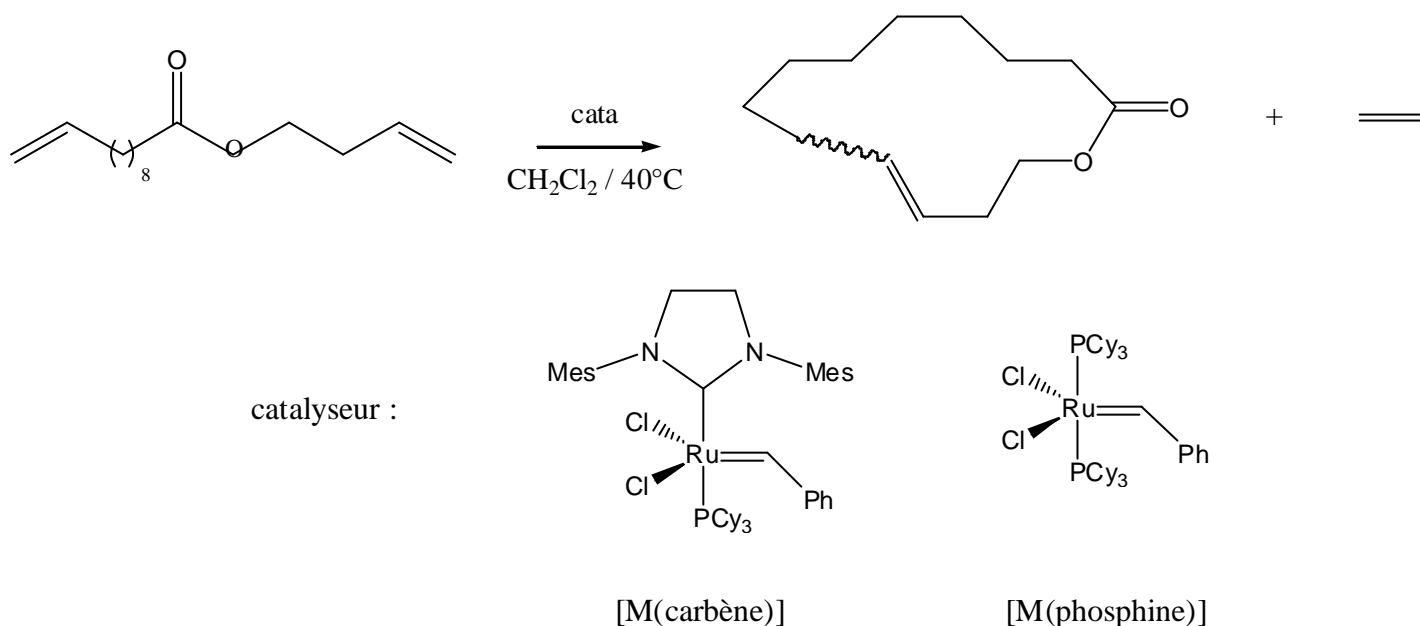
Cette réaction permet d'échanger les fragments de 2 oléfines différentes pour former 2 nouveaux alcènes (*Figure 13*). Grubbs, Schrock et Chauvin ont reçu le prix Nobel cette année pour leurs travaux sur cette réaction.

Figure 13 : métathèse des oléfines



Grubbs a d'ailleurs montré la plus grande efficacité des NHCs par rapport aux phosphines pour ce type de réaction, en réalisant une fermeture de cycle par métathèse à l'aide de 2 complexes [M(carbène)] et [M(phosphine)] (*Figure 14*). Dans les mêmes conditions expérimentales, le complexe carbénique est 7 fois plus rapide que le complexe phosphine [13].

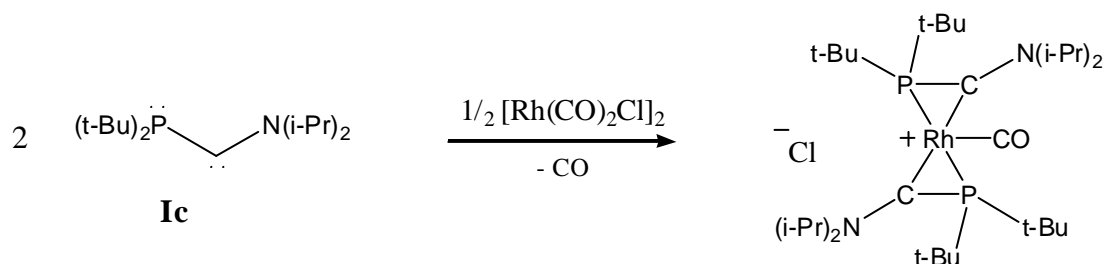
Figure 14 : réaction de métathèse



IV.2. Complexation d'un phosphino(amino)carbène

La complexation du phosphino(amino)carbène **Ic**, a été réalisée au laboratoire à partir du $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, comme précurseur métallique (*Figure 15*) [14].

*Figure 15 : complexation du carbène **Ic** à partir de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$*



En RMN ^{31}P , le complexe **VIII** se présente sous la forme d'un doublet à -59 ppm avec une constante de couplage J_{PRh} de 102 Hz. Le déplacement chimique à champ fort et la grande constante de couplage sont en faveur d'un métallacycle à 3 chaînons P-C-Rh.

Des monocristaux du complexe **VIII**, ont été obtenus et analysés par diffraction des rayons X, confirmant la présence de 2 métallacycles à 3 chaînons. Les mesures indiquent des liaisons métal-carbène et métal-phosphore caractéristiques de liaisons simples (Pd-C : 2,0 Å; Pd-P : 2,3 Å), ce qui implique une faible rétro-donation du métal vers les ligands phosphino et carbène.

Ce type de métallacycle à 3 chaînons P-C-M peut présenter un intérêt certain en catalyse. En effet, la fonction phosphine est beaucoup plus labile que la fonction carbénique, elle peut donc libérer facilement un site de coordination sur le métal favorisant ainsi l'entrée des réactifs dans la sphère de coordination du métal [15].

V. Notre objectif

L'objectif de notre travail a été de compléter cette réactivité, en insistant sur le caractère bifonctionnel phosphine/carbène de ces phosphino(amino)carbènes.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé de nouveaux phosphonio(amino)carbènes.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la réactivité originale des phosphino(amino)carbènes vis-à-vis de molécules présentant un ou plusieurs hydrogène(s) acides, telles que l'acétone, l'acétonitrile et le pénylacétylène.

Enfin, nous avons étudié les propriétés catalytiques d'un complexe palladium/carbène **2**, dans des réactions d'aryl-amination.

Rq : Les travaux sur la complexation du phosphino(amino)carbènes ont été réalisés en collaboration avec Emmanuelle Teuma.

VI. Bibliographie

1. Merceron, N.; Miqueu, K.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6806.
2. Lavallo, V.; Mafhouz, J.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W.W.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8670.
3. Sole, S.; Gornitzka, S.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., *Science*, **2001**, *292*, 1901.
4. Knowles, W. S., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 3.
5. Kagan, H. B.; Dang, T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6429.
6. Imamoto, T.; Watanabe, J.; Wada, Y.; Masuda, H.; Yamada, H.; Tsuruta, H.; Matukawa, S.; Yamagushi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1635.
7. Merceron-Saffon, N.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Bertrand, G., *Science*, **2003**, *301*, 1223.
8. Alder, R. W.; Butts, C. P.; Orpen, A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11526.
9. Hermann, W. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 1290.
10. Gade, L. H.; Cesar, V.; Bellemin-Laponnaz, S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, 1014.
11. Hillier, A. C.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C.; Nolan, S. P., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *653*, 69.
12. Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernandez, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., *Organometallics*, **2002**, *21*, 5470.
13. Lee, C.W.; Grubbs, R. H., *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2145.
14. Merceron-Saffon, N.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1431.
15. Braunstein, P.; Naud, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 681.

B. Résultats et discussion

L'objet de notre travail a donc été de compléter l'étude de la réactivité originale de ce type de carbène. Compte tenu du caractère bifonctionnel de ces molécules, nous avons choisi de présenter les résultats en les regroupant selon le centre réactif mis en jeu :

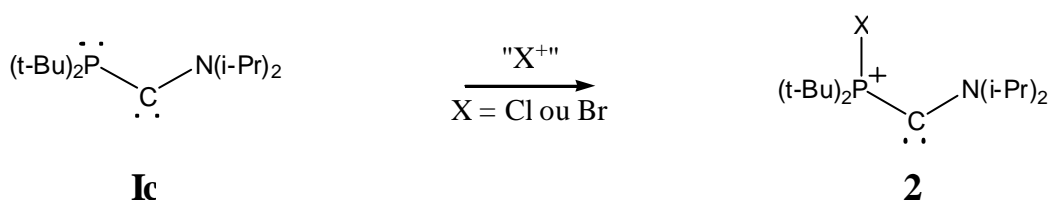
- le phosphore
- le centre carbénique

I. Réactivité de la paire libre du phosphore

I.1 Synthèse de nouveaux phosphonio(amino)carbènes

Il a été mis en évidence lors des rappels bibliographiques que les phosphino(amino)carbènes étaient des précurseurs de choix pour la synthèse de phosphonio(amino)carbènes (*Figure 7*). Nous avons donc cherché à compléter cette réactivité en synthétisant d'autres modèles, à l'aide de différents réactifs halogénés (*Figure 16*).

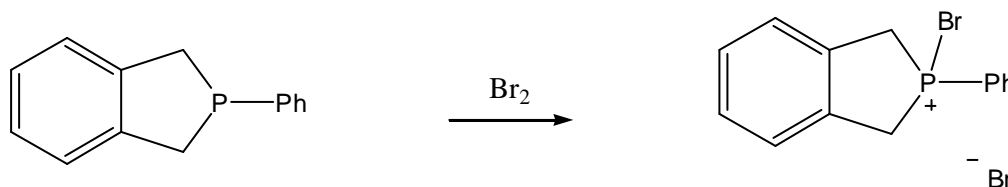
Figure 16 : schéma général de synthèse des phosphonioaminocarbènes 2



I.1.a. Réaction avec le dibrome

Le dibrome est un réactif classiquement utilisé pour oxyder un atome de phosphore [1]. (*Figure 17*).

Figure 17 : oxydation d'une phosphine avec le dibrome



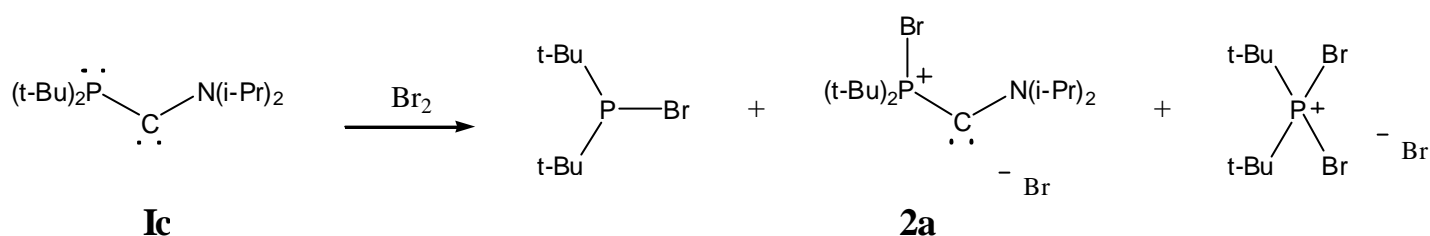
Nous nous sommes donc intéressés à la réactivité du carbène **Ic** en présence de dibrome. La réaction est difficilement contrôlable, car même en procédant à l'addition du dibrome à -80°C , plusieurs produits sont obtenus (Schéma 1) :

La di-tertiobutyl(bromo)phosphine, caractérisée en RMN ^{31}P par un signal à 153 ppm

Le phosphonio(amino)carbène **2a**, identifié en RMN ^{31}P par un signal à 75 ppm et en RMN ^{13}C par un signal à 278 ppm

Le di-tertiobutyl(di-bromo)phosphonium, caractérisé en RMN ^{31}P par un signal à 15 ppm.

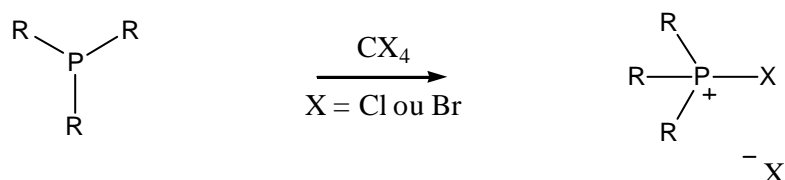
Schéma 1 : réaction du carbène **Ic** avec le dibrome



I.1.b. Réaction avec les tétrahalogénures de carbone

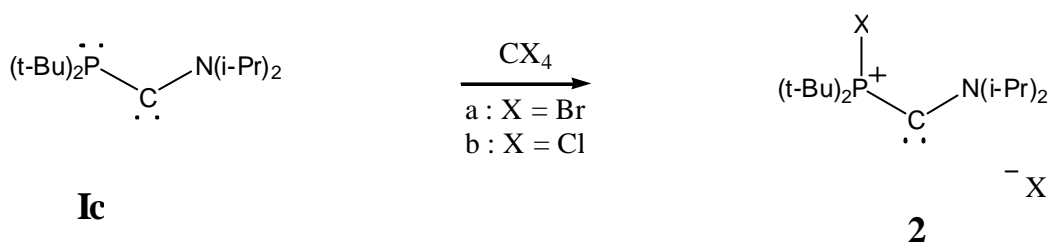
La réaction avec le dibrome ne permettant d'isoler le phosphonio(amino)carbène attendu, nous avons envisagé une autre voie de synthèse. Les phosphines sont connues pour réagir avec les tétrahalogénures de carbone pour conduire aux sels de phosphoniums correspondants (Figure 18) [2].

Figure 18 : réaction d'une phosphine avec un tétrahalogénure de carbone



Nous nous sommes donc intéressés à la réactivité du carbène **Ic** avec les tétrahalogénures de carbone (Schéma 2).

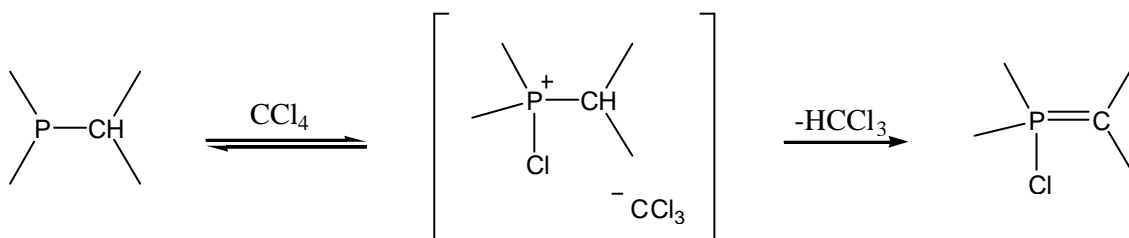
Schéma 2 : réaction du carbène **1c** avec un tétrahalogénure de carbone



Nous avons commencé par utiliser le tétrachlorure de carbone. Le carbène correspondant **2b** (X = Cl) a bien été observé (RMN ^{13}C = 278,9 ppm) mais la réaction conduit également à de nombreux produits secondaires et le phosphonioaminocarbène **2b** n'a pu être isolé, ni caractérisé entièrement. Le déplacement chimique observé en RMN ^{13}C est proche de celui observé pour l'analogue méthylé synthétisé auparavant (RMN ^{13}C = 302,2 ppm) [3].

Nous avons supposé que l'instabilité de ce composé pouvait être liée à la grande réactivité du contre-anion généré, CCl_3^- , très basique. L'addition de tétrachlorure de carbone est d'ailleurs une excellente méthode de préparation des ylures de phosphore halogénés (*Figure 19*) [4-6].

Figure 19 : formation d'ylure de phosphore halogéné à l'aide de CCl_4



Il nous a donc paru judicieux de s'intéresser à l'analogue bromé, l'anion CBr_3^- étant beaucoup moins réactif. Dans ce cas, la réaction est beaucoup plus propre et surtout le carbène obtenu **2a** (X = Br) précipite dans le mélange réactionnel sous la forme d'une poudre jaune, ce qui permet de l'isoler et donc de le caractériser très facilement.

Le phosphonioaminocarbène **2a** a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. Les données spectroscopiques caractéristiques obtenues sont très proches de celles qui avaient été obtenues pour le carbène **2b**, elles sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : caractéristiques des phosphoniocarbènes **2a** et **2b**

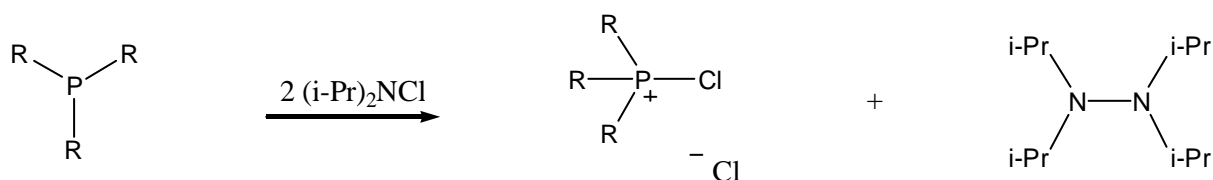
Composé	2a X = Br	2b X = Cl
RMN ³¹ P (ppm)	75,5	77,2
RMN ¹³ C (ppm)	278,2	278,9

I.1.c. Réaction avec la diisopropylchloramine

La synthèse du phosphonio(amino)carbène **2a**, nous a permis de confirmer que le manque de sélectivité lors de l'addition de CCl₄ sur le carbène **1c** était essentiellement lié à la nature du contre-anion généré, CCl₃⁻ étant très réactif. Ceci nous suggérait alors qu'il devait être possible de synthétiser le carbène **2b** plus proprement.

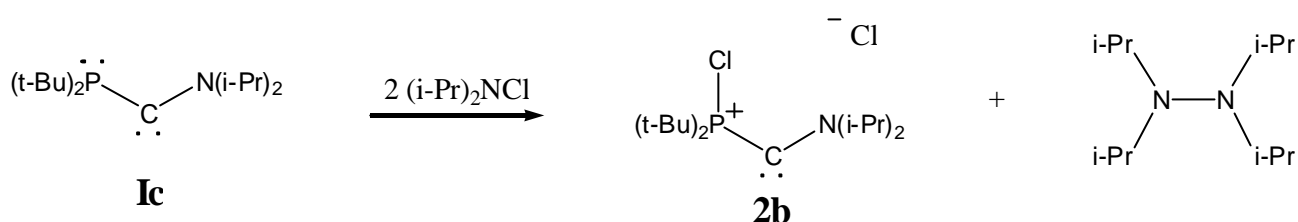
Nous avons donc envisagé une nouvelle voie d'accès au phosphonio(amino)carbène **2b**. L'action de la diisopropylchloramine sur une phosphine conduit à la formation du chlorophosphonium correspondant (Figure 20). Le contre-anion est ici Cl⁻, car le diisopropylamidure généré réagit avec la chloramine restante pour donner la diisopropylhydrazine correspondante et un ion chlorure [7].

Figure 20 : réaction d'une phosphine avec une chloramine



La synthèse du carbène **2b** a donc été envisagée en partant du carbène **1c** et de la diisopropylchloramine (Schéma 3).

Schéma 3 : synthèse du carbène 2b



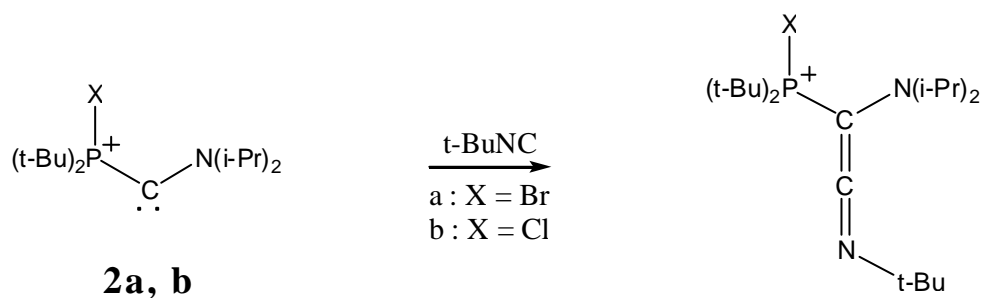
La réaction est beaucoup plus propre lorsque l'on utilise la chloramine au lieu du tétrachlorure de carbone, cependant elle ne conduit pas à la formation exclusive du carbène **2b**. Par ailleurs, un large excès de chloramine, par rapport au carbène **Ic** (3 équivalents) permet d'améliorer la sélectivité de cette réaction.

I.1 Réactivité des phosphonioaminocarbènes 2a et 2b

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, le tertibutylisonitrile ($t\text{-BuNC}$) est connu pour réagir avec les carbènes pour conduire à des cétèneimines [8-11].

Deux équivalents de $t\text{-BuNC}$ ont donc été ajoutés à froid sur le carbène **2a** (respectivement **2b**), conduisant à la formation quantitative de la cétèneimine **3a** (RMN ^{31}P : 116,0 ppm) (respectivement **3b**, RMN ^{31}P : 111,6 ppm) (Schéma 4).

Schéma 4 : réaction des phosphonioaminocarbènes 2 avec le tertibutylisonitrile



Ces composés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge : l'apparition d'une bande intense à 2040 cm^{-1} (respectivement 2037 cm^{-1}) est caractéristique des cétèneimines et confirme donc la structure de la cétèneimine **3a** (respectivement **3b**).

II. Réactivité du centre carbénique

Les carbènes sont incontestablement des espèces basiques. Des études ont été très récemment réalisées afin d'estimer le pKa des diaminocarbènes et des phosphino(silyl)carbènes [12]. Avant de nous intéresser à la réactivité acido-basique du phosphino(amino)carbène **Ic**, revenons tout d'abord brièvement sur les résultats de ces études.

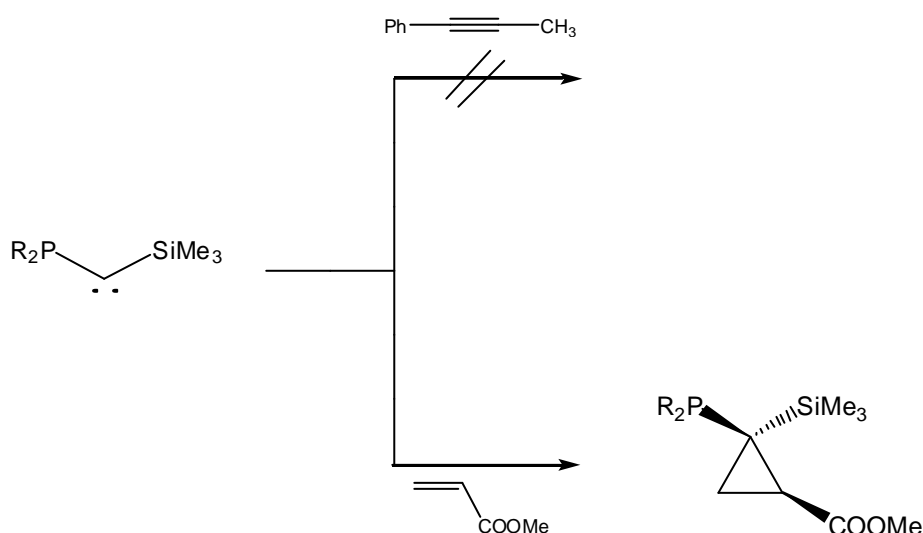
II.1 Rappels bibliographiques

II.1.a. Réactivité acido-basique des phosphinosilylcarbènes

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, les phosphinosilylcarbènes sont connus pour réagir avec les alcènes pauvres en électrons selon des réactions de cycloaddition [2+1] pour conduire aux cyclopropanes correspondants (*Figure 21*) [10, 13].

Cette réactivité ne peut être étendue aux triples liaisons puisque qu'aucune réaction n'est observée entre un phosphinosilylcarbène et un alcyne non terminal (*Figure 21*) [12].

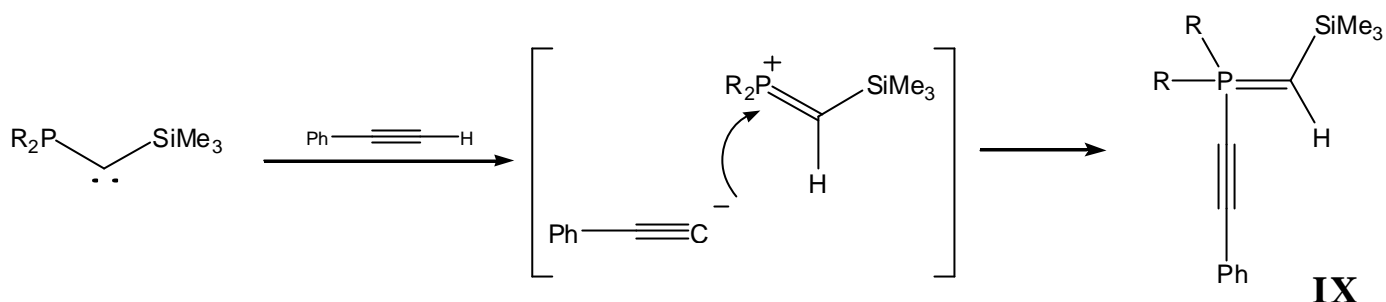
Figure 21 : réactivité d'un phosphinosilylcarbène avec un alcène et un alcyne non terminal



Par contre, les phosphinosilylcarbènes réagissent avec le phénylacétylène, pour conduire aux ylures correspondants **IX**. Il est alors raisonnable de postuler la déprotonation de

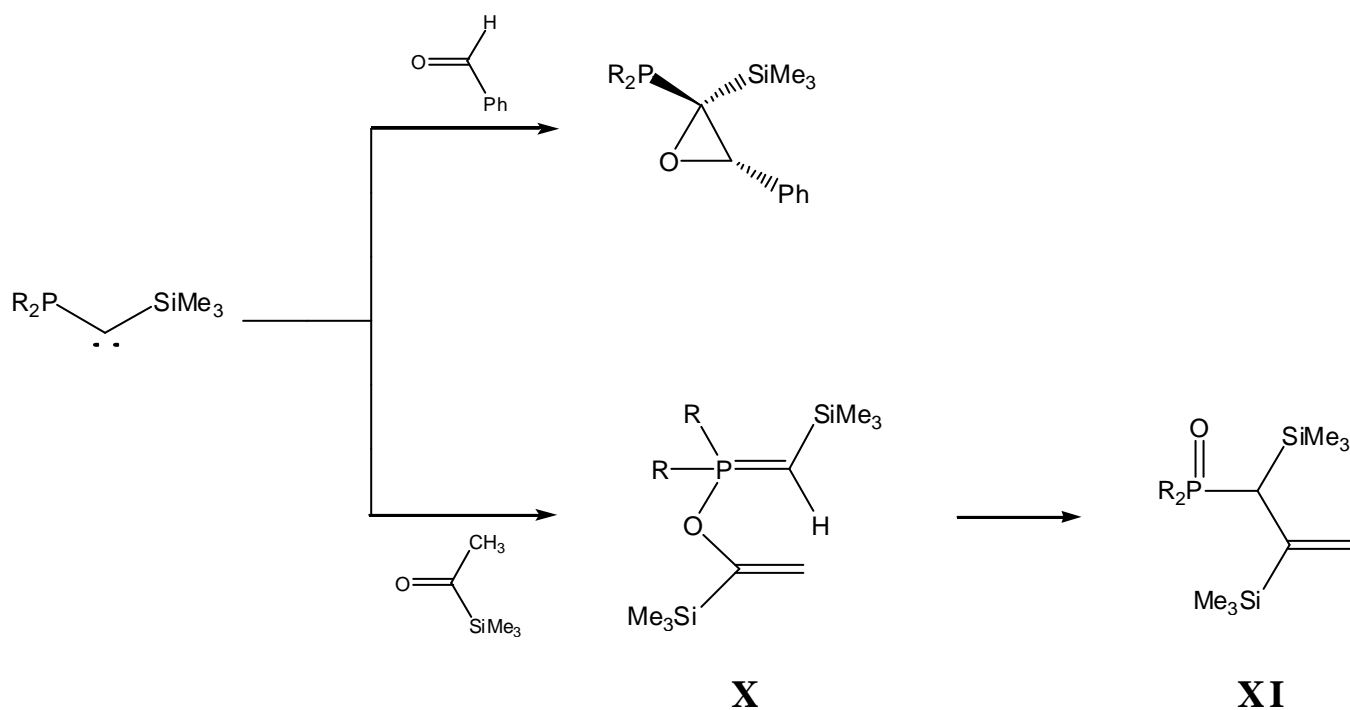
l'acétylénique par le carbène, pour donner l'acétylure, qui s'additionnerait ensuite sur le phosphénium intermédiaire (*Figure 22*) [12].

Figure 22 : réaction d'un phosphinosilylcarbène avec le phénylacétylène



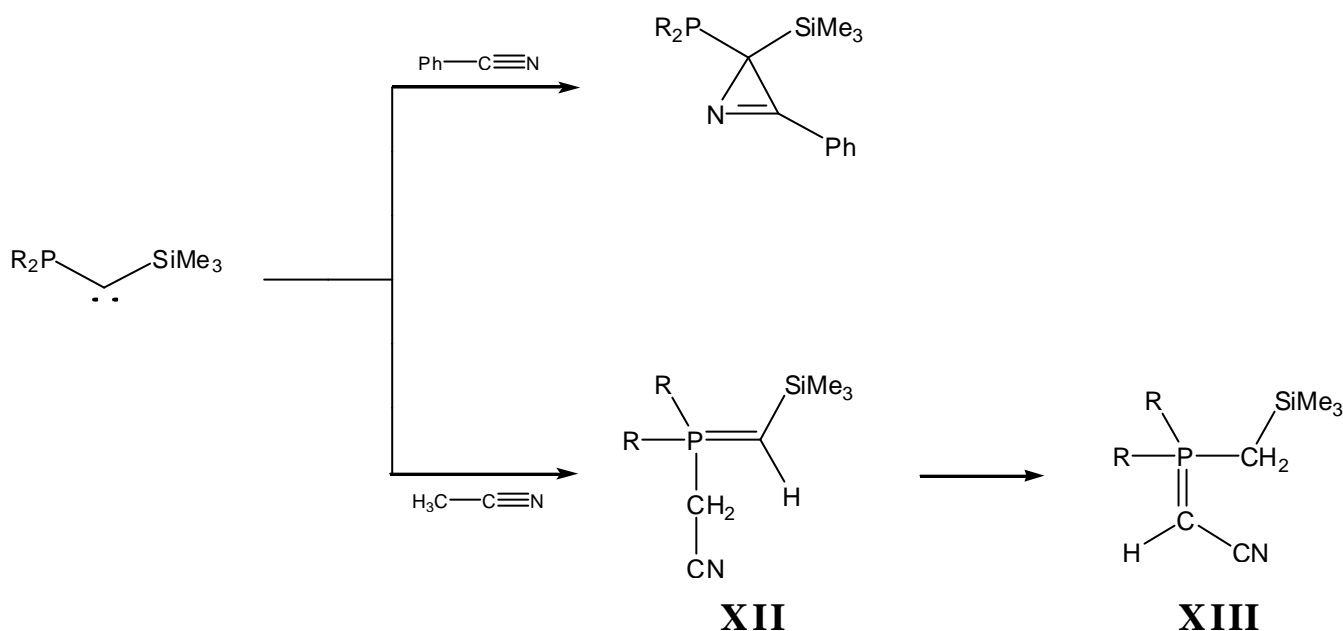
De la même manière, les phosphinosilylcarbènes réagissent avec les aldéhydes aromatiques selon des cycloadditions [2+1] pour conduire aux oxiranes correspondants [14]. Mais ils réagissent avec les cétones énolissables encombrées, comme la méthyltriméthylsilylcétone, pour conduire, selon un mécanisme acido-basique semblable à celui exposé précédemment, aux ylures **X**, qui se réarrangent spontanément en oléfines **XI** (*Figure 23*) [12].

Figure 23: réactions d'un phosphinosilylcarbènes avec des dérivés carbonylés



Enfin, les phosphinosilylcarbènes réagissent avec le benzonitrile selon une réaction de cycloaddition [2+1] pour conduire aux azirines correspondantes [15-18]. Par contre ils réagissent avec l'acétonitrile, pour conduire, selon un mécanisme acido-basique semblable à celui exposé précédemment, aux ylures **XII**, qui se réarrangent spontanément en ylures **XIII** (*Figure 24*) [12].

Figure 24 : réactions des phosphinosilylcarbènes avec les nitriles



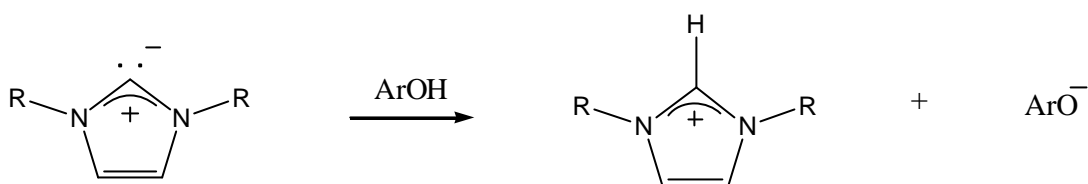
L'ensemble de ces réactions montre bien le caractère basique des phosphinosilylcarbènes, dont le pKa est estimé expérimentalement entre 23 et 24 [12].

II.1.b. Réactivité acido-basique des diaminocarbènes

Le caractère basique des carbènes N-hétérocycliques a été récemment étudié [19-23].

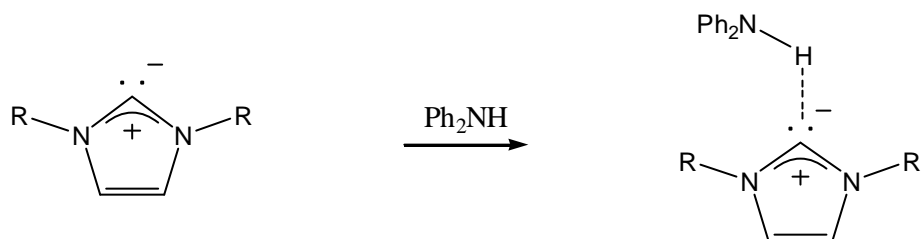
Les NHCs réagissent avec les alcools et phénols selon une réaction acido-basique pour conduire au sel d'imidazolium correspondant (*Figure 25*).

Figure 25 : protonation d'un NHC à l'aide d'un phénol



Par contre, lorsque l'on additionne un équivalent de diphenylamine à un NHC, on n'observe pas de réaction acido-basique mais seulement une interaction de type « liaison hydrogène » entre les 2 réactifs (*Figure 26*). Le pKa du diaminocarbène est donc inférieur à celui de la diphenylamine (pKa = 25 dans le DMSO).

Figure 26 : addition de diphenylamine sur un NCH

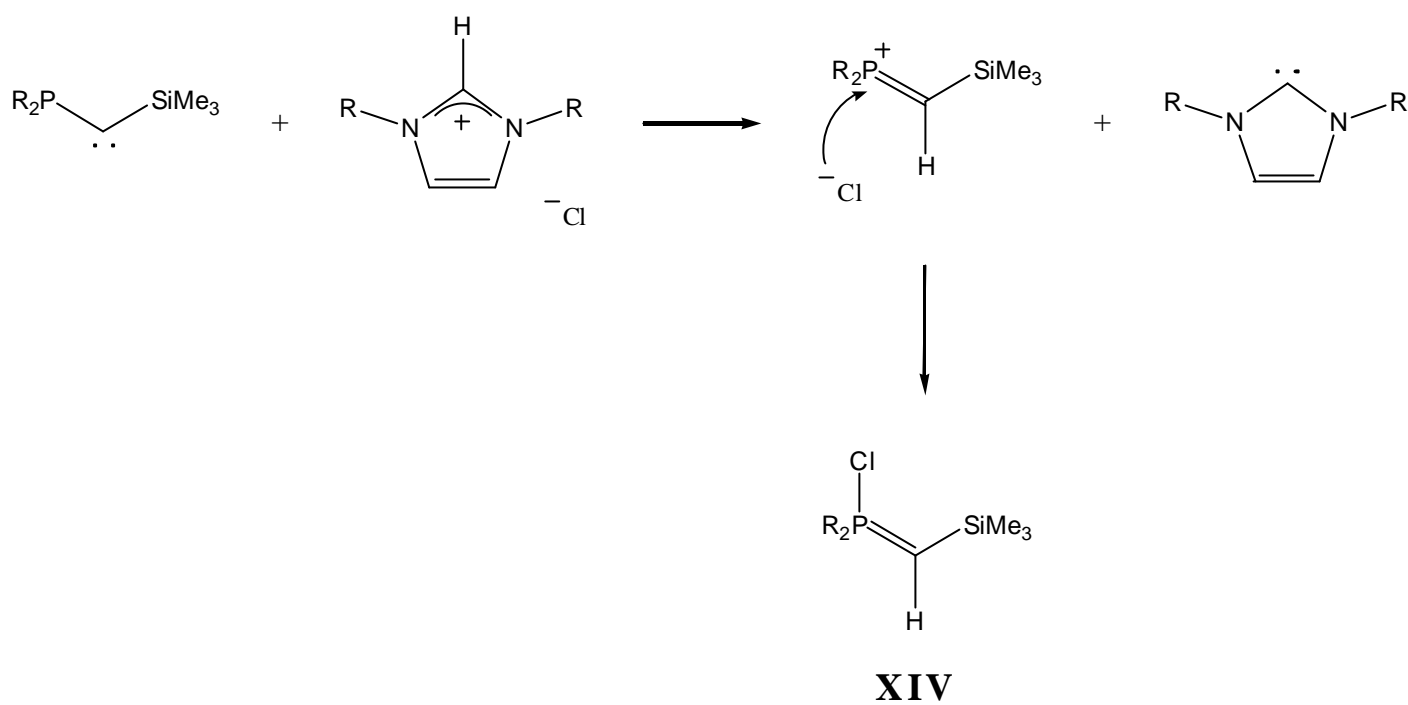


Ces réactions mettent en évidence le caractère basique des NHCs, dont le pKa est estimé expérimentalement entre 16 et 25 [21].

II.1.c. Réactivité comparée

Afin de comparer, la basicité des phosphinosilylcarbènes et des diaminocarbènes, une réaction simple a été récemment réalisée au sein de notre laboratoire [21]. Il s'agit de la réaction entre un phosphinosilylcarbène et un sel d'imidazolium (précurseur protoné du diaminocarbène correspondant). La réaction est très propre et conduit à la formation quantitative du diaminocarbène et de l'ylure **XIV** (*Figure 27*). La formation de l'ylure **XIV** peut s'expliquer par l'attaque nucléophile de l'ion chlorure (contre anion du sel d'imidazolium) sur le sel de phosphénium, très électrophile (acide conjugué du phosphinosilylcarbène).

Figure 27 : réaction entre un phosphinosilylcarbène et un sel d'imidazolium



II.2 Réactivité acido-basique du phosphinoaminocarbène **Ic**

Intéressons nous maintenant à la réactivité acido-basique du phosphinoaminocarbène **Ic**.

II.2.a. Réaction avec l'acétonitrile et l'acétone

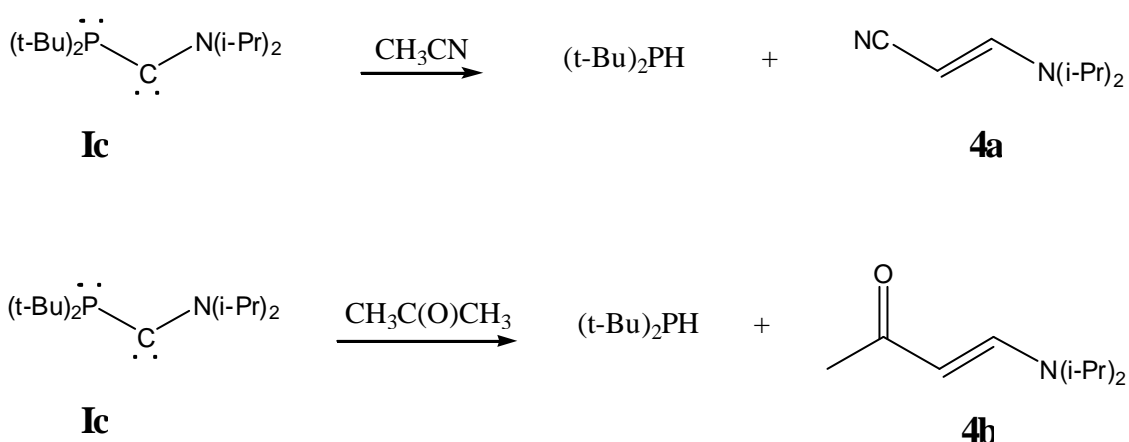
II.2.a.1. Réactivité

Quatre équivalents d'acétonitrile (respectivement d'acétone) ont été ajoutés à -80°C à une solution rouge intense de phosphinoaminocarbène **Ic**. Lors de la remontée à température ambiante, la solution se décolore entièrement.

En RMN ^{31}P on observe la présence d'un signal à 20 ppm, possédant une constante de couplage J_{PH} de 205 Hz. Ceci est caractéristique de la phosphine $(\text{t-Bu})_2\text{PH}$. Il y a donc eu rupture de la liaison PC.

Afin de déterminer la nature de la partie non phosphorée, nous avons procédé à une purification par une chromatographie sur colonne. Les produits recueillis ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN et par spectroscopie de masse. Il s'agit du 1-cyano-2-(diisoprylamino)éthène **4a** (respectivement de la 4-(diisoprylamino)-3-butène-2-one **4b**), déjà connus dans la littérature (*Schéma 5*) [24, 25].

*Schéma 5 : réaction du carbène **Ic** avec l'acétonitrile et l'acétone*

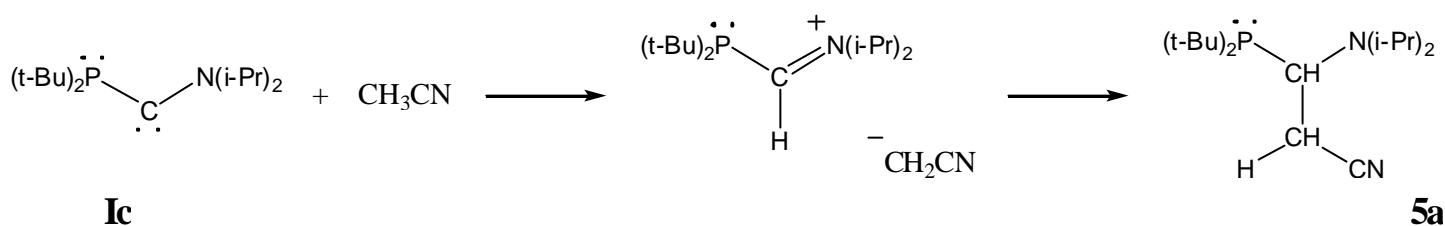


II.2.a.2. Proposition d'un mécanisme

Compte tenu du caractère basique reconnu des carbènes, rappelé au cours de l'introduction, et des conditions de rupture de la liaison PC décrites dans l'introduction bibliographique de ce chapitre (*Figure 8*), il nous a semblé raisonnable de postuler le mécanisme suivant (par souci de clarté, on prendra l'exemple de l'acétonitrile, le même mécanisme pouvant être écrit avec l'acétone) :

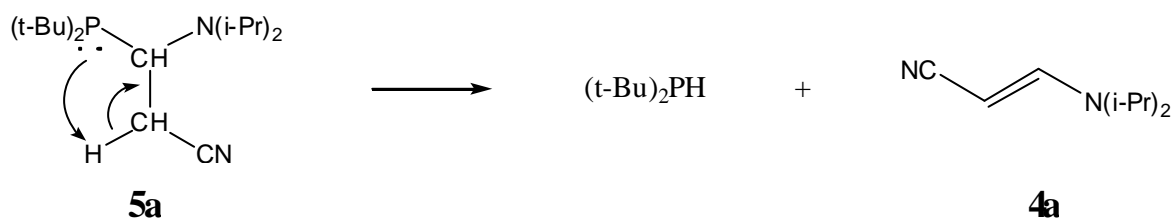
On peut supposer dans un premier temps la déprotonation de l'acétonitrile par le carbène, suivie de l'addition de l'anion ainsi formé sur l'iminium, conduisant formellement à l'insertion du carbène **Ic** dans une liaison CH de l'acétonitrile, et donc au composé **5a** (*Schéma 6a*).

Schéma 6a : mécanisme réactionnel postulé pour la formation de l'alcène 4a



On peut ensuite envisager une réaction d'élimination de la phosphine (t-Bu)₂PH avec formation de l'alcène **5a** (*Schéma 6b*).

Schéma 6b : mécanisme réactionnel postulé pour la formation de l'alcène 4a



Afin de vérifier ce mécanisme, nous avons réalisé la synthèse des composés intermédiaires **5a** et **5b**, pour étudier leur stabilité.

L'intermédiaire **5a** (respectivement **5b**) a été synthétisé par addition d'un équivalent du lithien de l'acétonitrile (respectivement de l'acétone) sur l'iminium précurseur du carbène **Ic** (*Schémas 7a et 7b*).

Schéma 7a : synthèse de l'intermédiaire 5a

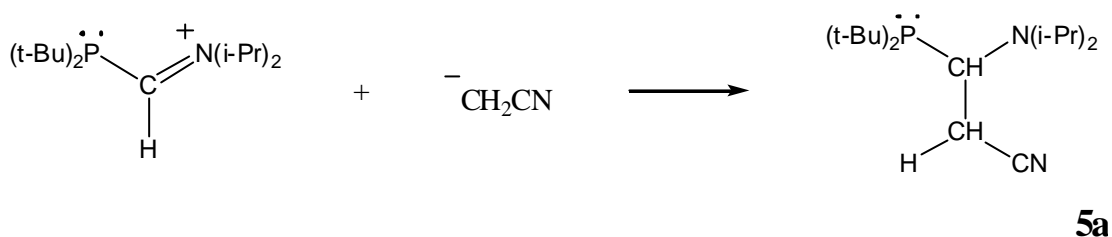
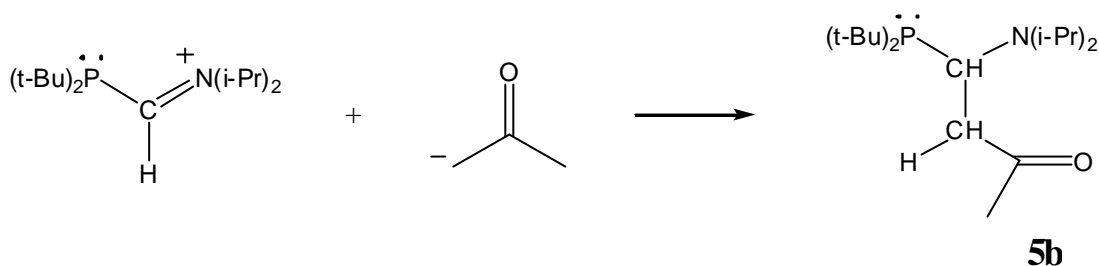


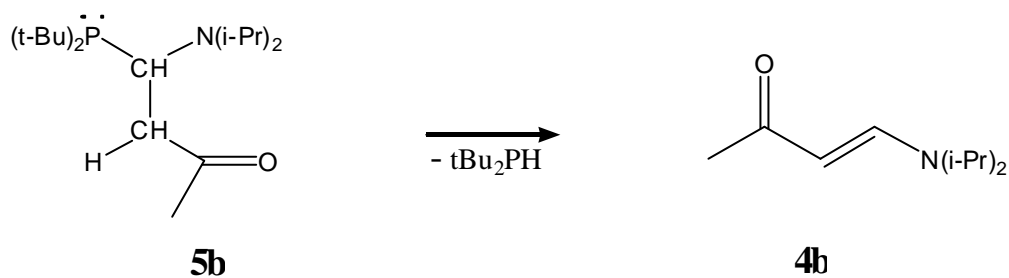
Schéma 7b : synthèse de l'intermédiaire 5b



Les composés **5a** et **5b** ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN (RMN ^{31}P : **5a** = 56,2 ppm, **5b** = 55,1 ppm). Mais qu'en est-il de leur stabilité ?

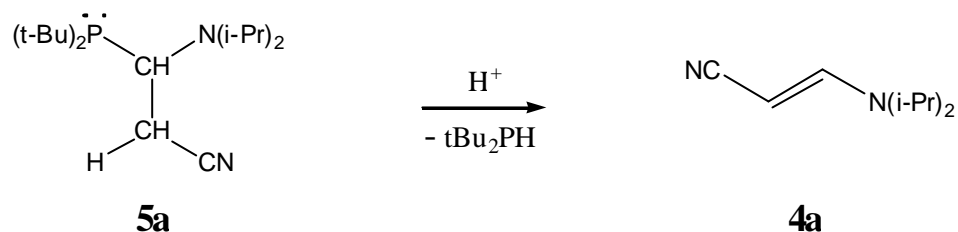
Le produit **5b** évolue lentement vers (t-Bu) $_2$ PH et l'alcène **4b** (Schéma 8a).

Schéma 8a : évolution du composé 5b



Le produit **5a** est stable à température ambiante pendant plusieurs jours. Cependant lorsque l'on ajoute une quantité catalytique d'acide, la totalité de **5a** est converti en quelques heures en (t-Bu) $_2$ PH et alcène **4a** (Schéma 8b).

Schéma 8b : évolution du composé **5a** en présence d'une quantité catalytique d'acide



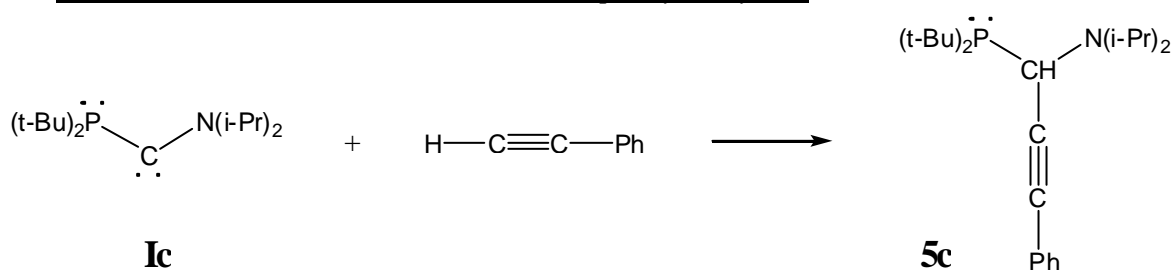
Ceci semble donc en accord avec le mécanisme postulé ci-dessus. La différence de stabilité entre les composés **5a** et **5b**, réside certainement dans l'acidité plus élevée du proton mis en jeu dans **5b**, par rapport à celle du proton mis en jeu dans **5a**.

II.2.b. Réaction avec le phénylacétylène

Afin de valider complètement le mécanisme proposé ci-dessus, il nous restait à prouver qu'un produit d'insertion de type **5** ne possédant pas de proton porté par le carbone en β du phosphore était parfaitement stable. Il nous fallait donc choisir un réactif ne comportant qu'un seul proton acide, sans pour autant être trop encombré, pour ne pas empêcher l'étape d'addition sur l'iminium. Nous avons choisi le phénylacétylène.

Un équivalent de phénylacétylène est donc ajouté à basse température sur une solution de carbène **Ic** (Schéma 9). La réaction est quantitative : en RMN ^{31}P , on observe l'apparition d'un signal à 47,6 ppm, ce qui est très proche des valeurs obtenues dans le cas des intermédiaires **5a** et **5b**.

Schéma 9 : réaction du carbène **Ic** avec le phénylacétylène

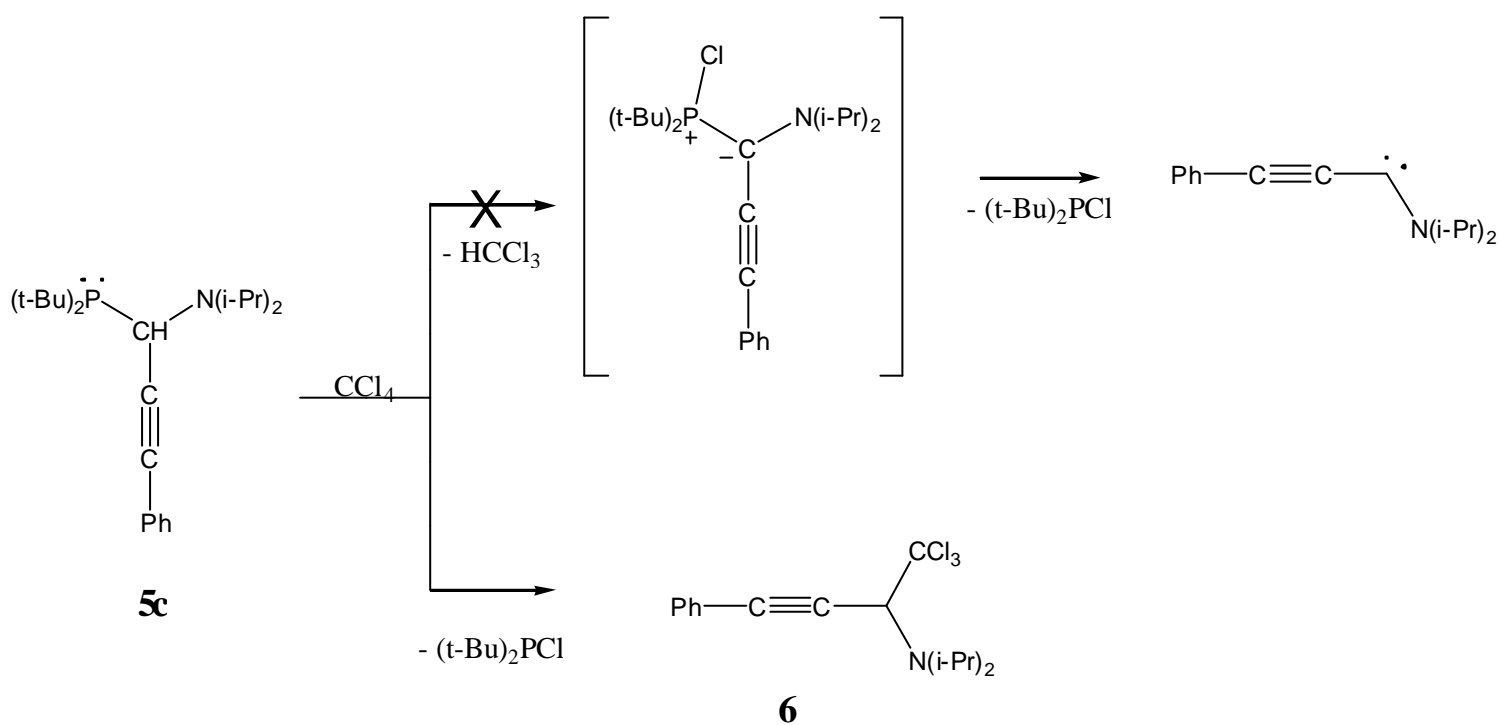


Le produit d'insertion CH **5c** a été entièrement caractérisé par RMN. Il est parfaitement stable à température ambiante. Cette réaction permet ainsi la synthèse en une seule étape de dérivés phosphino(amino)propargyliques.

Nous avons décidé d'aller plus loin pour comprendre la réactivité de ces composés, en ajoutant sur le produit **5c**, un équivalent de tétrachlorure de carbone (*Schéma 10*). L'objectif était de synthétiser en une seule étape un nouveau type de carbène par fragmentation spontanée de l'ylure intermédiaire [26].

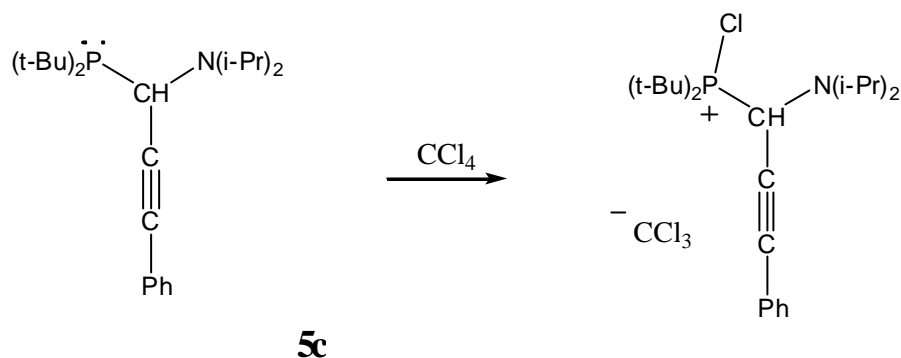
La réaction est très propre. La RMN ^{31}P permet d'identifier très clairement $(\text{t-Bu})_2\text{PCl}$ grâce à la présence d'un signal à 147 ppm. L'analyse de la composante non phosphorée des produits par spectroscopie RMN et spectroscopie de masse nous a permis d'identifier l'acétylénique **6**.

Schéma 10 : réaction du composé 5c avec le tétrachlorure de carbone



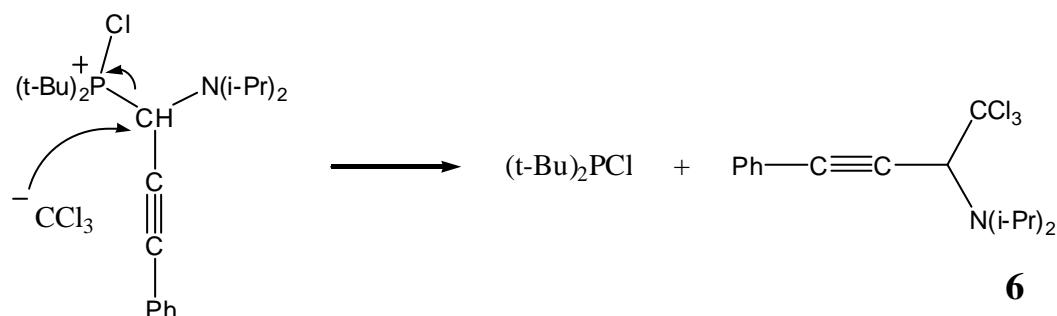
Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, lors de la synthèse des phosphonio(amino)carbènes **2a** et **2b**, le tétrachlorure de carbone réagit avec les phosphines pour conduire au phosphonium correspondant [2]. Cette première étape nous semble donc possible pour expliquer la formation du composé **6** car elle fait « apparaître » le motif $(\text{t-Bu})_2\text{PCl}$ (*Schéma 11a*).

Schéma 11a : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 6



Le contre-anion généré CCl_3^- est très basique mais c'est également un excellent nucléophile. La déprotonation du phosphonium intermédiaire (qui aurait conduit à l'ylure correspondant et par fragmentation au carbène attendu) n'a donc pas lieu. Au lieu de cela, on peut alors supposer une attaque nucléophile de CCl_3^- sur le carbone en α du phosphore, favorisant ainsi le départ du groupe partant $(\text{t-Bu})_2\text{P}(\text{Cl})$ et conduisant à la formation du composé **6** (Schéma 11b).

Schéma 11b : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du composé 6

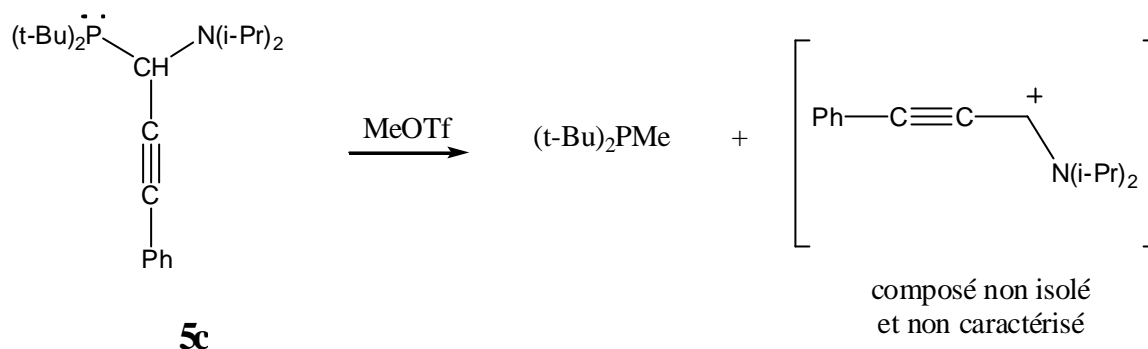


Ce résultat est en accord avec la réactivité et le mécanisme proposé au paragraphe précédent.

Nous avons pensé pouvoir générer de nouveaux iminiums par cette méthode, en utilisant un agent alkylant, dont le contre-anion serait inerte, comme méthyl-triflate (MeOTf).

Lors de l'addition d'un équivalent de méthyl-triflate sur une solution du composé **5c**, on observe bien le départ de la phosphine $(\text{t-Bu})_2\text{PMe}$, dont la présence est confirmée par l'apparition d'un signal à 31 ppm en RMN ^{31}P (Schéma 12). Malheureusement l'iminium attendu n'a pu être caractérisé, certainement en raison de sa trop grande instabilité.

Schéma 12 : réaction du composé **5c** avec méthyl-triflate

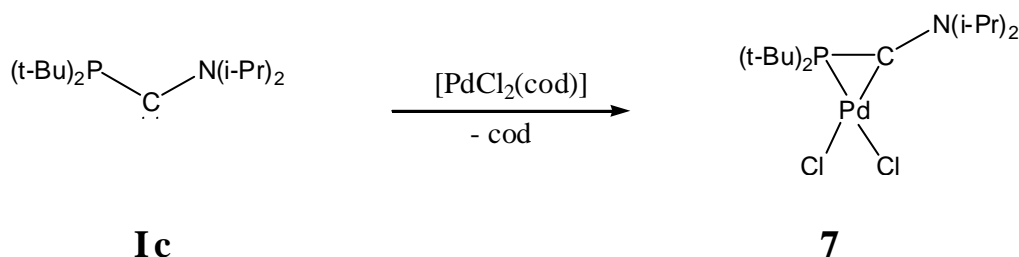


III. Les phosphinoaminocarbènes en catalyse organométallique

III.1 Synthèse et caractérisation de complexes

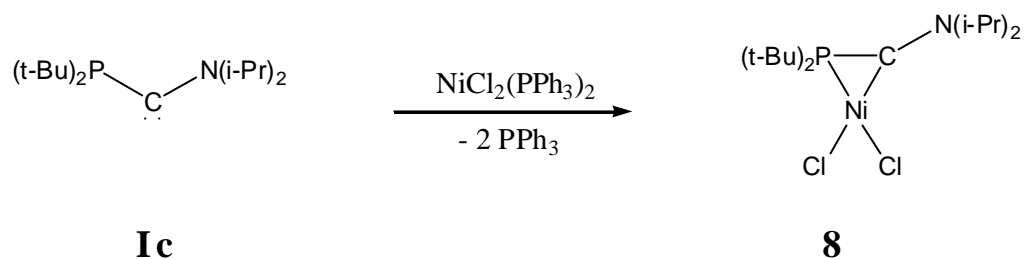
Comme nous l'avons vu au cours de l'introduction, le phosphino(amino)carbène **Ic** est un ligand bidentate. Nous avons donc synthétisé un complexe de palladium (II) en utilisant le carbène **Ic** comme ligand. Pour cela, un léger excès de carbène **Ic** est ajouté à température ambiante à une solution de $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ dans le CH_2Cl_2 (Schéma 13). La réaction est quantitative ($\text{RMN } ^{31}\text{P} = -44,2 \text{ ppm}$). Le déplacement chimique à champ fort, proche de celui du complexe de rhodium déjà synthétisé au laboratoire ($\text{RMN } ^{31}\text{P} = -58,6 \text{ ppm}$) est en faveur du métallacycle à 3 chaînons P-C-Pd **7** [27].

Schéma 13 : synthèse du complexe **7**



De la même manière, nous avons synthétisé un complexe de nickel en utilisant le carbène **Ic** comme ligand. Pour cela, un léger excès de carbène **Ic** est ajouté à température ambiante à une solution de $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ dans le CH_2Cl_2 (Schéma 14). La réaction est quantitative ($\text{RMN } ^{31}\text{P} = -82,1 \text{ ppm}$). Le déplacement chimique à champ fort, proche de celui du complexe **7** est en faveur du métallacycle à 3 chaînons P-C-Ni **8**.

Schéma 14 : synthèse du complexe VII



Des monocristaux jaunes du complexe de palladium **7** (respectivement rouges du complexe de nickel **8**) ont été obtenus par refroidissement à -30°C d'une solution de complexe **7** dans CH_2Cl_2 (respectivement de complexe **8** dans CDCl_3), permettant de confirmer la structure des complexes par une étude par diffraction des rayons X (Figures 28 et 29).

Figure 28 : Structure RX du complexe 7

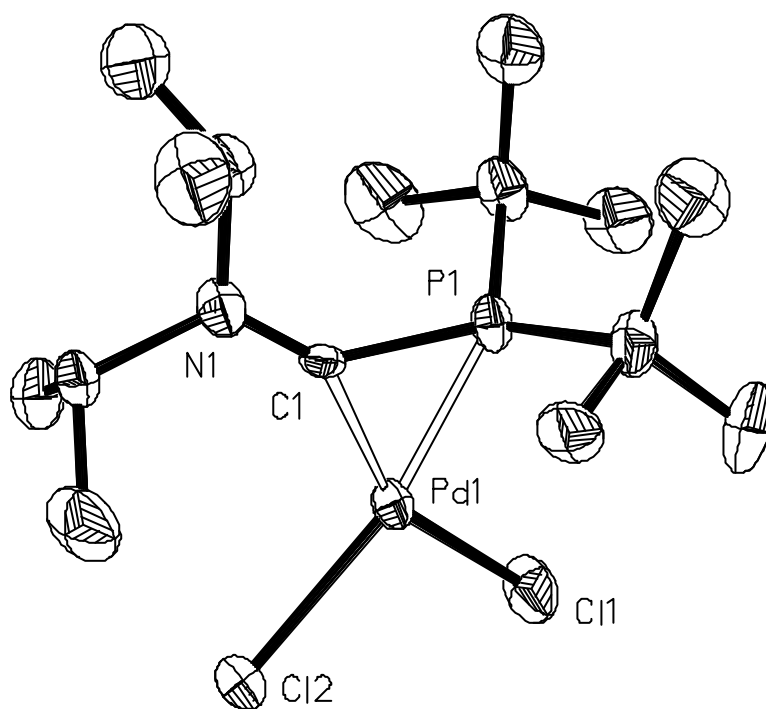
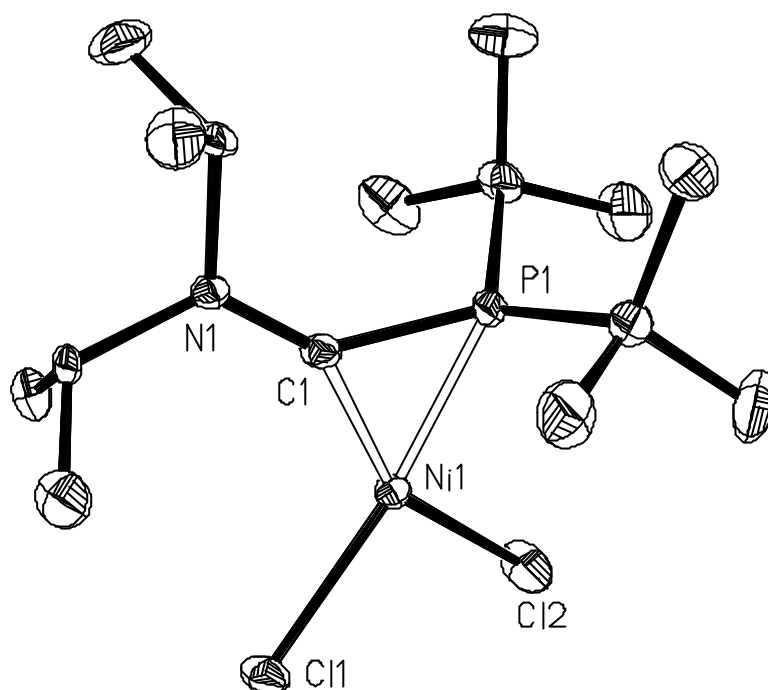


Figure 29 : Structure RX du complexe 8



Le métal est dans un environnement plan carré, légèrement déformé (somme des angles autour du métal : palladium = $360,4^\circ$; nickel = $361,2^\circ$). Les liaisons P-Métal (P-Pd = $2,20 \text{ \AA}$; P-Ni de $2,11 \text{ \AA}$) sont caractéristiques de liaisons simples. La liaison C-Pd de $2,02 \text{ \AA}$ est caractéristique d'une liaison simple [28]. La liaison C-Ni de $1,84 \text{ \AA}$ est légèrement plus courte que celle observée dans des complexes de nickel (II) portant des chlores en cis de carbènes N-hétérocycliques [29]. De plus, l'atome d'azote adopte une géométrie de type trigonal plan avec une distance C-N courte (Pd : $1,26 \text{ \AA}$; Ni : $1,30 \text{ \AA}$) proche d'une liaison double et surtout très proche de sa valeur initiale dans le carbène libre **1c**.

Ces informations sont en accord avec une donation des paires libres du phosphore et du carbène vers les orbitales vacantes du métal, et une rétro-donation négligeable du métal vers ses ligands.

Par ailleurs, les complexes **7** et **8** sont très stables vis-à-vis de l'air, de la chaleur et de l'humidité. Le phosphore n'étant pas impliqué dans la stabilisation du centre carbénique (il s'agit d'un carbène de type «push-spectateur», voir l'introduction), sa paire libre est totalement disponible pour venir complexer le métal.

III.2 Résultats en catalyse organométallique

Les complexes **7** et **8** peuvent présenter un intérêt certain en catalyse, compte tenu de la présence d'un métallacycle à 3 chaînons P-C-M. En effet, la fonction phosphine est beaucoup plus labile que la fonction carbénique, elle peut donc libérer facilement un site de coordination sur le métal favorisant ainsi l'entrée des réactifs dans la sphère de coordination du métal [30].

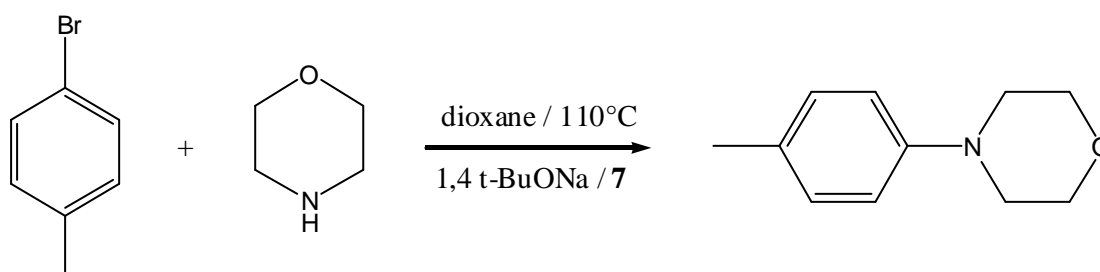
III.2.a. Réactions d'amination d'aryle catalysées par le complexe **7**

Afin d'évaluer l'efficacité du ligand carbénique **Ic**, nous l'avons utilisé dans des réactions d'amination d'aryle catalysées par les complexes du palladium. Ces résultats ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration industrielle, réalisée au centre de recherche de Rhodia à Saint Fons (69).

La réaction test que nous avons choisie est l'amination d'aryle du para-bromo-toluène avec la morpholine (Schéma 15). Les conditions expérimentales initiales sont les suivantes :

- concentration en réactifs : 1 mol.L⁻¹
- solvant : dioxane
- concentration en catalyseur : 1% mol
- base : t-BuONa : 1,4 mol.L⁻¹
- température : 110°C

Schéma 15 : réaction test d'amination d'aryle



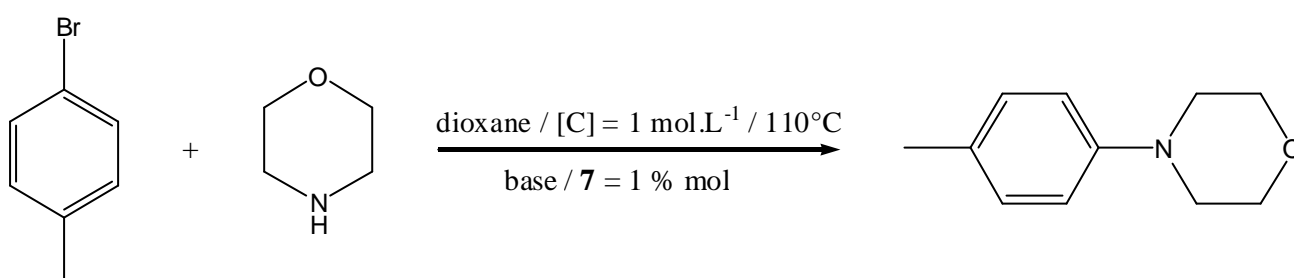
L'évolution de la réaction est suivie par GC et sera discutée en termes de taux de conversion, estimés à partir de la surface relative du pic correspondant au produit par rapport à celle du pic de para-bromo-toluène restant.

Dans les conditions précédentes, le taux de conversion est de 50% après 2 heures de réaction.

Nous avons alors cherché à optimiser les conditions afin d'améliorer l'efficacité du complexe **7**.

III.2.a.1. Choix de la base

Dans un premier temps, nous avons cherché quelle base était la mieux adaptée à notre système. Pour cela, nous avons étudié la réaction précédente (Schéma 15) en utilisant des bases différentes (organiques et inorganiques) gardant inchangées les autres conditions.



Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.

A la lecture de ce tableau, il apparaît que les bases inorganiques, telles que Cs₂CO₃ et NaOH, sont inefficaces, puisque les taux de conversion obtenus dans ces conditions n'excèdent pas 25% après 21 heures de réaction (entrées 7, 8, 9 et 10).

Par contre, l'utilisation de bases organiques, telles que t-BuONa, t-BuOK et t-AmONa, conduit à des taux de conversion, après 5 heures à 110°C, de 75%, 55% et 65%, respectivement (entrées 1,3 et 5) et pouvant même atteindre 80% après 21 heures (entrées 2, 4 et 6).

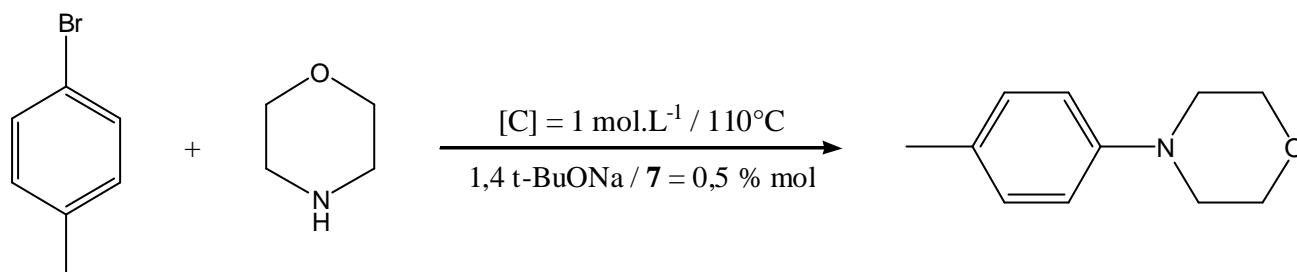
t-BuONa semble donc être la base la mieux adaptée à notre système.

Tableau 3 : Influence de la nature de la base

Entrée	Base	Temps (h)	Conversion (%)
1	<i>t</i> -BuONa	5	75
2	<i>t</i> -BuONa	21	80
3	<i>t</i> -BuOK	5	55
4	<i>t</i> -BuOK	21	70
5	t-AmONa	5	65
6	t-AmONa	23	70
7	Cs ₂ CO ₃	5	10
8	Cs ₂ CO ₃	21	20
9	NaOH	5	8
10	NaOH	21	25

III.2.a.2. Choix du solvant

Nous avons ensuite cherché à déterminer quel était le solvant le mieux adapté. Pour cela, nous avons étudié la réaction précédente (*Schéma 15*) en utilisant des solvants différents, gardant inchangées les autres conditions.



Les résultats obtenus sont résumés dans le *tableau 4*.

A la lecture de ce tableau, le xylène apparaît comme étant un solvant de choix pour cette réaction, puisque le taux de conversion est de 90% après 2 heures de réaction et atteint même 98% après 18 heures (entrées 7 et 8).

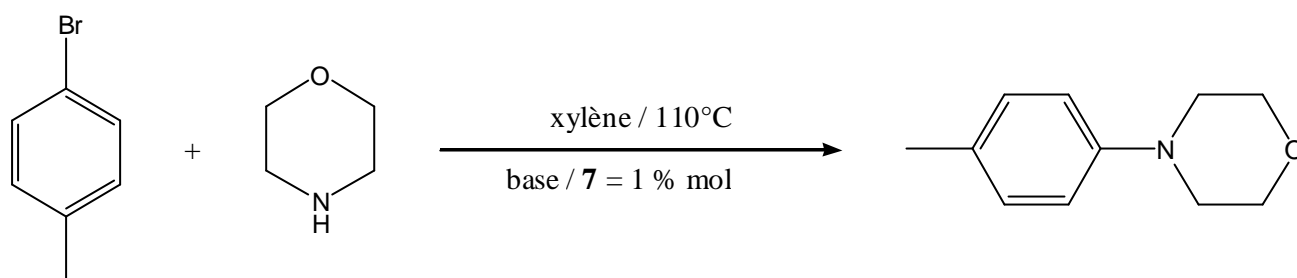
Par ailleurs, l'alcool ter-amyle, peut être une alternative intéressante, puisque des taux de conversion de 55% après 2 heures et de 95% après 18 heures ont été obtenus (entrées 3 et 4).

Tableau 4 : Influence de la nature du solvant

Entrée	Solvant	Temps (h)	Conversion (%)
1	anisole	2	30
2	anisole	18	55
3	t-AmOH	2	55
4	t-AmOH	18	95
5	NMP	2	25
6	NMP	18	55
7	xylène	2	90
8	xylène	18	98
9	DME	2	40
10	DME	18	50

III.2.a.3. Influence de la concentration en réactifs

Afin d'affiner l'optimisation des conditions expérimentales, nous avons finalement étudié l'influence de la concentration en réactifs. Pour cela, nous avons étudié la réaction précédente (*Schéma 15*) en se plaçant à des concentrations différentes gardant inchangées les autres conditions.



Les résultats obtenus sont résumés dans le *tableau 5*.

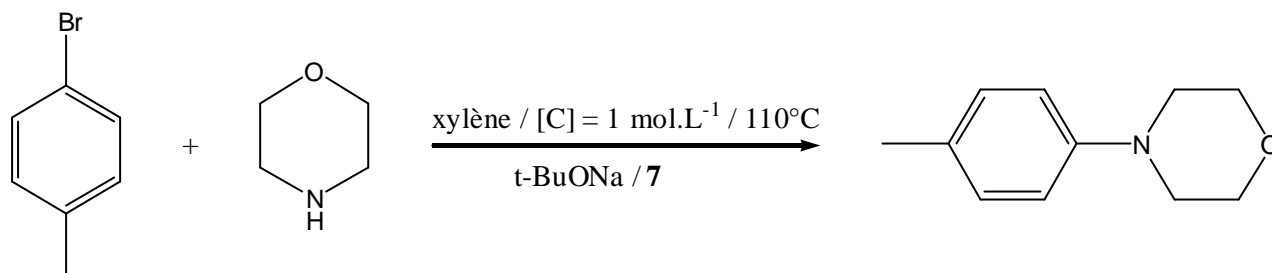
Tableau 5 : Influence de la concentration en réactifs

Entrée	Concentration (mol.L ⁻¹)	Temps (h)	Conversion (%)
1	0,5	1	90
2	1	1	90
3	2	1	10
4	2	5	25

Ces résultats nous indiquent, que l'on ne peut pas augmenter la concentration en réactifs au dessus de 1 mol.L⁻¹ sans voir le taux de conversion chuter de manière significative. En effet, pour des concentrations en réactifs de 0,5 ou 1 mol.L⁻¹, le taux de conversion est de 90% après une heure de réaction (entrées 1 et 2), mais lorsque la concentration passe à 2 mol.L⁻¹, il chute à 10% après une heure de réaction et atteint seulement 25% après 5 heures de réaction (entrées 3 et 4).

Les meilleurs résultats sont donc obtenus en utilisant t-BuONa comme base, le xylène comme solvant et en se plaçant à des concentrations en réactifs de 1 mol.L⁻¹ (Schéma 16).

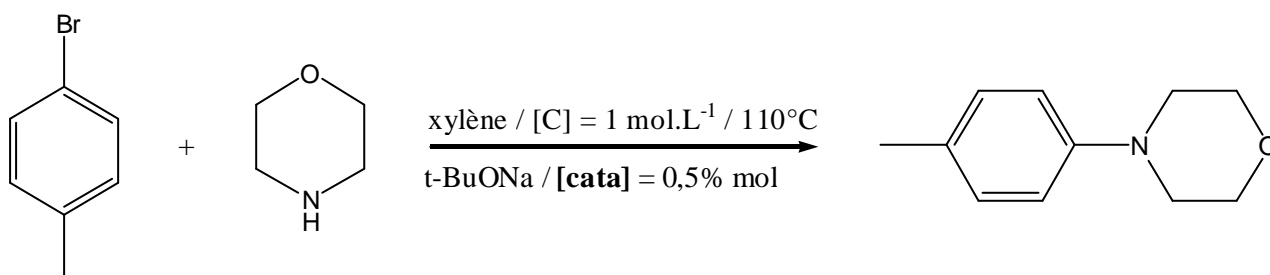
Schéma 16 : conditions expérimentales optimisées



III.2.a.4. Comparaison avec d'autres catalyseurs

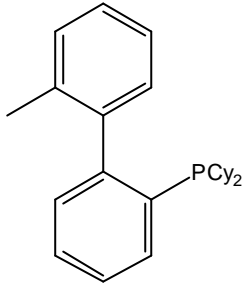
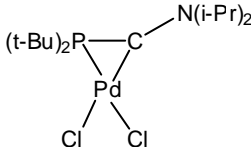
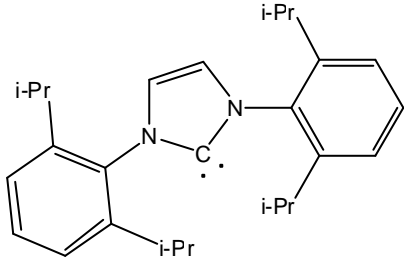
Afin de mieux situer ces résultats dans le contexte de la catalyse actuelle, il était intéressant de les comparer à ceux obtenus avec d'autres catalyseurs utilisés dans les mêmes conditions réactionnelles (Schéma 17).

Schéma 17 : conditions expérimentales pour la catalyse de réactions d'aryl-amination avec différents catalyseurs



Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6 : catalyse de réactions d'aryl-amination avec différents catalyseurs

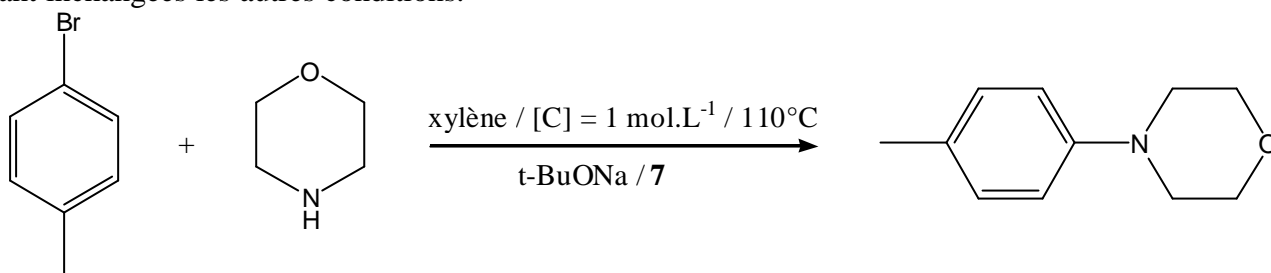
Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)
1	<p>[Pd(OAc)₂]</p> <p>+</p> <p>2</p> 	1	98
2		1	90
3	<p>[Pd(OAc)₂]</p> <p>+</p> 	6	15

Ces résultats, bien que très partiels (puisque seulement 2 autres systèmes catalytiques ont été testés), nous indiquent que notre système s'avère compétitif dans les conditions expérimentales testées.

III.2.a.5. Influence de la concentration en catalyseur

Compte tenu du coût important des métaux de transition, le challenge en catalyse organométallique réside dans la diminution des concentrations nécessaires en catalyseur.

Notre système catalytique étant maintenant optimisé, nous avons cherché à diminuer la quantité de catalyseur mise en jeu afin d'en étudier l'influence. Pour cela, nous avons étudié la réaction précédente en se plaçant à des concentrations en catalyseur différentes gardant inchangées les autres conditions.



Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7 : influence de la concentration en catalyseur

Entrée	Concentration (mol %)	Temps (h)	Conversion (%)
1	0,5	1	90
2	0,1	2	10
3	0,1	5	45
4	0,1	22	55

Ces résultats nous indiquent, que l'on ne peut pas diminuer la concentration en catalyseur en dessous de 0,5 mol % sans voir le taux de conversion chuter de manière significative. En effet, pour une concentration en catalyseur de 0,5 mol %, le taux de conversion est de 90% après une heure de réaction (entrée 1), mais lorsque la concentration

diminue à 0,1 mol %, il chute à 10% après 2 heures de réaction et atteint seulement 55% après 22 heures de réaction (entrées 2, 3 et 4).

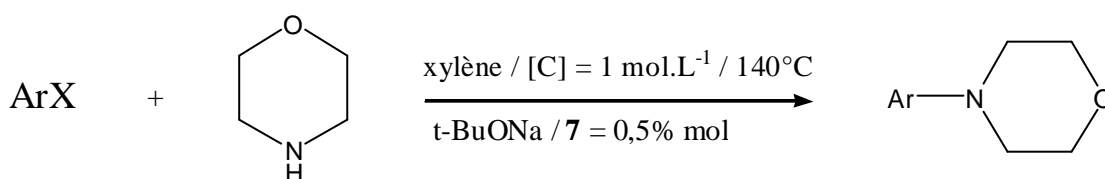
Il n'est donc pas possible de diminuer la concentration en catalyseur en dessous de 0,5 mol.L⁻¹.

III.2.a.6. Applications à d'autres dérivés

Les conditions expérimentales étant maintenant fixées, en termes d'efficacité mais aussi de coût, nous avons voulu voir s'il était possible d'engager le complexe **7** dans la catalyse de réactions d'amination d'aryle faisant intervenir d'autres dérivés.

Nous avons donc choisi de faire varier la nature du dérivé aromatique, afin d'étudier l'influence de la nature des substituants (Schéma 18).

Schéma 18 : arylation de la morpholine avec différents dérivés aromatiques



Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 8.

Ces résultats indiquent que le complexe **7** est un catalyseur efficace pour le couplage C-N de dérivés bromés même désactivés, puisque des taux de conversions entre 80 et 90% sont obtenus aussi bien pour les bromo-aryles portant un groupement électro-attracteur que pour les bromo-aryles portant un groupement électro-donneur (entrées 1,2, 4 et 5).

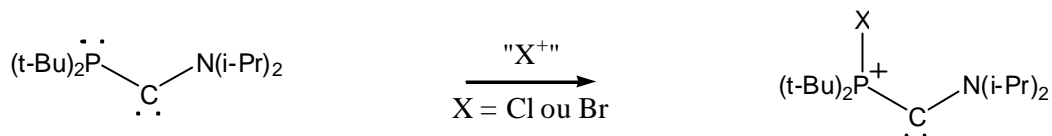
Malheureusement, le complexe **7** présente une activité faible pour le couplage du 4-chloro-toluène, puisque qu'un taux de conversion de seulement 20% a été observé après une heure de réaction (entrée 6). Ceci explique la totale sélectivité pour la substitution du brome observée dans le cas des dérivés mixtes fluoro-bromo ou chloro-bromo (entrées 4 et 5).

Tableau 8 : arylation de la morpholine avec différents dérivés aromatiques

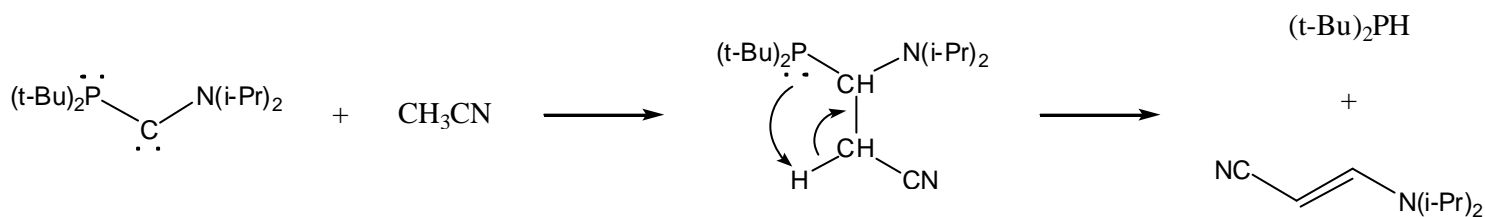
Entrée	Dérivé aromatique	Temps (h)	Conversion (%)
1	4-bromotoluène	1	90
2	4-bromoanisole	20	80
3	3,5-dibromotoluène	20	10 (mono) 60 (di)
4	1-bromo-4-fluorobenzène	20	85
5	1-bromo-4-chlorobenzène	20	90
6	4-chlorotoluène	1	20

IV. Conclusion

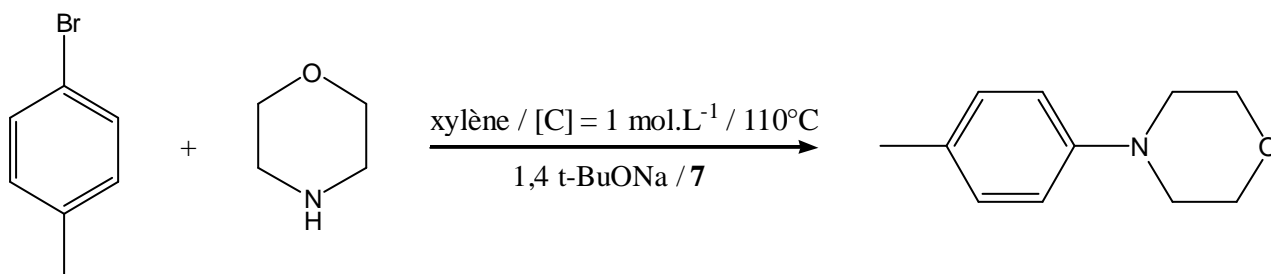
Dans un premier temps, nous avons exploité la réactivité de la paire libre du phosphore d'un phosphino(amino)carbène afin de synthétiser de nouveaux phosphonio(amino)carbènes par oxydation du phosphore.



Dans un deuxième temps, nous avons réalisé une étude sur les propriétés acido-basiques d'un phosphino(amino)carbène. Il réagit avec l'acétone et l'acétonitrile pour conduire après réarrangement aux dérivés éthyléniques correspondants.



Enfin, les qualités du phosphino(amino)carbène en tant que ligand bidentate de métaux de transition ont été étudiées pour la catalyse de réactions d'amination d'aryle. Dans les conditions optimales, on obtient une conversion de 90% de para-bromotoluène en 2h, ce qui est encourageant, même si aucune réaction n'a pu être observée avec des dérivés chlorés.



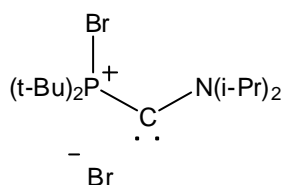
V. Bibliographie

1. Decken, A.; Bottomley, F.; Wilkins, B.E.; Gill, E.D., *Organometallics*, **2004**, *23*, 3683.
2. Schmidbaur, H.; Blaschke, G.; Kölher, F. H., *Z. Naturforsch.*, **1977**, *32B*, 757.
3. Merceron-Saffon, N.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Bertrand, G., *Science*, **2003**, *301*, 1223.
4. Kolodiazhnyi, O. I., *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *31*, 2269.
5. Kolodiazhnyi, O. I., *Russ. Chem. Rev.*, **1991**, *50*, 799.
6. Kolodiazhnyi, O. I.; Kukhar, V. P., *Russ. Chem. Rev.*, **1983**, *52*, 1903.
7. Chandrasekaran, A.; Day, R. O.; Holmes, R. R., *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2578.
8. Goumri, S.; Leriche, Y.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1539.
9. Sole, S.; Gornitzka, S.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., *Science*, **2001**, *292*, 1901.
10. Igau, A.; Baceiredo, A.; Trinquier, G.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 621.
11. Igau, A.; Grützmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
12. Martin, D.; Illa, O.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Ortuno, R. M.; Branchadell, V., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 5671.
13. Goumri-Magnet, S.; Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4464.
14. Illa, O.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Branchadell, V.; Ortuno, R. M., *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 7707.
15. Alcaraz, G.; Wecker, U.; Baceiredo, A.; Dahan, F.; Bertrand, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1246.
16. Piquet, V.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Dahan, F.; Bertrand, G., *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1757.
17. Piquet, V.; Baceiredo, A.; Dahan, F.; Bertrand, G., *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC*, **1998**, 123.
18. Anselme, D.; Mazières, S.; Piquet-Faure, V.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 5306.

19. Alder, R. W.; Allen, P. R.; Williams, S. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1267.
20. Alder, R. W.; Blake, M. E.; Oliva, J. M., *J. Chem. Phys. A*, **1999**, 103, 11200.
21. Kim, Y. J.; Streitwieser, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5757.
22. Lee, M. T.; Hu, C. H., *Organometallics*, **2004**, 23, 976.
23. Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8717.
24. Melamed, U.; Feit, B.A., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1928.
25. Kozmin, S.A.; Janey, J.M.; Rawal, V.H., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3039.
26. Canac, Y.; Conejero, S.; Soleilhavoup, M.; Donnadiou, B.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 459.
27. Merceron-Saffon, N.; Gorntitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1431.
28. Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2371.
29. Douthwaite, R. E.; Häüssinger, D.; Green, M. L. H.; Silcock, P. J., *Organometallics*, **1999**, 18, 4584.
30. Braunstein, P.; Naud, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 681.

Partie Expérimentale

Synthèse du (diisopropyl-amino)(ditertiobutyl-bromo-phosphonio)-carbène 2a:



A une solution de phosphino-amino-carbène **Ic** dans le THF (0.5 mmol dans 5 mL de THF) est ajouté à -80°C un équivalent de tétrabromure de carbone. La solution devient marron et une poudre jaune précipite. Elle est alors filtrée et lavée 2 fois au pentane. Enfin les restes de solvant sont évaporés sous vide.

Rendement : 42 %.

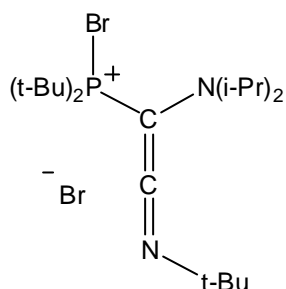
RMN ^{31}P (162 MHz ; 233K ; CDCl_3) :
75,5 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 293K ; CDCl_3) :
1,58 ppm (d , $^3\text{J}_{\text{PH}} = 18,8 \text{ Hz}$, 18 H , CCH_3)
5,04 ppm (m , 2H , CH)

Les CHCH_3 ne sont pas observés car probablement cachés sous les signaux correspondant aux CCH_3 .

RMN ^{13}C (101 MHz ; 233K ; CDCl_3) :
21,1 ppm (s , CHCH_3)
26,0 ppm (s , CHCH_3)
29,0 ppm (s , CCH_3)
42,9 ppm (d , $^1\text{J}_{\text{PC}} = 43,0 \text{ Hz}$, CCH_3)
60,8 ppm (d , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 35,5 \text{ Hz}$, CHCH_3)
68,1 ppm (d , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 37,0 \text{ Hz}$, CHCH_3)
278,2 ppm (d , $^1\text{J}_{\text{PC}} = 76,2 \text{ Hz}$, PCN)

Synthèse de la (diisopropyl-amino)(ditertiobutyl-bromo-phosphonio)-cétène tertibutyl-imine 3a :



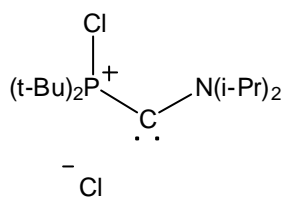
A une solution jaune de phosphonio-amino-carbène **2a** dans CDCl₃ (0.2 mmol dans 1mL de CDCl₃) sont ajoutés à -60°C deux équivalents de tertibutylisonitrile. La solution devient marron. La réaction est quantitative.

Le traitement de la cétèneimine **3a** conduit à la dégradation du produit. Seule une analyse par RMN ³¹P a donc été réalisée.

RMN ³¹P (81 MHz ; 293K ; CDCl₃) :
116,0 ppm

IR (CH₂Cl₂) : ν (C=C=N) : 2040 cm⁻¹

Synthèse du (diisopropyl-amino)(ditertiobutyl-chloro-phosphonio)-carbène 2b :



A une solution de phosphino-amino-carbène **Ic** dans le THF d_8 (0.1 mmol dans 1mL de THF) sont ajoutés à -80°C trois équivalents de diisopropyl-chloramine. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. La solution devient jaune.

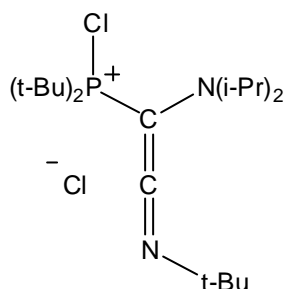
Le carbène obtenu est stable en solution à température ambiante pendant plusieurs jours.

RMN ^{31}P (162 MHz ; 293K ; THF d_8) :
77,3 ppm

RMN ^{13}C (101 MHz ; 293K ; THF d_8) :
42,0 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 49,9$ Hz , $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$)
61,7 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 35,5$ Hz , $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$)
71,6 ppm (d , $^3J_{\text{PC}} = 33,1$ Hz , $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$)
278,8 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 83,2$ Hz , $\text{PC}\underline{\text{N}}$)

La réaction ne conduisant pas dans le THF d_8 à la formation exclusive du carbène, il n'a pas été possible d'attribuer les autres signaux en RMN ^{13}C , ni d'interpréter le spectre ^1H .

Synthèse de la (diisopropyl-amino)(ditertiobutyl-chloro-phosphonio)-cétène tertibutyl-imine 3b :



A une solution de phosphonio-amino-carbène **2b** dans le THF (0.1 mmol) est ajouté à -60°C un équivalent de tertibutylisonitrile. La réaction est quantitative.

Le traitement de la cétèneimine **3b** conduit à la dégradation du produit. Seule une analyse par RMN ^{31}P a donc été réalisée.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

111,6 ppm

RMN ^1H (200 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

1,15 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz , 6H , $\text{CHC}\underline{\text{H}}_3$)

1,36 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 6,3$ Hz , 18H , $\text{PC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

1,53 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz , 6H , $\text{CHC}\underline{\text{H}}_3$)

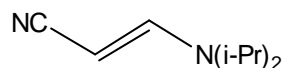
1,78 ppm (s , 9H , $\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

3,37 ppm (m , 2H , $\text{C}\underline{\text{H}}\text{CH}_3$)

IR (THF) : ν (C=C=N) : 2037 cm^{-1}

Le produit n'est pas stable à température ambiante, il n'a pas été caractérisé en RMN ^{13}C .

Synthèse du 1-cyano-2-(diisopropyl-amino)-éthène 4a :



A une solution de phosphino-amino-carbène **Ic** dans le THF d_8 (0.1 mmol dans 1 mL de THF) sont ajoutés à -80°C quatre équivalents d'acétonitrile. La température remonte progressivement jusqu'à l'ambiante et la solution se décolore lentement. Un mélange des isomères cis/trans est obtenu dans les proportions 25/75.

RMN ^1H (300 MHz ; 293K ; THF d_8) :

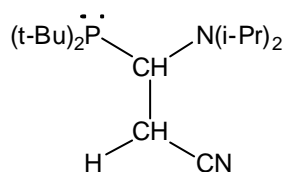
- 1,09 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 12H, NCHCH $\underline{\text{H}}_{3\text{cis}}$)
- 1,14 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 12,0$ Hz, 12H, NCHCH $\underline{\text{H}}_{3\text{trans}}$)
- 3,58 ppm (m, 3H, CHCN $\underline{\text{c}}_{\text{cis}}$ et NCHCH $\underline{\text{H}}_3$)
- 3,84 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 13,8$ Hz, 1H, CHCN $\underline{\text{t}}_{\text{trans}}$)
- 6,37 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,9$ Hz, CHCHCN $\underline{\text{c}}_{\text{cis}}$)
- 6,97 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 13,8$ Hz, 1H, CHCHCN $\underline{\text{t}}_{\text{trans}}$)

RMN ^{13}C (75 MHz ; 293K ; THF d_8) :

- 20,3 ppm (s, NCHCH $\underline{\text{H}}_{3\text{cis}}$)
- 20,6 ppm (s, NCHCH $\underline{\text{H}}_{3\text{trans}}$)
- 44,8 ppm (s, NCHCH $\underline{\text{H}}_{3\text{cis}}$)
- 44,9 ppm (s, NCHCH $\underline{\text{H}}_{3\text{trans}}$)
- 89,6 ppm (s, CHCHCN $\underline{\text{t}}_{\text{trans}}$)
- 89,8 ppm (s, CHCHCN $\underline{\text{c}}_{\text{cis}}$)
- 114,2 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{N}_{\text{cis}}$)
- 119,4 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{N}_{\text{trans}}$)
- 142,7 ppm (s, CHCN $\underline{\text{c}}_{\text{cis}}$)
- 146,2 ppm (s, CHCN $\underline{\text{t}}_{\text{trans}}$)

Masse (IE) : m/z : 152 (M $^+$)

Synthèse du composé 5a :



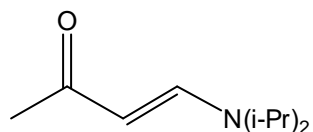
A une solution d'iminium phosphoré dans le THF (0.7 mmol dans 6 mL de THF) est ajouté à -80°C un équivalent de sel de lithium de l'acétonitrile. La température remonte progressivement jusqu'à l'ambiante. Après évaporation du THF, le produit **5a** est extrait avec 2 fois avec 8 mL de pentane.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 293K ; CDCl_3) :
56,2 ppm

RMN ^1H (300 MHz ; 293K ; CDCl_3) :
1,17 ppm (d , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$, 6 H , NCHCCH_3)
1,20 ppm (d , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$, 6H , NCHCH_3)
1,27 ppm (d , $^3\text{J}_{\text{PH}} = 10 \text{ Hz}$, 9H , PCCH_3)
1,27 ppm (d , $^3\text{J}_{\text{PH}} = 12 \text{ Hz}$, 9H , PCCH_3)
2,78 ppm (ddd , $^3\text{J}_{\text{PH}} = 3 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 17 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz}$, 1H , CH_2)
2,92 ppm (ddd , $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 17 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 12 \text{ Hz}$, 1H , CH_2)
3,30 ppm (sept d , $^4\text{J}_{\text{PH}} = 2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 2H , NCHCH_3)
3,66 ppm (ddd , $^2\text{J}_{\text{PH}} = 3 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 12 \text{ Hz}$, 1H , PCH)

RMN ^{13}C (75 MHz ; 293K ; CDCl_3) :
22,7 ppm (d , $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2 \text{ Hz}$, NCHCH_3)
23,0 ppm (s , CH_2)
23,2 ppm (d , $^4\text{J}_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, NCHCH_3)
31,1 ppm (d , $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, PCCH_3)
32,1 ppm (d , $^2\text{J}_{\text{PC}} = 14 \text{ Hz}$, PCCH_3)
33,3 ppm (d , $^1\text{J}_{\text{PC}} = 39 \text{ Hz}$, PCCH_3)
34,1 ppm (d , $^1\text{J}_{\text{PC}} = 30 \text{ Hz}$, PCCH_3)
46,2 ppm (s , NCHCH_3)
52,6 (d , $^1\text{J}_{\text{PC}} = 46 \text{ Hz}$, PCH)
119,6 ppm (s , CN)

Synthèse de la 4-(diisopropyl-amino)-3-butène-2-one 4b :



A une solution de phosphino-amino-carbène **Ic** dans le THF (0.1 mmol dans 1mL de THF) est ajouté à -80°C un équivalent d'acétone. La température remonte progressivement jusqu'à l'ambiante et la solution se décolore lentement. Le solvant est évaporé.

RMN ^1H (300 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

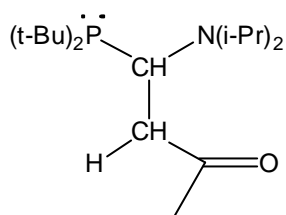
- 1,19 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz , 12H , NCHCH_3)
- 2,10 ppm (s , 3H , CH_3CO)
- 3,75 ppm (m , 2H , NCHCH_3)
- 5,23 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 13,0$ Hz , 1H , CHCO)
- 7,64 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 13,0$ Hz , 1H , CHCHCO)

RMN ^{13}C (75 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

- 19,5 ppm (s , NCHCH_3)
- 44,7 ppm (s , NCHCH_3)
- 48,4 ppm (s , CH_3CO)
- 96,0 ppm (s , CHCO)
- 147,1 ppm (s , CHCHCO)
- 194,9 ppm (s , CO)

Masse (IE) : m/z : 169 (M+)

Synthèse de composé 5b :



A une solution d'iminium phosphoré dans le THF (0.7 mmol dans 6 mL de THF) est ajouté à -80°C un équivalent de sel de lithium de l'acétone. La température remonte progressivement jusqu'à l'ambiante. Après évaporation du THF, le composé **5b** est extrait avec 2 fois 8 mL de pentane.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

55,1 ppm

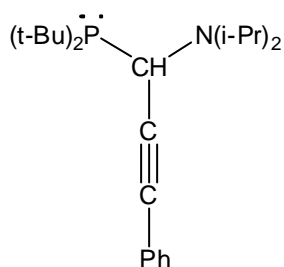
RMN ^1H (300 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

1,15 ppm (m , 12 H , NCHCCH_3)
1,21 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 10$ Hz , 9H , PCCH_3)
1,22 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 11$ Hz , 9H , PCCH_3)
2,10 ppm (s , 3H , COCH_3)
2,55 ppm (m , 1H , CH_2)
3,04 ppm (m , 1H , CH_2)
3,20 ppm (sept , $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz , 2H , NCHCH_3)
3,90 ppm (d , $^2J_{\text{PH}} = 10$ Hz , PCH)

RMN ^{13}C (75 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

22,8 ppm (d , $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz , NCHCH_3)
23,2 ppm (s , CH_2)
23,7 ppm (d , $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz , NCHCH_3)
28,9 ppm (s , COCH_3)
31,0 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz , PCCH_3)
32,2 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz , PCCH_3)
33,3 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 38$ Hz , PCCH_3)
34,2 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 29$ Hz , PCCH_3)
46,5 ppm (s , NCHCH_3)
53,3 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 44$ Hz , PCH)
208,5 ppm (s , CO)

Synthèse de la 1-phenyl-3(ditertiobutylphosphino)-3-(diisopropylamino)-prop-1-yne 5c :



A une solution de phosphino-amino-carbène **1c** dans le THF (0.1 mmol dans 1mL de THF) est ajouté à -80°C un équivalent de phenyl-acétylène. La température remonte progressivement jusqu'à l'ambiante et la solution se décolore. Le solvant est évaporé et le composé **5c** est isolé sous la forme d'une huile incolore.

RMN ^{31}P (81 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

47,6 ppm

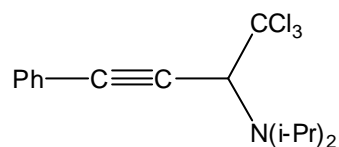
RMN ^1H (200 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

1,13 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 6 H , NCHCCH_3)
1,27 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,5 \text{ Hz}$, 6H , NCHCH_3)
1,30 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 11,2 \text{ Hz}$, 9H , PCCH_3)
1,40 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 11,2 \text{ Hz}$, 9H , PCCH_3)
3,60 ppm (sept , $^3J_{\text{HH}} = 6,5 \text{ Hz}$, 1H , NCHCH_3)
3,70 ppm (sept , $^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H , NCHCH_3)
4,27 ppm (s , 1H , PCH)
7,32 ppm (m , 5H , CH_{arom})

RMN ^{13}C (75 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

19,3 ppm (s , NCHCH_3)
21,6 ppm (s , NCHCH_3)
30,8 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 10,5 \text{ Hz}$, PCCH_3)
30,8 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 12 \text{ Hz}$, PCCH_3)
33,0 ppm (s , PCCH_3)
34,4 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$, PCCH_3)
46,8 ppm (d , $^1J_{\text{PC}} = 16,5 \text{ Hz}$, PCH)
48,3 ppm (s , NCHCH_3)
48,4 ppm (s , NCHCH_3)
85,7 ppm (s , $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
93,8 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 2,3 \text{ Hz}$, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
124,4 ppm (s , C_{arom})
127,4 ppm (s , CH_{arom})
128,3 ppm (s , CH_{arom})
130,7 ppm (s , CH_{arom})

Synthèse du composé 6 :



A une solution d'acétylénique **5c** dans le THF (0,1 mmol dans 1mL de THF) est ajouté à -80°C un équivalent de tétrachlorure de carbone. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le produit est ensuite purifié par chromatographie (éluant : pentane).

RMN ^1H (200 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

- 1,15 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz , 6 H , NCHCCH_3)
- 1,21 ppm (d , $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz , 6H , NCHCH_3)
- 3,64 ppm (m , 2H , NCHCH_3)
- 4,36 ppm (s , 1H , CHCCl_3)
- 7,39 ppm (m , 5H , CH_{arom})

RMN ^{13}C (75 MHz ; 293K ; CDCl_3) :

- 20,1 ppm (s , NCHCH_3)
- 24,0 ppm (s , NCHCH_3)
- 47,8 ppm (s , NCHCH_3)
- 66,1 ppm (s , CHCCl_3)
- 85,5 ppm (s , $\text{C}\equiv\text{C}$)
- 87,1 ppm (s , $\text{C}\equiv\text{C}$)
- 103,8 ppm (s , CCl_3)
- 122,7 ppm (s , C_{arom})
- 128,3 ppm (s , CH_{arom})
- 128,5 ppm (s , CH_{arom})
- 131,6 ppm (s , CH_{arom})

Masse (IC/ NH_3) : m/z : 331 (M+)

Chapitre 3 :

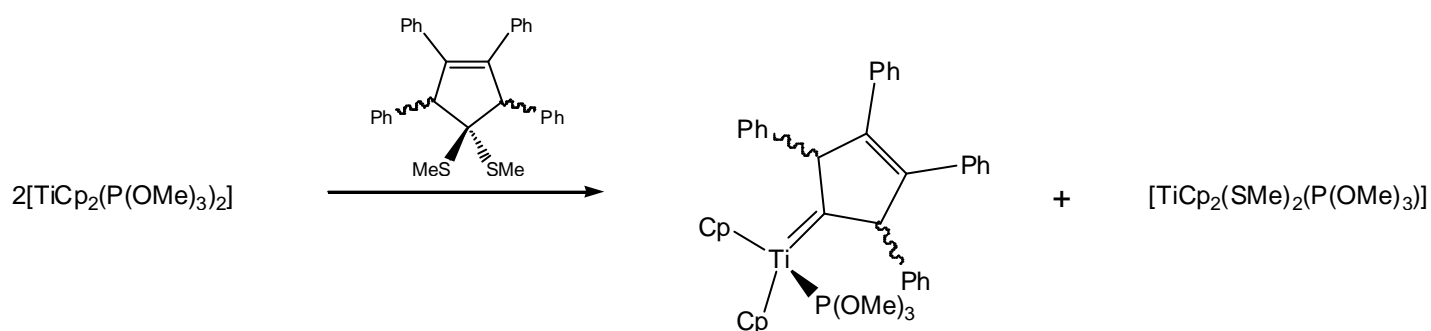
Les diphosphinocarbènes

A. Introduction

I. Synthèse et caractérisation

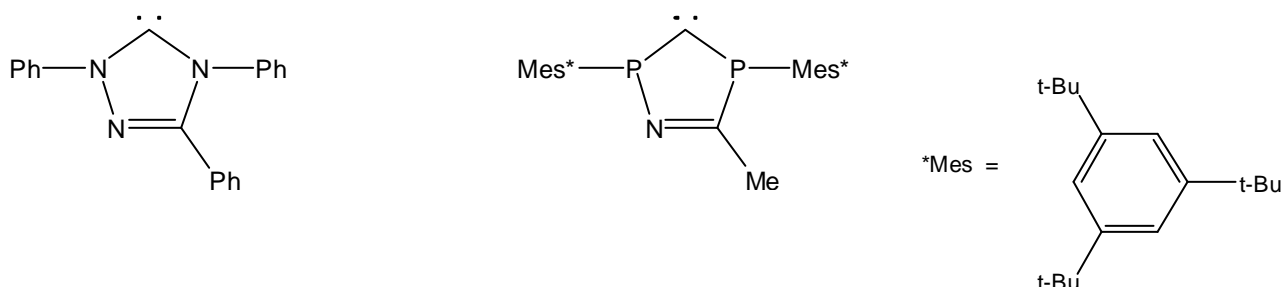
Les diaminocarbènes cycliques ont été très largement étudiés et ont notamment permis de grandes avancées dans le domaine de la catalyse organométallique (voir chapitre 2). La synthèse de leurs analogues phosphorés, les diphosphinocarbènes, s'est heurtée à de nombreuses difficultés.

Ce n'est qu'en 2004 que l'équipe de Pascal Le Floch a réalisé la synthèse d'un complexe de diphosphinocarbène à partir de précurseurs métalliques du groupe 4 (Ti et Zr) et du dérivé thioacétal d'un diphospholène [1].



L'année suivante, le premier modèle de diphosphinocarbène cyclique à l'état libre a été synthétisé au sein de notre laboratoire (*Figure 1*).

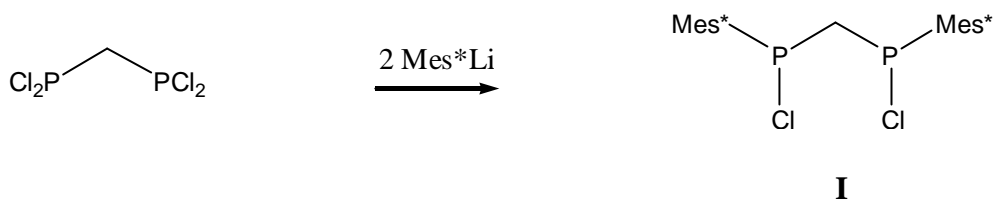
Figure 1 : exemples de diaminocarbène et de diphosphinocarbène



Rappelons ici les étapes de synthèse, qui ont conduit au premier diphosphinocarbène [2].

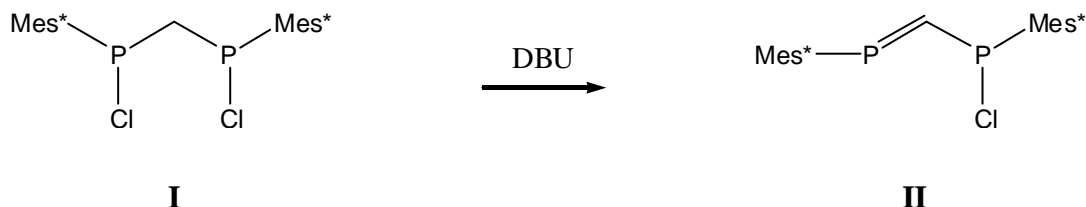
La première étape consiste à synthétiser le bis(chlorophosphino)méthane **I**, à partir du bis(dichlorophosphino)méthane, commercial, et de deux équivalents de Mes*Li (*Figure 2*). Deux atomes de chlore sont alors substitués par deux groupements Mes*. Le bis(chlorophosphino)méthane **I** est isolé, après filtration des sels de lithium et évaporation des solvants, sous la forme d'une poudre jaune.

Figure 2 : 1° étape de synthèse du premier diphosphinocarbène



Le composé **I** subit ensuite une déshydrohalogénéation par action d'un équivalent de DBU (*Figure 3*). Le phosphaalcène **II** est alors isolé, après filtration des sels d'ammonium et évaporation des solvants, sous la forme d'une poudre jaune orangée.

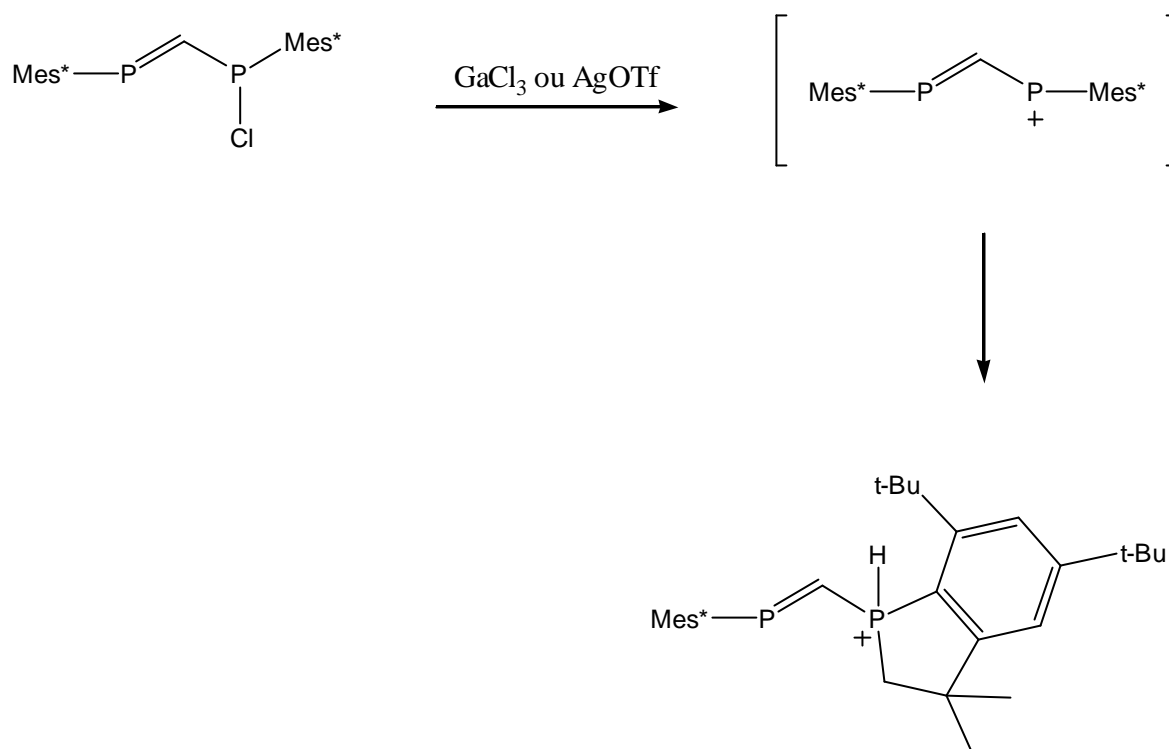
Figure 3 : 2° étape de synthèse du premier diphosphinocarbène



Lors de l'étape suivante, un équivalent de trichlorure de gallium (GaCl₃) ou de triflate d'argent (AgOTf) est ajouté dans le but d'arracher Cl, conduisant ainsi à la formation d'un phosphénium, hautement réactif (*Figure 4*).

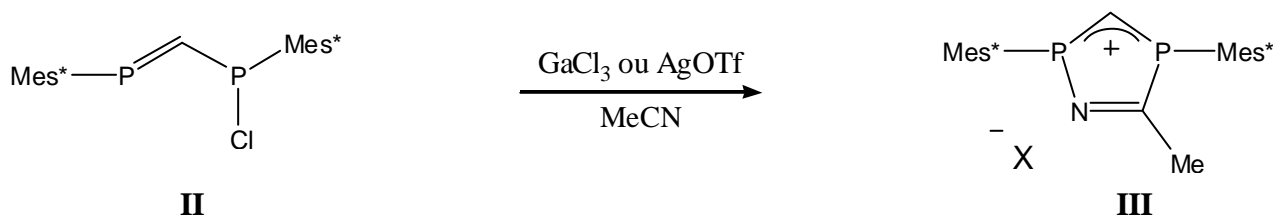
Karsch a montré que ce phosphénium n'est pas stable, puisqu'il subit une réaction intramoléculaire d'insertion dans une liaison CH de l'un des groupements Mes* (*Figure 4*) [3].

Figure 4 :



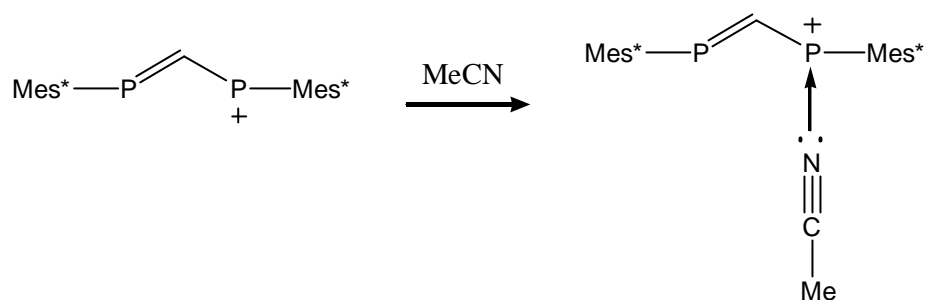
Le phosphénium est donc généré in situ et piégé immédiatement par l'acétonitrile, conduisant ainsi à la formation d'un diphosphinocarboanion intégré dans un cycle à 5 chaînons (*Figure 5*). Le cation **III** est isolé, (après filtration des sels d'argent, dans le cas de AgOTf), sous la forme d'une poudre jaune.

Figure 5 : 3^o étape de synthèse du premier diphosphinocarbone



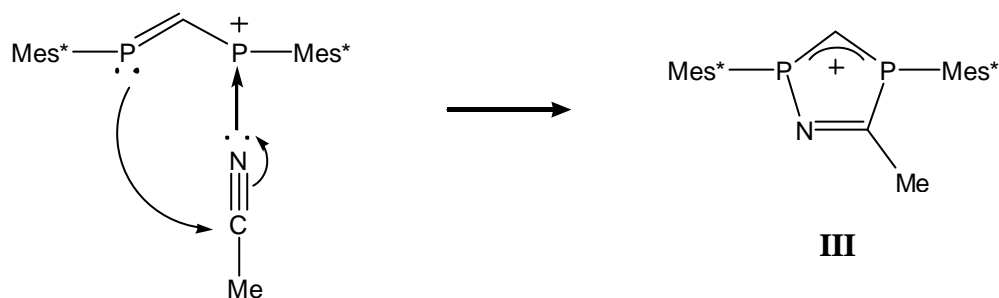
Revenons sur le mécanisme de formation du diphosphinocarboanion **III**. Il y a donc tout d'abord formation d'un phosphénium intermédiaire. Il y aurait ensuite coordination du nitrile sur le phosphénium, déficient en électrons (*Figure 6a*).

Figure 6a : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du carbocation **III**



Puis il y aurait attaque de la paire libre de la phosphine sur le carbone positif du nitrile pour conduire à la fermeture du cycle à 5 chaînons, et donc au carbocation correspondant **III**, (*Figure 6b*).

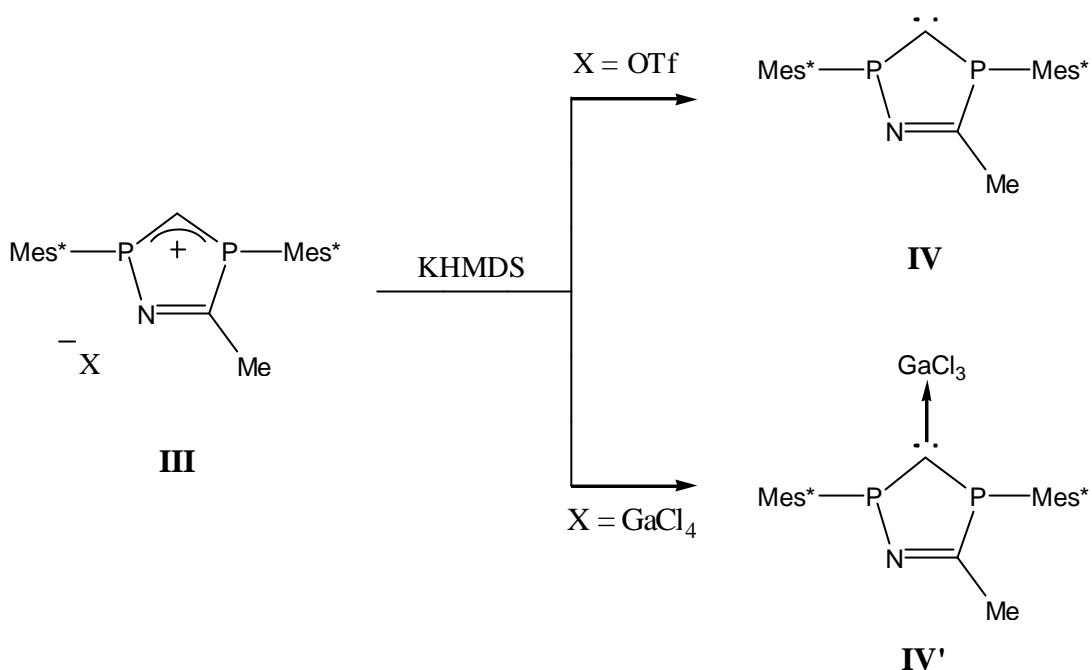
Figure 6b : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du carbocation **III**



Le carbocation **III** est le précurseur direct du carbène : le diphosphinocarbène **IV** est obtenu par déprotonation à l'aide d'une base forte (ici : KHMDS). Cette dernière étape rappelle celle utilisée pour les analogues azotés (les diaminocarbènes).

Selon le contre anion, le carbène **IV** a été obtenu à l'état libre (AgOTf) ou sous forme complexé (GaCl₃) (*Figure 7*).

Figure 7 : 4^o étape de synthèse du premier diphosphinocarbène



Un seul modèle a été synthétisé et caractérisé à ce jour dans notre laboratoire: en RMN ³¹P, il se présente sous la forme d'un système AX à champ moyen (73 et 85 ppm) avec une constante de couplage élevée ($J_{PP} = 135$ Hz). Le centre carbénique résonne quant à lui à champ plutôt fort pour un carbène (184,4 ppm) sous la forme d'un pseudo triplet avec un constante de couplage J_{PC} de 147 Hz [2].

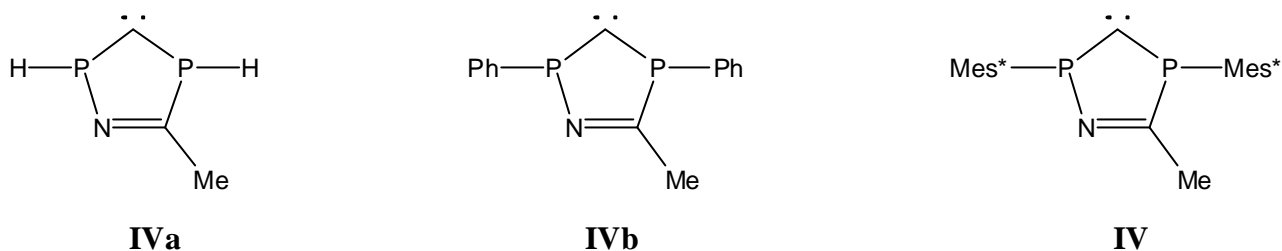
II. Stabilisation

Comme nous l'avons vu lors des introductions des chapitres précédents, le phosphore, est un hétéroatome mésomère donneur, qui peut intervenir dans la stabilisation du centre carbénique déficient en électron.

La stabilisation du centre carbénique par effet mésomère donneur, implique nécessairement la planéarisation de l'hétéroatome mis en jeu. Or nous l'avons vu dans le chapitre 2, le phosphore a une énergie de planéarisation relativement importante, ce qui peut être un obstacle à la stabilisation d'un carbène, uniquement par deux phosphores. Une étude théorique réalisée par W. Schoeller a d'ailleurs prédit un écart singulet-triplet de seulement 8 kcal.mol⁻¹ pour le composé parent [H₂P-C-PH₂], contre 51 kcal.mol⁻¹ pour son analogue azoté. Par ailleurs la structure du composé à l'état singulet présente alors 2 phosphores fortement pyramidalisés, bien que la liaison PC soit courte (1,68 Å), indiquant la forte participation de l'atome de phosphore dans la stabilisation du centre carbénique déficient en électrons [4, 5].

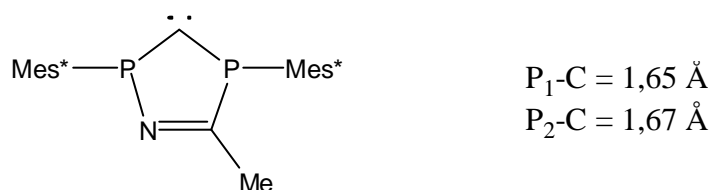
De plus une autre étude théorique a été menée très récemment par W. Schoeller pour étudier l'influence de la nature des substituants portés par le phosphore sur la stabilisation des diphosphinocarbènes cyclique [2, 6, 7]. Cette étude a montré que l'encombrement stérique n'avait pas seulement un effet cinétique sur la stabilisation, mais qu'il avait également un rôle sur l'environnement autour du phosphore et par conséquent sur sa facilité à se planéariser et donc à stabiliser le centre carbénique. Les calculs ont portés sur les diphosphinocarbènes **IVa**, **IVb** et **IV** (*Figure 8*). Ils indiquent que la planéarisation du phosphore augmente avec l'encombrement stérique de ses substituants (somme des angles autour des phosphores : **IVa** = 328° et 342° ; **IVb** = 341° et 341° ; **IV** = 351° et 352°) et que parallèlement la stabilité du carbène augmente également (écart énergétique singulet-triplet : **IVa** = 22,6 kcal.mol⁻¹ ; **IVb** = 26,7 kcal.mol⁻¹ ; **IVa** = 41,4 kcal.mol⁻¹). Il semble donc qu'il y ait une corrélation entre l'encombrement stérique, la planéarisation des phosphores et la stabilité du carbène.

Figure 8 : diphosphinocarbènes **IVa**, **IVb** et **IV** étudiés



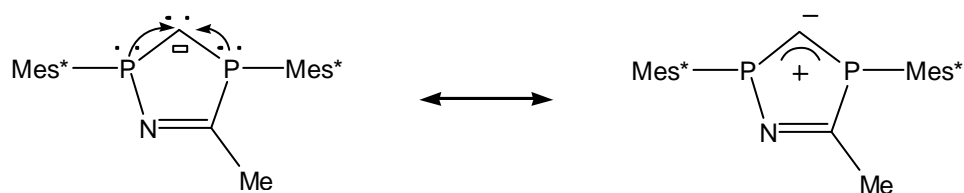
Le substituant 2,3,5-tri-tertobutylphényle (Mes*) était donc un substituant de choix : son encombrement stérique, non seulement protège le centre carbénique mais il force également le phosphore à adopter une structure quasi plane : l'énergie nécessaire à la planéarisation du phosphore pour assurer une bonne stabilisation du carbone déficient en électrons est donc moindre et le diphosphinocarbène correspondant **IV** peut être observé, isolé, caractérisé et même cristallisé (*Figure 9*) [2].

Figure 9 : diphosphinocarbène cristallisé **IV**



L'étude par diffraction des rayons X, indique des liaisons P-C très courtes et un environnement autour des phosphores quasi plan (Somme des angles = 353° et 348°) : ce qui est très proche des valeurs calculées et prouve que les 2 atomes de phosphore participent par effet mésomère donneur à la stabilisation du centre carbénique déficient en électrons. Les diphosphinocarbènes sont donc de type « datif-datif » (*Figure 10*).

Figure 10 : mode de stabilisation des diphosphinocarbènes



III. Comparaison avec les diaminocarbènes

III.1. Caractéristiques spectroscopiques et structurales

Nous avons vu, au début de cette introduction que le centre carbénique du diphosphinocarbène **IV** se présente, en RMN ^{13}C , sous la forme d'un signal à 184 ppm. Il résonne donc à champ plus fort que ses analogues azotés, les carbènes N-hétérocycliques (NHCs), dont les centres carbéniques résonnent au-delà de 200 ppm [8].

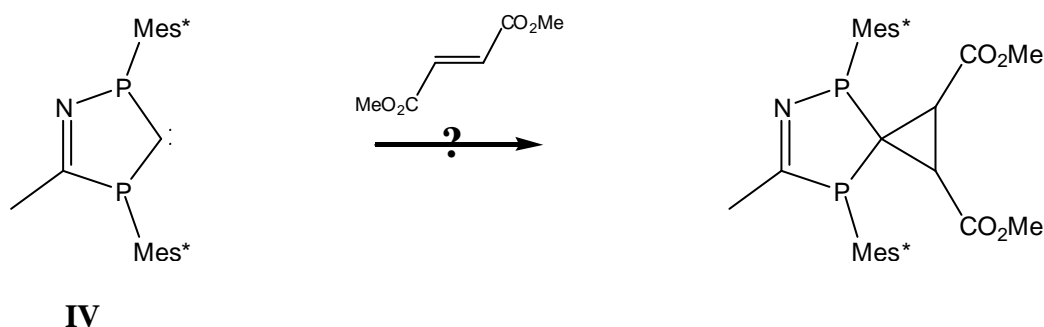
D'un point de vue structural, l'angle carbénique est faible (98°) et se resserre par rapport au précurseur cationique **III** (106°). Ceci est à rapprocher des résultats obtenus pour les NHCs, où l'angle carbénique se situe entre 100 et 120° , valeurs plus faibles que dans les précurseurs cationiques correspondants.

III.2 Réactivité

Les études réalisées à ce jour sur la réactivité des diphosphinocarbènes, rapprochent plus ces derniers des phosphinosilylcarbènes que des NHCs, mettant en évidence un caractère électrophile important.

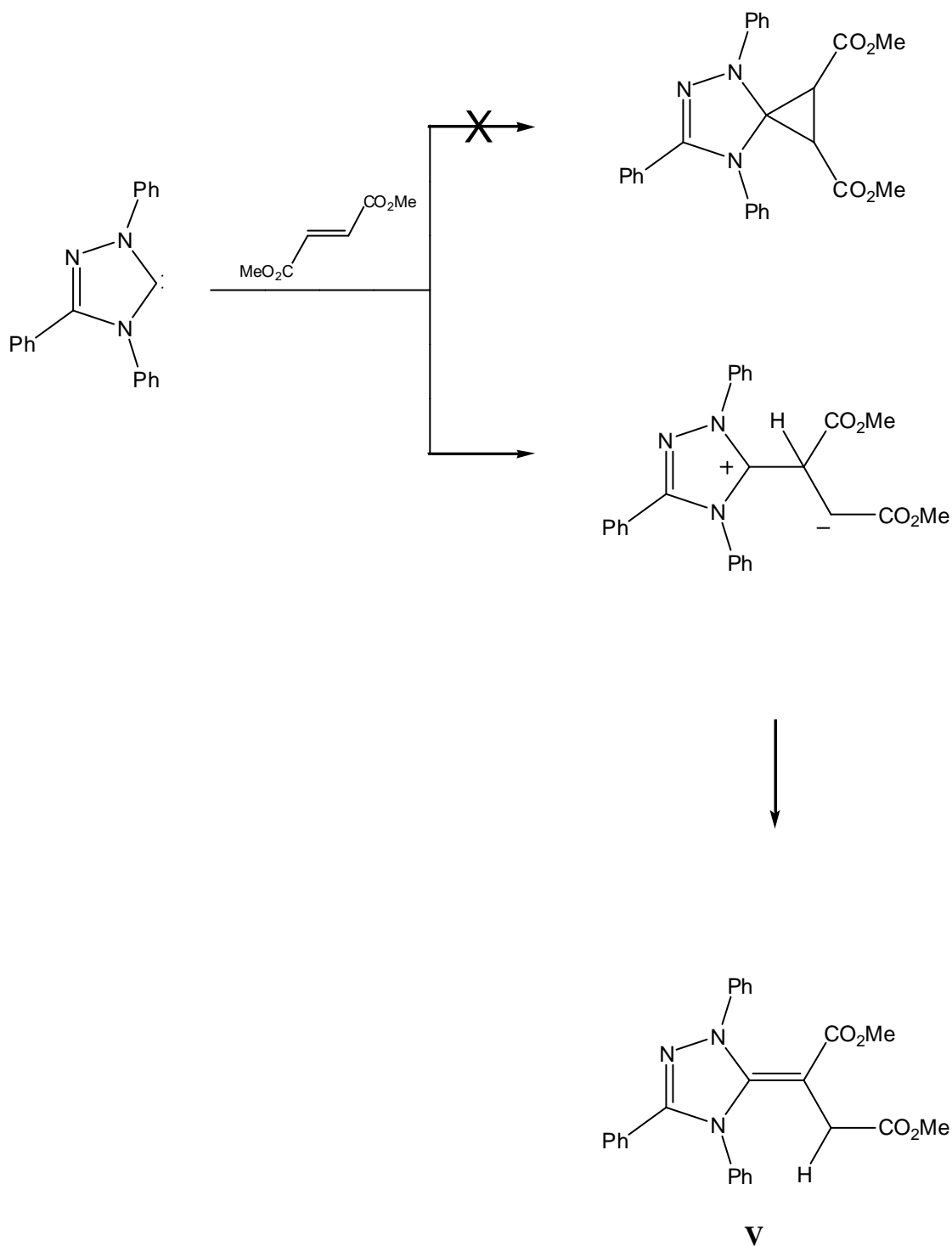
En effet, bien que les produits n'aient pu être isolés, il semblerait que les diphosphinocarbènes réagissent avec les oléfines pauvres en électrons pour conduire aux cyclopropanes correspondants (*Figure 11*).

Figure 11 : réaction du diphosphino-carbène **IV** avec le diméthylfumarate



Les NHCs, eux, ne donnent pas lieu à des réactions de cyclopropanation car ils ont une BV trop haute en énergie et ne sont donc pas électrophiles (*Figure 12*). Ils attaquent l'oléfine pauvre en électrons pour conduire à une espèce zwitterionique, et après prototropie à l'oléfine **V** [9].

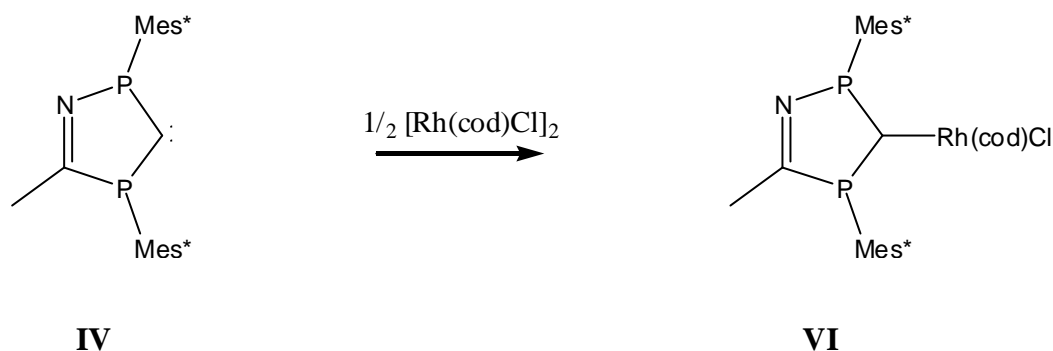
Figure 12 : réaction d'un NHC avec le diméthylfumarate



III.3 Complexation

Afin d'évaluer les propriétés du diphosphinocarbène **IV** en tant que ligand, le complexe **VI** a été synthétisé à partir du précurseur métallique $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (*Figure 13*) [2].

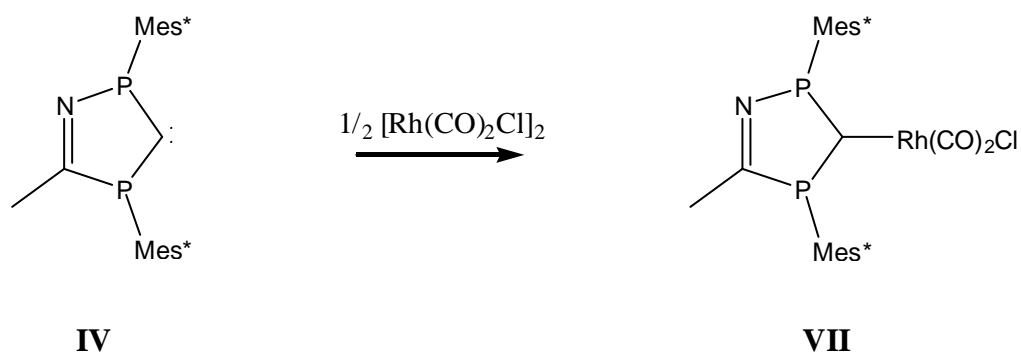
*Figure 13 : complexation du carbène **IV** à partir du $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$*



Des monocristaux du complexe **VI** ont été obtenus et étudiés par diffraction des rayons X. On n'observe pas de pyramidalisation des phosphores, la somme des angles autour des atomes de phosphores étant sensiblement la même que pour le carbène libre (**VI** : 350° et 351°). De plus la liaison C-Rh de $2,06 \text{ \AA}$ se situe à la limite supérieure des liaisons C-Rh obtenues pour les complexes de NHCs ($2,00 \text{ \AA} - 2,06 \text{ \AA}$). Ces données indiquent que la rétro-donation du métal vers le carbène est faible.

Afin de quantifier plus précisément, les caractères σ -donneur et π -accepteur du diphosphinocarbène **IV**, le complexe **VII** a été synthétisé à partir du précurseur métallique $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (*Figure 14*) [2].

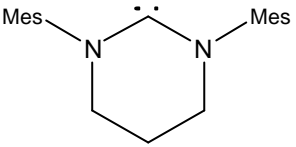
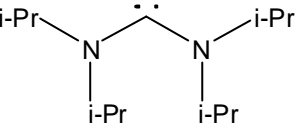
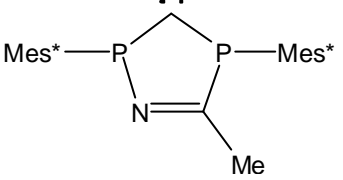
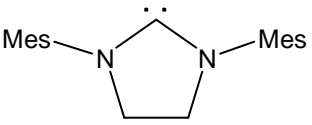
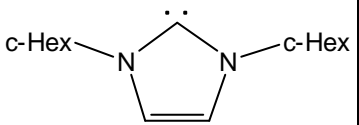
*Figure 14 : complexation du carbène **IV** à partir du $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$*



En effet, il est communément admis l'existence d'une corrélation entre les nombres d'ondes d'absorption en infrarouge des carbonyles et de caractère π -accepteur des carbènes complexés au rhodium [10, 11]. Plus le carbène est π -accepteur, moins la rétro-donation du métal vers le ligand carbonyle sera importante, donc moins la liaison CO sera affaiblie et par conséquent plus la longueur d'onde de la bande d'absorption infrarouge sera élevée.

Dans le complexe **VII**, les bandes d'absorption infrarouge des groupements carbonyles se situent à 1985 et 2059 cm^{-1} , ce qui est très proche des valeurs obtenues pour les NHCs les plus basiques, à savoir les NHCs saturés et les diaminocarbènes acycliques (*Tableau 1*) [10, 11].

Tableau 1 : bandes d'absorption infrarouge des CO de complexes $[Rh(CO)_2Cl(\text{carbène})]$

Carbène	$\nu(\text{CO})$ cm^{-1}	$\nu(\text{CO})$ cm^{-1}
	1976	2062
	1984	2057
	1985	2059
	1996	2081
	2009	2089

Les disphosphinocarbènes sont donc, comme leurs analogues azotés, des ligands σ -donneurs, faiblement π -accepteurs.

IV. Notre objectif

L'objectif de notre travail était de synthétiser de nouveaux modèles de diphosphinocarbènes.

Dans un premier temps, il s'agissait d'étudier l'influence de l'encombrement stérique des substituants portés par le phosphore, sur la stabilité du carbène cible. Pour cela, nous avons cherché à synthétiser l'analogue du carbène **IV**, avec des substituants t-Bu.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu modifier la structure même du cycle à 5 chaînons dans lequel est inscrit le motif carbénique. Pour cela, nous avons cherché à remplacer l'acétonitrile par un autre piège. Après plusieurs essais nous avons obtenu un nouveau modèle à l'aide de la diméthylcyanamide.

V. Bibliographie

1. Cantat, T.; Mézailles, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Le Floch, P., *Chem. Commun.*, **2004**, 1274.
2. Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1700-1703.
3. Karsch, H. H.; Reisacher, H. U.; Müller, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, *25*, 454.
4. Schoeller, W. W.; Eisner, D.; Grigoleit, S.; Rozhenko, A. B.; Alijah, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10115.
5. Schoeller, W. W., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 369.
6. Schoeller, W. W.; Schroeder, D.; Rozhenko, A. B., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 6079.
7. Jacobsen, H., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 6068.
8. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.
9. Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsik, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Ebel, K.; Brode, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1021.
10. Mayr, M.; Wurst, K.; Ongania, K. H.; Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1256.
11. Denk, K.; Sirsch, P.; Herrmann, W. A., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 219.

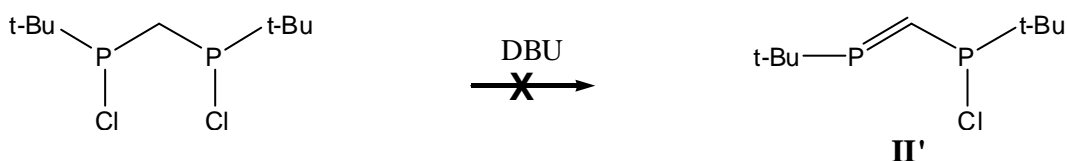
B. Résultats et discussion

I. Etude de l'influence de l'encombrement stérique

Comme nous l'avons vu lors des rappels de synthèse (paragraphe **A.II.**), la stabilité des diphosphinocarbènes est étroitement liée à l'encombrement stérique des substituants portés par les phosphores. Le groupement Mes* était pour cela un substituant de choix. Nous avons donc cherché la limite d'encombrement nécessaire à la stabilisation en essayant de synthétiser de nouveaux modèles, en changeant seulement la nature des substituants portés par le phosphore. Nous avons choisi de nous intéresser au groupement t-Bu.

La voie de synthèse proposée précédemment ne peut s'appliquer. En effet, le phosphaalcène correspondant n'avait pas pu être synthétisé au laboratoire avec un degré de pureté suffisant (*Figure 15*). Il nous a donc fallu envisager une autre voie de synthèse.

Figure 15 : difficulté dans la synthèse du phosphaalcène II'



I.1 Une nouvelle voie de synthèse de diphosphinocarbènes

Afin de pouvoir valider une nouvelle voie d'accès aux diphosphinocarbènes de type **IV**, nous avons décidé de travailler sur le modèle en Mes*, cela nous permettait de nous affranchir de problèmes d'instabilité, liés au modèle choisi et non pas à la méthode de synthèse.

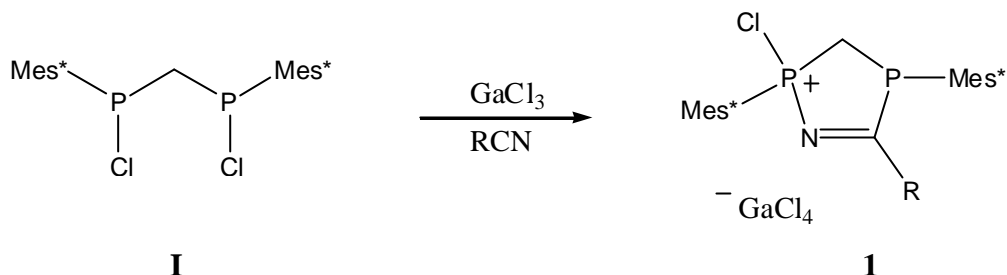
Notre stratégie visait à éviter de synthétiser le phosphaalcène, ce dernier se révélant difficile à obtenir avec le substituant t-Bu (*Figure 15*).

Nous avons donc essayé d'invertir les étapes de déprotonation et de construction du cycle à 5 chaînons (étapes **2** et **3** dans l'introduction).

Notre produit de départ est toujours le bis(halogénophosphino)méthane **I**. La première étape consiste à construire le motif de cycle à 5 chaînons, en ajoutant un équivalent

de trichlorure de gallium (GaCl_3) en présence d'un large excès d'acétonitrile ou de benzonitrile (*Schéma 1*).

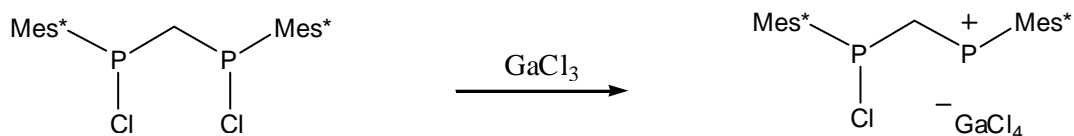
Schéma 1 : nouvelle voie de synthèse du cation III



Compte tenu du mécanisme proposé pour la formation du carbocation **III**, nous pouvons proposer le schéma suivant pour expliquer la formation du cation **1**.

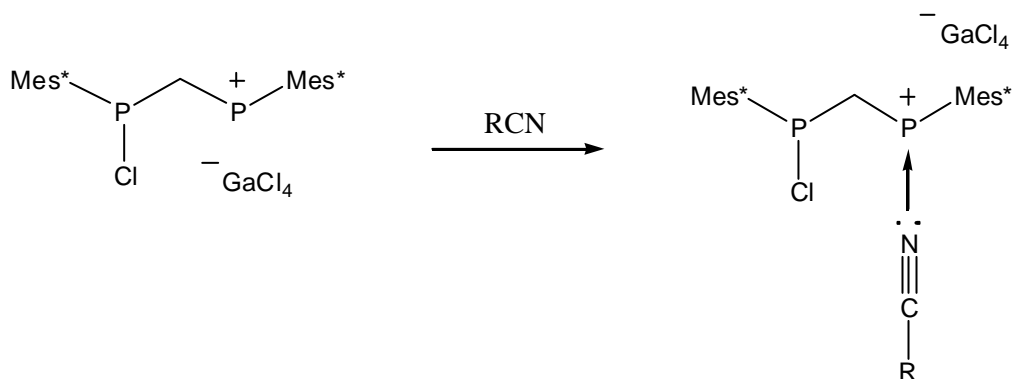
La première étape consiste classiquement à l'abstraction d'un atome de chlore par GaCl_3 pour conduire au phosphénium correspondant (*Schéma 2a*).

Schéma 2a : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du cation 1



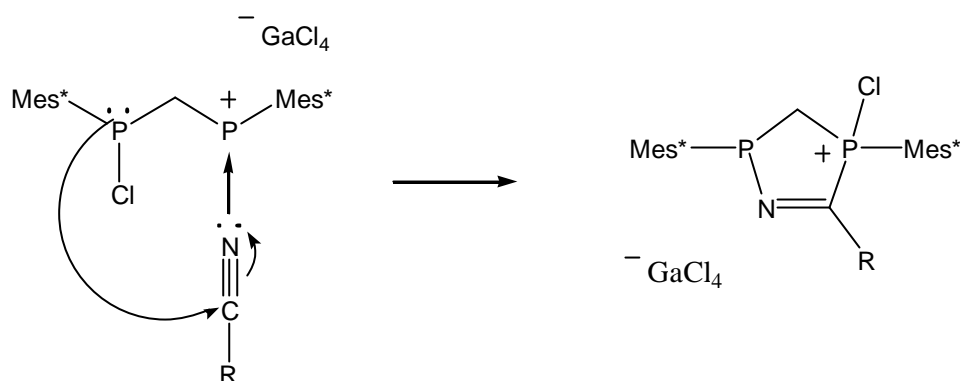
Il y aurait ensuite coordination du nitrile sur le phosphénium, déficient en électrons (*Schéma 2b*).

Schéma 2b : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du cation 1



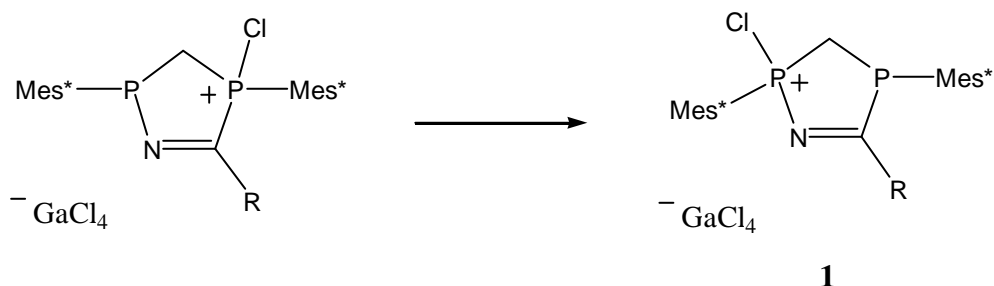
Puis comme pour la formation initiale du cation **III**, décrite précédemment (*Schéma 4c*), il y a attaque de la phosphine sur le carbone positif du nitrile pour conduire à la fermeture du cycle à 5 chaînons, et donc au cation correspondant **1** (*Schéma 2c*).

Schéma 2c : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du cation 1



Enfin, il y aurait chlorotropie, d'un phosphore vers l'autre pour conduire au cation le plus stable (*Schéma 2d*). La position de l'atome de chlore a été confirmée, grâce à l'étude par diffraction des rayons X d'un composé similaire, décrit au paragraphe suivant. De plus on peut supposer que la présence d'un azote en α stabilise davantage le phosphonium, par effet donneur.

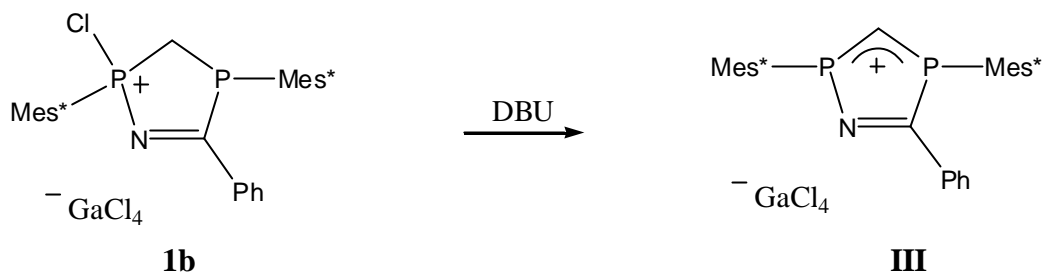
Schéma 2d : mécanisme réactionnel postulé pour la formation du cation 1



La deuxième étape consiste alors à déprotoner le cation **1**, à l'aide d'une base, comme DBU, afin de conduire à l'ylure correspondant. Dans le cas du composé **1a** (R = Me), la déprotonation donne lieu à plusieurs produits, vraisemblablement à cause de la possible déprotonation du groupement méthyle.

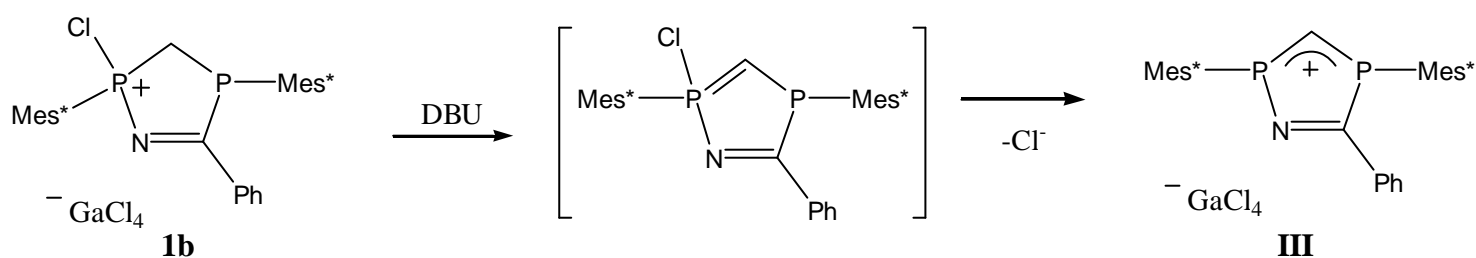
Par contre dans le cas du composé **1b** (R = Ph), la réaction est très propre et conduit directement au cation **III** (*Schéma 3*).

Schéma 3 : nouvelle voie de synthèse du cation III



Il y a donc eu déshydrohalogénéation. L'ylure attendu doit bien être formé, mais il perd spontanément le chlore, qui reste dans le milieu sous forme de DBUH⁺ Cl⁻ : le cation **III** est donc étonnamment stable en présence d'ions chlorures (*Schéma 4*).

Schéma 4 : action de DBU sur le cation 1b



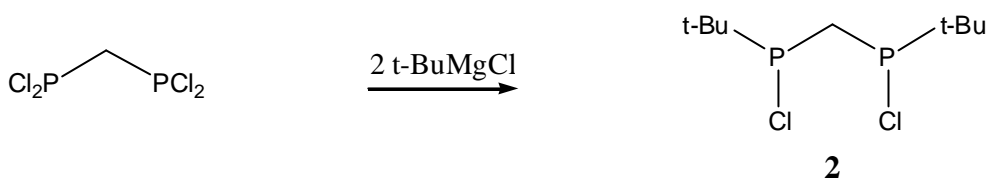
Cette voie de synthèse est intéressante même si elle présente également quelques restrictions : on ne peut pas utiliser l'acétonitrile comme agent de piégeage.

I.2 Modèle en t-Bu

La voie de synthèse proposée ci-dessus est donc une alternative attrayante, puisqu'elle nous évite de passer par le phosphaalcène. Reste à voir si elle est applicable pour synthétiser le modèle en t-Bu.

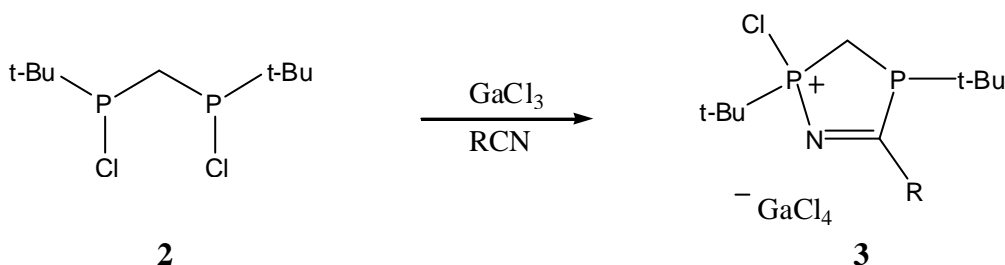
Le bis(halogénophosphino)méthane **2** est synthétisé classiquement à partir du bis(dichlorophosphino)méthane et de t-BuMgCl (*Schéma 5*).

Schéma 5 : synthèse du bis(halogénophosphino)méthane 2



A priori l'étape déterminante semblait être la construction du motif cyclique à 5 chaînons. Comme précédemment, un équivalent de GaCl_3 a été ajouté à basse température au composé **2** en présence d'un large excès d'acétonitrile ou de benzonitrile. Le cation **3** a été obtenu quantitativement (Schéma 6).

Schéma 6 : addition de GaCl_3 sur le composé 2 en présence d'un excès de nitrile

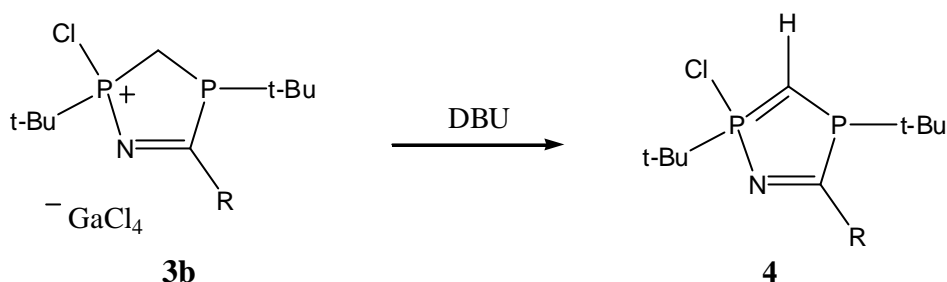


Le mécanisme expliquant la formation du cation **3** est similaire à celui exposé précédemment (Schémas 2).

Le composé **3a** ($\text{R} = \text{Me}$) a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. Le composé **3b** ($\text{R} = \text{Ph}$) se dégrade partiellement lors du traitement, il a donc été difficile de le caractériser entièrement. En RMN ^1H , on observe le doublet de doublet caractéristique des protons portés par le carbone situé entre les 2 phosphores (**3a** : $d = 2,99$ ppm ; $J_{\text{PH}} = 22$ et 17 Hz). De même, en RMN ^{13}C , on observe le doublet de doublet caractéristique du carbone situé entre les 2 phosphores (**3a** : $d = 19,2$ ppm ; $J_{\text{PC}} = 53$ et 32 Hz).

Compte tenu des problèmes de déprotonation rencontrés pour le composé **1a**, nous avons choisi d'effectuer la déprotonation à l'aide de DBU seulement sur le composé **3b**, présentant un groupement phényle, inerte vis-à-vis de DBU. L'ylure **4** a été obtenu quantitativement (Schéma 7).

Schéma 7 : déprotonation du cation **3b** à l'aide de DBU



Le composé **4** a été caractérisé par RMN ^{31}P et RMN ^1H , le signal du proton ylure est très caractéristique avec un déplacement chimique à 2,26 ppm et des constantes de couplage J_{PH} de 25 et 38 Hz.

L'ylure **4** est stable, bien qu'extrêmement sensible à l'hydrolyse. Contrairement au cas du modèle en Mes*, l'action de DBU ne conduit donc qu'à la déprotonation et non à la déshydrohalogénéation.

Restait donc une étape supplémentaire pour obtenir le cation attendu, précurseur du carbène. Cette étape consiste à arracher le chlore de l'ylure **4**.

Pour cela, un équivalent de GaCl_3 a été ajouté à basse température sur une solution d'ylure (Schéma 8). La réaction n'est malheureusement pas très propre. Un échantillon brut a été placé au congélateur, immédiatement après la remontée en température. Après une nuit, des cristaux étaient apparus, nous permettant d'identifier le complexe **5**, par étude par diffraction des rayons X (Figure 16).

Malheureusement, le complexe **5** n'est pas stable et évolue vers de nombreux produits qui n'ont pu être caractérisés.

Schéma 8 : addition de GaCl_3 sur l'ylure **4**

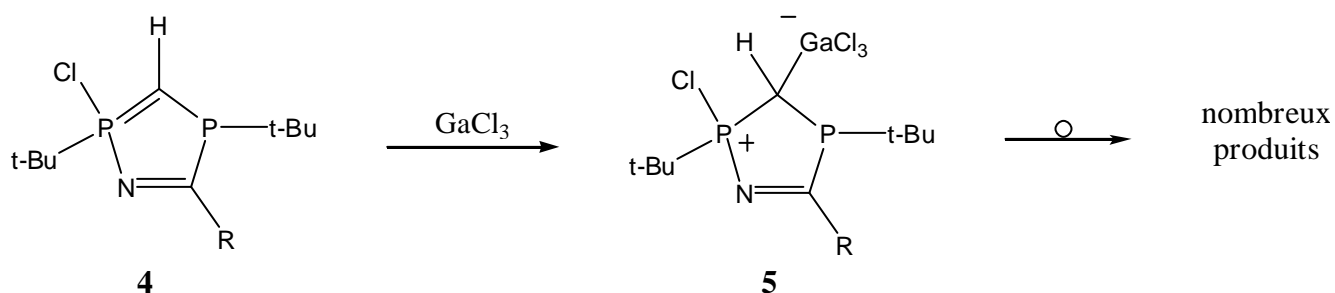
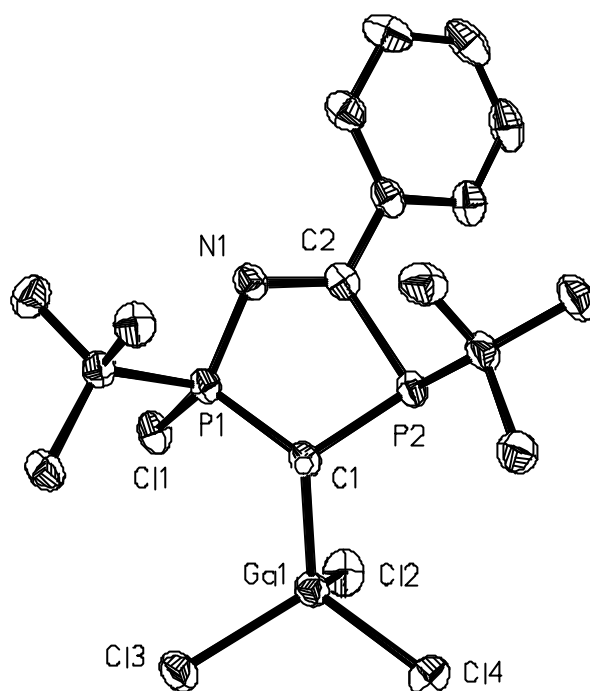


Figure 16 : Structure RX du complexe 5



La structure RX nous permet d'affirmer la présence de l'atome de chlore sur le phosphore portant l'azote. Ce qui nous permet de confirmer la structure et le mécanisme postulé pour expliquer la formation des cycles à 5 chaînons **1** et **3**.

Cette voie de synthèse ne nous a donc pas permis de générer le carbène en *t*-Bu, ni même le cation précurseur.

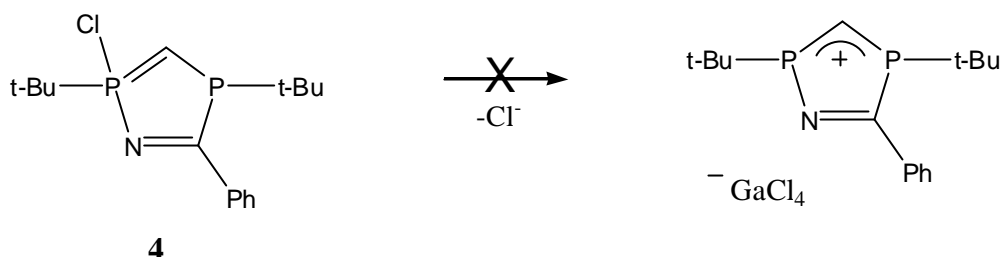
Quelques conclusions peuvent néanmoins être tirées de cette étude. En effet, on peut noter une différence de réactivité clé entre le modèle en Mes* et le modèle en *t*-Bu : l'addition de DBU sur les cations **1b** et **3b**, conduit dans un cas (R = Mes*) au cation **III** par déshydrohalogénéation alors que dans l'autre cas (R = *t*-Bu) on s'arrête à l'ylure **4** par simple déprotonation.

Ce résultat nous donne une information très précieuse sur la stabilité des produits attendus :

Dans le cas du modèle en Mes*, l'ylure intermédiaire entre les cations **1b** et **III** doit bien être formé, mais il perd spontanément le chlore, qui reste dans le milieu sous forme de DBUH⁺ Cl⁻.

Dans le cas du modèle en *t*Bu, l'ylure **4** est stable, bien que l'on soit dans les mêmes conditions expérimentales. Le cation attendu doit donc être moins stable que l'ylure **4** (*Schéma 9*).

Schéma 9 : stabilité de l'ylure 4



Il nous semble donc raisonnable de penser que le cation attendu en modèle *t*Bu n'est pas stable. On peut supposer que cette différence de stabilité par rapport au modèle en Mes* réside essentiellement dans l'encombrement stérique : le groupement Mes* force la planéarisation des phosphores, le départ de l'atome de chlore est donc facilité et le cation **III** stabilisé ; par contre le groupement *t*Bu n'est pas assez volumineux pour contraindre les phosphores à se planéariser spontanément, la déchloration ne se fait donc pas spontanément, et lorsqu'elle est forcée, le cation généré n'est pas suffisamment stabilisé par effet mésomère donneur du phosphore dont l'énergie de planéarisation est trop importante.

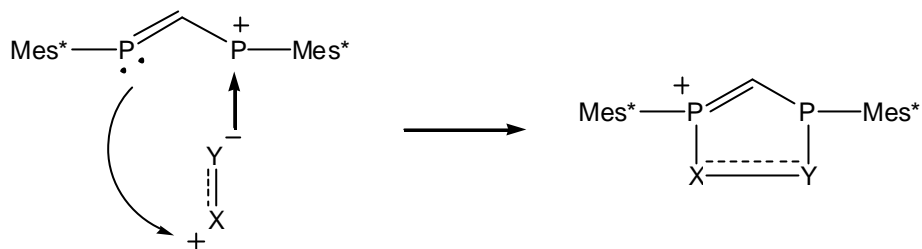
Ces résultats sont donc en accord avec les calculs exposés dans l'introduction, qui mettaient en avant l'importance de l'encombrement stérique des substituants portés par les phosphores pour stabiliser le carbène.

II. Un nouveau modèle de diphosphinocarbène

Le paragraphe précédent nous indique clairement que pour obtenir un diphosphinocarbène, un encombrement stérique maximal des atomes de phosphore est primordial, et qu'il nous est difficile d'utiliser des groupements différents de Mes*.

Pour obtenir de nouveaux diphosphinocarbènes, nous avons donc pensé modifier la structure du cycle à 5 chaînons en changeant la nature du piège lors de l'étape de construction du cycle (*Schéma 3*). Il nous fallait des pièges comportant une liaison multiple polarisée, et dont l'atome négativé pouvait se coordonner au phosphénium généré par l'action de GaCl₃ sur la partie chlorophosphine du phosphaalcène **II** (*Figure 17*).

Figure 17 : schéma général de construction du cycle à 5 chaînons

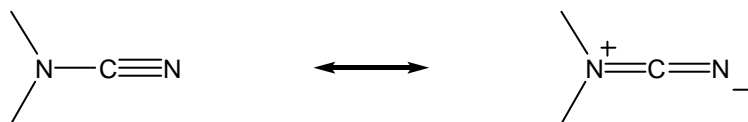


De nombreux pièges étaient alors envisageables : cétones, aldéhydes, éther vinyliques, imines.

Tous ces modèles ont été essayés mais malheureusement sans succès.

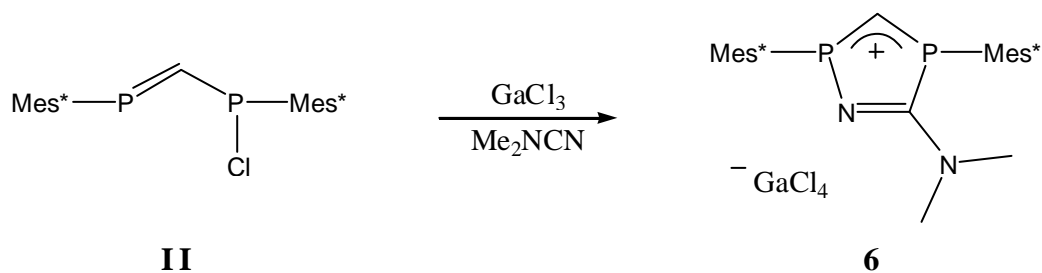
La fonction nitrile semblait donc avoir une réactivité particulière. Nous nous sommes alors intéressés à la réactivité de la diméthylcyanamide, qui nous permettait de conserver le motif $C\equiv N$ (*Figure 18*). De plus, l'interaction entre un phosphénium et une cyanamide est connue [1].

Figure 18 : la diméthylcyanamide



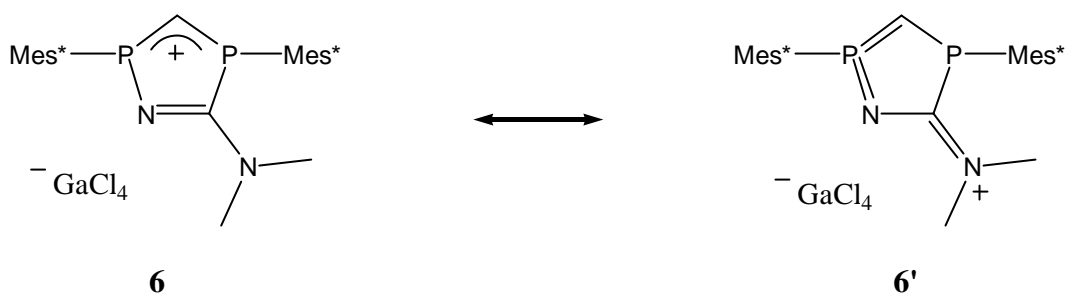
Un équivalent de $GaCl_3$ a donc été ajouté à basse température à une solution de phosphorane **II**, en présence d'un large excès de diméthylcyanamide. La réaction est quantitative et conduit à la formation du cation **6** (*Schéma 10*).

Schéma 10 : synthèse du cation 6



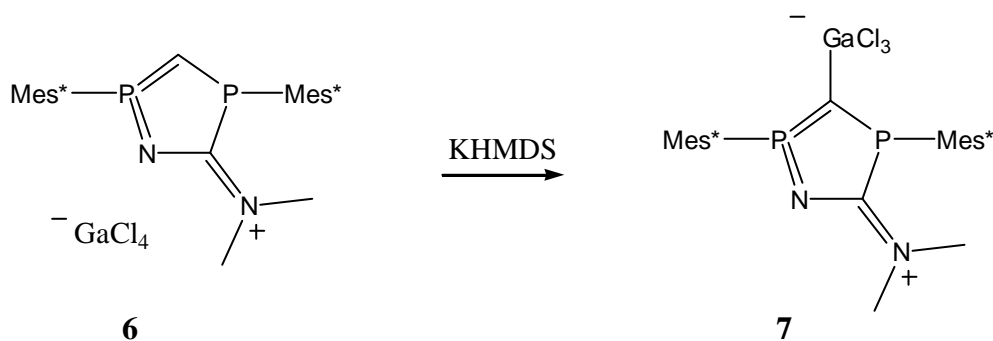
Le cation **6** a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN ^{31}P , on observe un système AX à 10,9 et 112,8 ppm avec une constante de couplage J_{PP} de 282 Hz. Ces données indiquent la présence de 2 atomes de phosphores très différents. Le cation **III** se présente en RMN ^{31}P sous la forme d'un système AX à 104 et 85 ppm. Ceci nous suggère que la forme **6'** est plus appropriée pour décrire le système (Schéma 11). En RMN ^1H et RMN ^{13}C , on devrait alors observer 2 signaux différents pour les groupements méthyl portés par l'azote mais ce n'est pas le cas.

Schéma 11 : formes mésomères du cation 6



Le cation **6** est le précurseur immédiat du carbène. Un équivalent de KHMDS a donc été ajouté à basse température à une solution de cation **6**. La réaction est très propre et conduit quantitativement à la formation du carbène complexé **7** (Schéma 12).

Schéma 12 : synthèse du carbène complexé 7

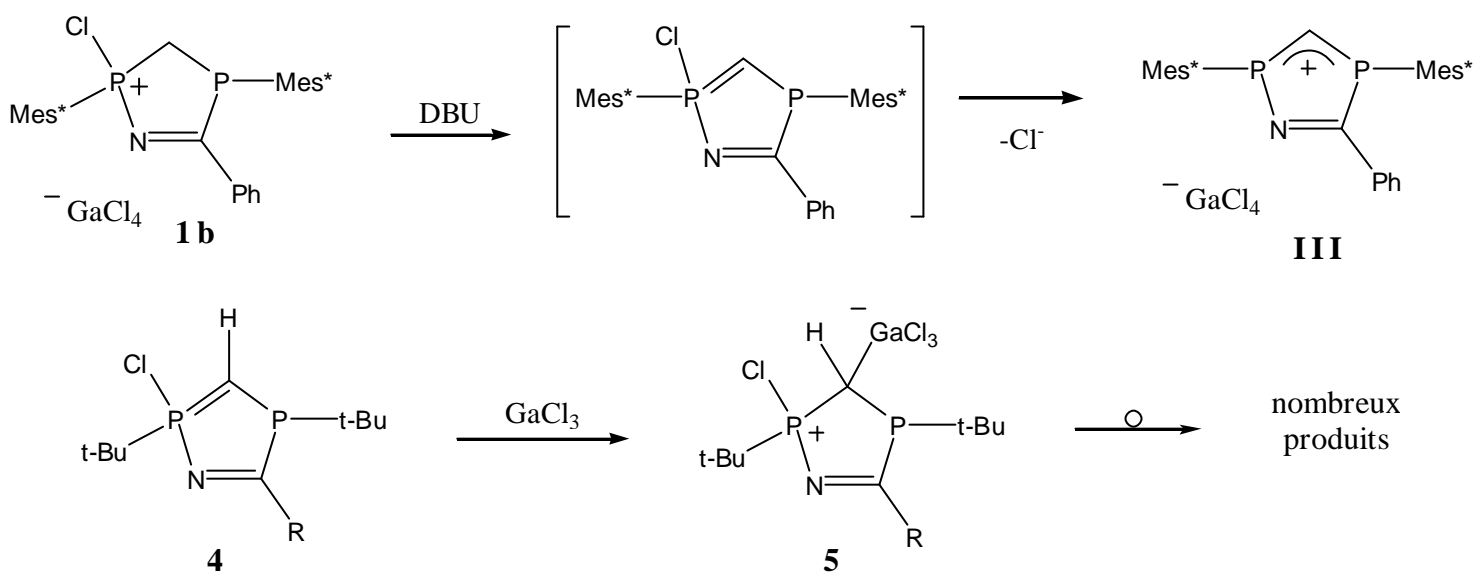


Le complexe **7** a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. En RMN ^1H , on voit bien la disparition du proton, porté par le carbone situé entre les 2 phosphores. En RMN ^{31}P , on observe un système AX à 18,9 et 115,7 ppm avec une constante de couplage J_{PP} de 266 Hz. Ces données sont similaires à celles obtenues pour le cation **6**, et semblent donc elles aussi indiquer la présence de 2 atomes de phosphores très différents,

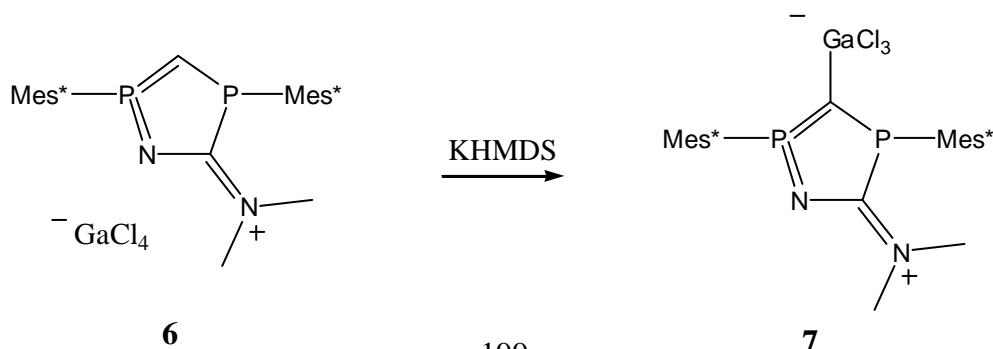
Des cristaux ont été obtenus par refroidissement d'une solution de toluène/ CH_2Cl_2 . L'étude par diffraction des rayons X de ces cristaux, nous permet de confirmer la structure du composé **7**. Les 2 phosphores sont dans des environnements très différents : un phosphore est trivalent, et par conséquent pyramidal, alors que le second est pentavalent, et plan. Malheureusement les cristaux n'étaient pas de bonne qualité, l'étude par diffraction des rayons X n'a donc pas pu être menée à son terme et aucune structure exploitable n'a pu être obtenue.

III. Conclusion

Nous avons démontré au cours de ce chapitre que l'encombrement stérique était primordial dans la stabilisation de carbènes singulets. En effet si l'on remplace les groupements Mes* du premier diphosphinocarbènes stables par des groupements tertibutyle, moins encombrants, il n'est pas possible d'isoler, ni même de caractériser le diphosphino-carbocation précurseur du carbène.



Pour synthétiser des diphosphinocarbènes stables, le groupement Mes* semblait donc important. Nous l'avons donc conservé afin de synthétiser un nouveau modèle de diphosphinocarbène, à partir d'un phosphénium et de la diméthylcyanamide. Le carbène obtenu présente une structure originale puisque l'environnement autour des deux phosphores est très différents : l'un est trivalent – tricoordiné et l'autre pentavalent – tricoordiné : ceci s'explique par la participation de la paire libre de l'azote (atome fortement π -donneur) dans la stabilisation du centre carbénique déficient en électrons. Le diphosphinocarbène obtenu est complexé à une molécule de GaCl₃, présente dans le milieu. Reste donc à obtenir ce carbène sous sa forme libre et à en étudier les propriétés en tant que ligand de métaux de transition.

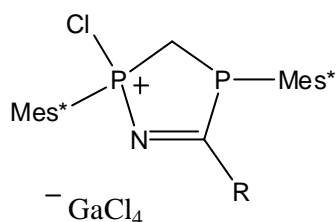


IV. Bibliographie

1. Dumitrescu, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1953.

Partie Expérimentale

Synthèse du cation 1 :



A une solution de bis(chloro-Mes*-phosphino)-méthane dans le CH_2Cl_2 (2 mmol dans 2 mL de CH_2Cl_2) en présence de 20 équivalents d'acétonitrile (**1a**) ou de benzonitrile (**1b**), est ajouté à -80°C un équivalent de trichlorure de gallium. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante.

Les cations **1a** et **1b** sont très fragiles et se décomposent lors du traitement. Il n'a donc pas été possible de les caractériser entièrement.

1a : $R = Me$:

Formation de 2 diastéréoisomères.

RMN ^{31}P (121 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

14,2 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 112$ Hz)

57,6 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 112$ Hz)

14,5 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 130$ Hz)

53,9 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 130$ Hz)

1b : $R = Ph$:

Formation de 2 diastéréoisomères.

RMN ^{31}P (121 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

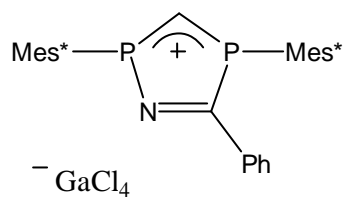
71,1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 44$ Hz)

106,1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 44$ Hz)

75,0 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 9$ Hz)

109,5 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 9$ Hz)

Synthèse du cation III :



A une solution de cation **1b** dans le CH_2Cl_2 (3,8 mmol dans 5 mL de CH_2Cl_2) est ajouté à -80°C un équivalent de DBU. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante.

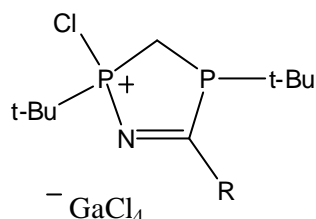
RMN ^{31}P (121 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

79,2 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 241$ Hz)

105,1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 241$ Hz)

Le cation **III** a déjà été caractérisé.

Synthèse des cations 3a et 3b:



A une solution de bis(chloro-tertiobutyl-phosphino)-méthane dans le CH_2Cl_2 (3,8 mmol dans 5 mL de CH_2Cl_2) en présence de 20 équivalents d'acétonitrile (**3a**) ou de benzonitrile (**3b**), est ajouté à -80°C un équivalent de trichlorure de gallium.

3a : Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante, puis agité pendant une nuit, afin d'assister à la complète conversion du produit de départ. Le solvant est évaporé sous le vide de la rampe. Le solide est alors lavé plusieurs fois avec un mélange pentane/éther.

3b : Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et agité pendant 6 heures. La solution devient jaune clair. Le CH_2Cl_2 est évaporé et 40 mL d'éther sont ajoutés. Le mélange réactionnel est refroidi à -30°C . Une poudre claire précipite. Le solide est alors filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Les restes de solvant sont évaporés à la rampe à vide.

Caractérisation du cation 3a :

RMN ^{31}P (121 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

113,8 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 0$ Hz)

105,9 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 0$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

0,92 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 14,4$ Hz , 9H , PCCH_3)

1,31 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 22,5$ Hz , 9H , PCCH_3)

2,49 ppm (dd , $J_{\text{PH}} = 3,6$ Hz et 11,4 Hz , 3H , N=CCH_3)

2,99 ppm (dd , $^2J_{\text{PH}} = 21,9$ Hz et 16,8 Hz , 2H , PCH_2P)

RMN ^{13}C (75 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

19,2 ppm (dd , $^1J_{\text{PC}} = 53$ Hz et 32 HZ , PCH_2P)

23,2 ppm (dd , $J_{\text{PC}} = 40$ Hz et 4 Hz , N=C-CH_3)

24,1 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz , PCCH_3)

25,4 ppm (d , $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz , PCCH_3)

34,8 ppm (dd , $J_{\text{PC}} = 20$ Hz et 2 Hz , PCCH_3)

39,1 ppm (dd , $J_{\text{PC}} = 20$ Hz et 3 Hz , PCCH_3)

159,8 ppm (dd , $J_{\text{PC}} = 11$ Hz et 9 Hz , N=C-P)

Caractérisation du cation 3b :

Rendement : 60%

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

103,2 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 0$ Hz)

105,9 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 0$ Hz)

RMN ^1H (200 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

1,27 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 14,7$ Hz , 9H , PCCH_3)

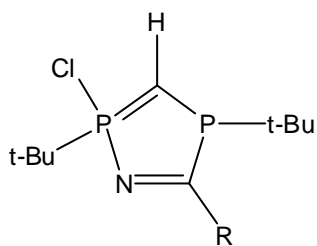
1,53 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 22,3$ Hz , 9H , PCCH_3)

2,99 ppm (m , 1H , PCH_2P)

3,52 ppm (m , 1H , PCH_2P)

7,63 ppm (m , CH_{arom})

Synthèse de l'ylure 4 :



A une solution de cation **3b** dans le CH_2Cl_2 (0,7 mmol dans 5 mL de CH_2Cl_2) est ajouté à -80°C un équivalent de DBU. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. La solution devient rouge intense. Le solvant est évaporé sous le vide de la rampe. Le solide est alors lavé plusieurs fois au pentane, puis séché sous vide.

Rendement : 66%

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

68,6 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 8,5$ Hz)

112, 7 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 8,5$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

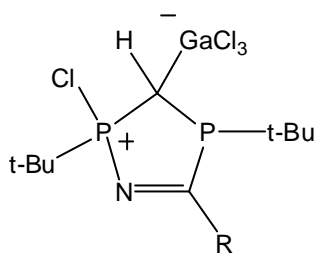
0,94 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 12,7$ Hz , 9H , PCCH_3)

1,43 ppm (d , $^3J_{\text{PH}} = 19,8$ Hz , 9H , PCCH_3)

2,26 ppm (dd , $^2J_{\text{PH}} = 24,6$ Hz et 38,1 Hz , 1H , PCHP)

7,58 ppm (m , 5H , CH_{arom})

Synthèse du complexe 5 :



A une solution d'ylure **4** dans le CH_2Cl_2 (2,5 mmol dans 5 mL de CH_2Cl_2) est ajouté à -80°C un équivalent de trichlorure de gallium. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. La solution devient orange puis jaune. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C et stocké pendant une nuit. Des cristaux se forment.

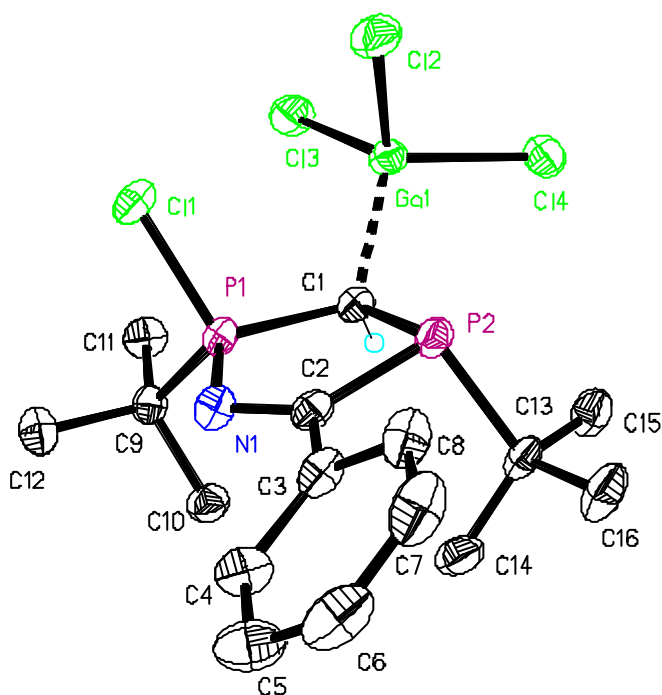
Ce produit n'est pas stable, il évolue vers un autre produit (vraisemblablement un produit d'hydrolyse).

RMN ^{31}P (81 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

81,1 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 19,4$ Hz)

153,8 ppm (d , $^2J_{\text{PP}} = 19,4$ Hz)

Structure par diffraction des rayons X :

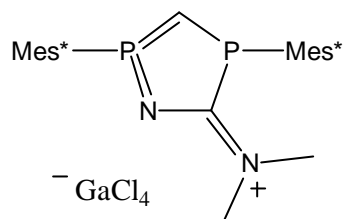


Identification code	cl02m	
Empirical formula	C16 H24 Cl4 Ga N P2	
Formula weight	503.82	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.3380(6) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.7863(7) Å	$\beta = 98.6770(10)^\circ$.
	c = 22.1598(13) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2206.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.517 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.876 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal size	0.1 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	1.86 to 26.38°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	12554	
Independent reflections	4515 [R(int) = 0.0196]	
Completeness to theta = 26.38°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.679303	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4515 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0690	
R indices (all data)	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0713	
Largest diff. peak and hole	0.526 and -0.212 e.Å ⁻³	

Bond lengths [Å]		Angles [°]	
Ga(1)-C(1)	2.019(2)	C(1)-Ga(1)-Cl(2)	110.84(7)
Ga(1)-Cl(2)	2.1773(6)	C(1)-Ga(1)-Cl(3)	111.92(6)
Ga(1)-Cl(3)	2.1897(6)	Cl(2)-Ga(1)-Cl(3)	110.06(3)
Ga(1)-Cl(4)	2.1929(6)	C(1)-Ga(1)-Cl(4)	108.29(6)
Cl(1)-P(1)	1.9986(8)	Cl(2)-Ga(1)-Cl(4)	108.49(3)
C(1)-P(1)	1.778(2)	Cl(3)-Ga(1)-Cl(4)	107.09(2)
C(1)-P(2)	1.872(2)	P(1)-C(1)-P(2)	105.33(11)
P(1)-N(1)	1.6588(18)	P(1)-C(1)-Ga(1)	117.82(11)
P(1)-C(9)	1.826(2)	P(2)-C(1)-Ga(1)	109.00(10)
N(1)-C(2)	1.308(3)	N(1)-P(1)-C(1)	106.14(9)
C(2)-C(3)	1.470(3)	N(1)-P(1)-C(9)	110.14(10)
C(2)-P(2)	1.861(2)	C(1)-P(1)-C(9)	119.42(10)
C(3)-C(8)	1.396(3)	N(1)-P(1)-Cl(1)	104.21(7)
C(3)-C(4)	1.397(3)	C(1)-P(1)-Cl(1)	110.35(8)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(9)-P(1)-Cl(1)	105.61(7)
C(5)-C(6)	1.373(4)	C(2)-N(1)-P(1)	113.31(15)
C(6)-C(7)	1.377(4)	N(1)-C(2)-C(3)	118.5(2)
C(7)-C(8)	1.392(4)	N(1)-C(2)-P(2)	120.20(16)
C(9)-C(10)	1.533(3)	C(3)-C(2)-P(2)	121.28(16)
C(9)-C(12)	1.536(3)	C(8)-C(3)-C(4)	119.3(2)
C(9)-C(11)	1.536(3)	C(8)-C(3)-C(2)	121.9(2)
P(2)-C(13)	1.896(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.8(2)
C(13)-C(14)	1.525(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.2(2)
C(13)-C(15)	1.538(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.2(3)
C(13)-C(16)	1.539(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.3(2)
		C(6)-C(7)-C(8)	120.5(2)
		C(7)-C(8)-C(3)	119.5(2)
		C(10)-C(9)-C(12)	110.15(18)
		C(10)-C(9)-C(11)	111.09(18)
		C(12)-C(9)-C(11)	110.30(18)
		C(10)-C(9)-P(1)	107.43(14)
		C(12)-C(9)-P(1)	108.06(15)
		C(11)-C(9)-P(1)	109.72(15)
		C(2)-P(2)-C(1)	93.80(9)
		C(2)-P(2)-C(13)	102.19(10)
		C(1)-P(2)-C(13)	104.70(10)
		C(14)-C(13)-C(15)	109.9(2)

	C(14)-C(13)-C(16)	110.8(2)
	C(15)-C(13)-C(16)	108.27(19)
	C(14)-C(13)-P(2)	114.52(15)
	C(15)-C(13)-P(2)	106.13(15)
	C(16)-C(13)-P(2)	106.93(16)

Synthèse du cation 6 :



A une solution de phospho-alcène **II** dans le CH₂Cl₂ (0,17 mmol dans 2 mL de CH₂Cl₂) en présence de 10 équivalents de diméthyl-cyanamide, est ajouté à -80°C un équivalent de GaCl₃. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et agité pendant 2 heures. Le CH₂Cl₂ est évaporé et 10 mL de pentane sont ajoutés. Le mélange réactionnel est refroidi à -30°C. Une poudre jaune précipite. Le solide est alors filtré et lavé plusieurs fois au pentane. Les restes de solvant sont évaporés sous vide.

RMN ³¹P (121 MHz ; 298K ; CDCl₃) :

10,9 ppm (²J_{PP} = 282 Hz)

112,8 ppm (²J_{PP} = 282 Hz)

RMN ¹H (300 MHz ; 298K ; CDCl₃) :

1,30 ppm (d , J_{PH} = 13 Hz , 18H , CCH₃)

1,47 ppm (d , J_{PH} = 18 Hz , 18H , CCH₃)

2,82 ppm (s , 6 H , NCH₃)

7,44 ppm (d , ²J_{PH} = 30 Hz , 1H , PCHP)

7,53 ppm (d , J_{PH} = 4 Hz , 2H , CH_{aro})

7,65 ppm (d , J_{PH} = 7 Hz , 2H , CH_{aro})

RMN ¹³C (75 MHz ; 298K ; CDCl₃) :

30,9 ppm (s , CCH₃)

31,0 ppm (s , CCH₃)

33,4 ppm (s , CCH₃)

33,6 ppm (s , CCH₃)

33,6 ppm (s , CCH₃)

38,8 ppm (d , J_{PC} = 3 Hz , CCH₃)

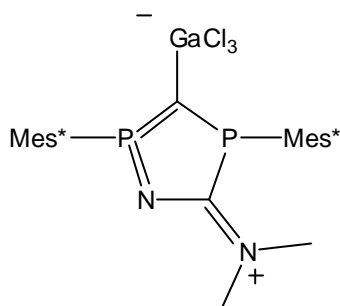
39,1 ppm (d , J_{PC} = 5 Hz , CCH₃)

40,5 ppm (s , NCH₃)

115,1 ppm (dd , ¹J_{PC} = 25 Hz et 65 HZ , PCHP)

172,8 ppm (dd , J_{PC} = 10 Hz et 24 Hz , N=C-P)

Synthèse du carbène complexé 7 :



A une solution de cation **6** dans le THF (0.17 mmol dans 2 mL de THF) est ajouté à -80°C un équivalent de KHMDS. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le solvant est évaporé et 5 mL de pentane sont ajoutés. Un précipité se forme. Il est alors lavé plusieurs au pentane, puis séché sous vide.

RMN ^{31}P (121 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

18,9 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 266$ Hz)

115,7 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 266$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

1,36 ppm (d , $J_{\text{PH}} = 11$ Hz , ?H , CCH_3)

1,56 ppm (d , $J_{\text{PH}} = 2$ Hz , ?H , CCH_3)

2,85 ppm (broad , 6 H , NCH_3)

7,44 ppm (d , $^2J_{\text{PH}} = 30$ Hz , 1H , PCHP)

7,58 ppm (d , $J_{\text{PH}} = 3$ Hz , 2H , CH_{aro})

7,63 ppm (d , $J_{\text{PH}} = 6$ Hz , 2H , CH_{aro})

RMN ^{13}C (75 MHz ; 298K ; CDCl_3) :

30,9 ppm (s , CCH_3)

31,0 ppm (s , CCH_3)

33,4 ppm (s , CCH_3)

34,4 ppm (s , CCH_3)

34,4 ppm (s , CCH_3)

39,4 ppm (pseudo t , $J_{\text{PC}} = 4$ Hz , CCH_3)

40,4 ppm (broad , NCH_3)

182,5 ppm (dd , $J_{\text{PC}} = 18$ Hz et 34 Hz , N=C-P)