



**HAL**  
open science

# Complexes de ruthénium à phosphinidène terminal : synthèse et réactivité

Richard Menye-Biyogo

► **To cite this version:**

Richard Menye-Biyogo. Complexes de ruthénium à phosphinidène terminal : synthèse et réactivité. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT : . tel-00391857

**HAL Id: tel-00391857**

**<https://theses.hal.science/tel-00391857>**

Submitted on 5 Jun 2009

**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.

UNIVERSITE PAUL SABATIER  
TOULOUSE

## THESE

présentée

devant l'Université Paul Sabatier de Toulouse

en vue de l'obtention du

## DOCTORAT D'UNIVERSITE

Spécialité: Chimie Moléculaire et Supramoléculaire

par

**Richard Menye Biyogo**

# Complexes de Ruthénium à Ligand Phosphinidène Terminal

## Synthèse et Réactivité

Soutenue le mercredi 16 novembre 2005 devant la commission d'examen:

<b>M. P. Kalck</b>	Professeur à l'ENSIACET, Toulouse	Président du jury
<b>M. Ph. Meunier</b>	Professeur à l'Université de Dijon	Rapporteur
<b>M. M. Taillefer</b>	Directeur de recherche à l'ENSCM, Montpellier	Rapporteur
<b>M. M. Etienne</b>	Professeur à l'Université P. Sabatier, Toulouse	
<b><u>M. F. Delpech</u></b>	Maître de conférence à l'Université P. Sabatier, Toulouse	Directeur de thèse
<b><u>Mme A. Castel</u></b>	Chargé de recherche au C.N.R.S., Toulouse	Directeur de thèse

*A la mémoire de ma tante Okome*

*Elle qui m'a donné ma première bénédiction  
Elle qui m'a fait avoir confiance en l'avenir  
Que Dieu te garde à côté de lui*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis*

*A la vie*

*A l'amour*

## AVANT PROPOS

Les travaux de recherche qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été réalisés sous la direction de Monsieur F. Delpech et Madame A. Castel au Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (UMR 5069) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Je tiens à remercier Messieurs Ph. MEUNIER, Professeur à l'Université de Dijon et M. TAILLEFER, Directeur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, d'avoir accepté de juger et de commenter ce travail en qualité de rapporteurs.

Messieurs P. KALCK, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologique de Toulouse, et M. ETIENNE, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui ont bien voulu faire partie de ce jury.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur F. DELPECH, Maître de conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui a assuré la direction scientifique de cette thèse. Je le remercie pour sa grande disponibilité, sa patience, ses compétences scientifiques et son goût pour la recherche qui ont permis à ce travail de progresser.

Madame A. CASTEL, Chargée de Recherche au CNRS à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, a également participé à la direction de cette thèse, je la remercie pour son aide et son soutien tout au long de ces trois années, elle ma seconde « mère ».

Je souhaite également exprimer ma gratitude au Docteur H. GORNITZKA qui a réalisé les études par diffraction des rayons X, ainsi qu'à Mademoiselle V. PIMIANTA, Maître de conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse qui a réalisé l'étude cinétique présentée dans cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel technique, et particulièrement à Monsieur C. PRADEL et l'équipe de Madame S. RICHELME pour la spectroscopie de masse, sans oublier le service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier.

Je tiens à remercier l'Etat Gabonais pour le soutien financier dont j'ai bénéficié tout au long de mes études universitaires et qui m'a permis de finir ce travail dans des conditions acceptables.

Une pensée très particulière à toute ma famille et à mes amis au Gabon, en France, au Chili et en Roumanie qui m'ont soutenu durant mes années d'étude.

Merci enfin à tous mes collègues qui ont partagé ces trois années et qui ont contribué à la bonne ambiance du laboratoire : Mounia, Lise, Sonia, Caroline, Ali, Abdel, Christelle, Céline, Néli, Aimée, Gad, Omar, Magali, Raluca, Roxana, Rami, ainsi que Maryse, Pierre et Olivier. Bien sûr, je ne saurais oublier une personne qui m'est particulièrement chère sans qui tout cela aurait été beaucoup moins drôle : merci à toi Claudia.

Introduction générale.....	1
Généralités.....	4
Abréviations.....	6
CHAPITRE 1 : Rappels bibliographiques : les complexes à ligand phosphinidène terminal.....	9
I : Introduction.....	10
1) Structure électronique.....	10
2) Les phosphinidènes libres.....	12
3) Stabilisation des phosphinidènes.....	14
II : Synthèse de complexes phosphinidènes.....	17
1) Réactions de transmétallation.....	18
1. a/ « Double » transmétallation.....	18
1. b/ Transmétallation et élimination.....	18
1. c/ Transmétallation et migration en $\alpha$ d'un hydrogène.....	22
1. d/ Transmétallation et abstraction d'un substituant.....	26
2) Réaction de déhydrohalogénéation.....	25
3) Réaction de déhydrogénation.....	29
4) Activation d'une double liaison P=C.....	30
5) Modification du substituant porté par le phosphinidène.....	31
III : Mode de liaison métal-phosphinidène, électrophilie et nucléophilie.....	31
1) Mode de liaison.....	33
2) Electrophilie et nucléophilie.....	34
IV : Caractérisation des complexes phosphinidènes.....	36
1) Par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	36
2) Par diffraction des rayons X.....	39
V : Réactivité des complexes phosphinidènes.....	44
1) Réactivité des complexes phosphinidènes électrophiles.....	45
1. a/ Complexation sur le phosphinidène.....	45
1. b/ Addition sur la liaison métal-phosphinidène (M=P).....	46
1. c/ Réaction avec les alcynes.....	48
2) Réactivité des complexes phosphinidènes nucléophiles.....	49
2. a/ Addition sur la liaison M=P.....	49

2. b/ Insertion dans la liaison M=P.....	50
2. c/ Transfert de phosphinidène.....	51
2. d/ Echange de substituant R porté par le phosphinidène.....	59
2. e/ Insertion et transfert.....	59
V : Conclusion.....	59
Bibliographie.....	61
CHAPITRE 2 : Complexes de ruthénium à ligand phosphinidène terminal.....	65
I : Synthèse et caractérisation des complexes phosphinidènes Ru( $\eta^6$ -Ar)L(=PMes*).....	66
1) Synthèse.....	66
1. a/ Transmétallation.....	66
1. b/ Déhydrohalogénéation.....	68
2) Caractérisation de Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(PCy <sub>3</sub> )(=PMes*).....	69
2. a/ Résonance magnétique nucléaire.....	70
2. b/ Diffraction des rayons X.....	72
II : Etude de l'influence des propriétés électroniques et stériques du fragment organométallique.....	74
1) Synthèse.....	74
2) Caractéristiques spectroscopiques et structurales.....	76
2. a/ Etude par RMN.....	76
2. b/ Etude par diffraction des rayons X.....	79
III : Etude de l'influence du substituant du phosphinidène.....	81
1) Synthèse et caractérisation des complexes à ligands phosphures et phosphinidènes dérivés de PhPH <sub>2</sub> et FcCH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> .....	81
1. a/ A partir du complexe RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(RPH <sub>2</sub> ).....	81
1. b/ A partir du complexe RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(PCy <sub>3</sub> ).....	83
2) Propositions de mécanismes.....	83
2. a/ A partir du complexe RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(RPH <sub>2</sub> ).....	83
2. b/ A partir du complexe RuCl <sub>2</sub> ( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(PCy <sub>3</sub> ).....	85
IV : Conclusion.....	86
Partie expérimentale.....	88
Bibliographie.....	115

CHAPITRE 3 : Réactivité des complexes de ruthénium à ligand phosphinidène terminal.....	117
I : Réaction avec les électrophiles.....	118
1) Acide de Brönsted.....	118
2) Acide de Lewis.....	121
3) Halogénure d'alkyle.....	124
II : Réaction avec les oxydants.....	125
1) Synthèse de complexes métaphosphonates (ou dioxophosphoranes).....	126
2) Synthèse de complexes dithiooxophosphoranes.....	139
3) Nitrobenzène.....	142
III : Réaction avec les alcynes.....	144
IV : Conclusion.....	153
Partie expérimentale.....	154
Bibliographie.....	186
Conclusion générale.....	189
Annexe.....	193
Liste des complexes.....	228



## INTRODUCTION GENERALE

## Introduction générale

Le phosphore est depuis des siècles le symbole d'un élément lié de façon étroite aux notions de vie et de lumière. Il fut nommé ainsi en raison de la lumière émise lors de l'oxydation du phosphore rouge à l'air.

Depuis, cet élément s'est révélé être un nutriment essentiel dans le règne animal et végétal. De plus, il est le composant central de substances particulièrement importantes comme l'ADN (acide désoxyribonucléique), l'ARN (acide ribonucléique) ou l'ATP (adénosine triphosphate), forme sous laquelle l'énergie est stockée dans le métabolisme. Il joue également un rôle primordial dans la photosynthèse. Les composés phosphorés ont par ailleurs fait l'objet de nombreuses applications telles que le développement de fertilisants, d'insecticides, de produits de nettoyage, d'additifs alimentaires. Ils entrent aussi dans la préparation des feux d'artifice.

Toutefois, au delà des innombrables applications des molécules phosphorées, le phosphore suscite un intérêt tout particulier en raison de l'analogie qui existe avec le carbone lorsqu'il se présente sous une coordinence non usuelle (mono- ou dicoordonné). En effet, depuis l'obtention des premiers carbènes stables, ces derniers représentent l'un des domaines les plus actifs et les plus riches avec le développement exponentiel de leur utilisation en synthèse organique ou en catalyse. Dans ce contexte, leurs analogues phosphorés, les phosphinidènes suscitent un vif engouement.

Le premier chapitre de ce mémoire est une mise au point bibliographique sur l'état actuel des recherches dans le domaine des phosphinidènes. Nous présenterons les différentes méthodes permettant d'accéder à ces espèces principalement sous forme de complexes de métaux de transition. Nous exposerons également l'évolution de la description du mode de coordination des phosphinidènes. Nous décrirons enfin l'étude des propriétés spectroscopiques et structurales de ces complexes ainsi que les principaux aspects de leur réactivité.

Le second chapitre sera consacré à la synthèse des complexes phosphinidènes nucléophiles de ruthénium. Dans un premier temps, nous présenterons les deux méthodes de synthèse que nous avons utilisées pour isoler ces composés, à savoir la transmétallation et la déhydrohalogénéation. Puis, les caractérisations par RMN multinoyaux ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) et par diffraction de rayons X seront détaillées pour les différents complexes obtenus. Nous évaluerons ensuite l'influence des différents ligands et du substituant porté par le phosphinidène sur la nature, les propriétés spectroscopiques et structurales de ces complexes. Cette dernière étude nous permettra de faire des propositions mécanistiques sur les différentes voies d'accès à ces complexes.

Enfin, au cours du dernier chapitre, nous nous intéresserons à la réactivité de ces complexes de ruthénium et nous montrerons qu'ils possèdent un comportement ambivalent. Nous verrons en effet que, si le caractère nucléophile de ces composés se traduit par une réactivité intéressante avec les réactifs électrophiles, les complexes phosphinidènes peuvent aussi réagir avec des espèces riches en électrons comme les alcynes. Enfin, nous nous intéresserons à la réactivité de ces complexes phosphinidènes vis-à-vis de l'oxygène. En effet, cette étude a permis la synthèse et la caractérisation des premiers métaphosphonates stabilisés. Nous verrons en particulier que leur forte électrophilie est atténuée par la complexation avec le métal de transition ce qui permet leur stabilisation et la mise en évidence d'un mode de coordination inédit.

## Généralités et techniques

### I : Conditions expérimentales

Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère inerte en utilisant les techniques de la ligne à vide et du tube de Schlenk. La verrerie est préalablement séchée sous vide et les solvants utilisés sont anhydres et dégazés. L'éther, le toluène et le THF sont séchés et distillés sur sodium/benzophénone, le dichlorométhane sur  $P_2O_5$  et le pentane sur  $CaH_2$ .

### II : Appareillage

#### 1) Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés sur les spectromètres à transformée de Fourier BRUKER AC 200 (à 200.13 MHz pour  $^1H$ , à 81.015 MHz pour  $^{31}P$ , 50.324 MHz pour  $^{13}C$  et 188.298 MHz pour  $^{19}F$ ), AC 250 (à 250 MHz pour  $^1H$  et 62.89 MHz pour  $^{13}C$ ), Avance 300 (à 300.13 MHz pour  $^1H$ , 75.468 MHz pour  $^{13}C$  et 96.29 MHz pour  $^{11}B$ ), ARX 400 (à 400.13 MHz pour  $^1H$  et 100.613 MHz pour  $^{13}C$ ) et Avance 500 (à 500.13 MHz pour  $^1H$  et 202.456 MHz pour  $^{31}P$ ). Les manipulations effectuées sur les spectromètres BRUKER Avance 300, ARX 400 et Avance 500 ont été réalisées par le service commun de RMN de l'université Paul Sabatier. Le benzène et le chloroforme deutérés ont été utilisés comme solvants pour la réalisation des spectres RMN.

#### 2) Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées par Heinz Gornitzka sur un diffractomètre BRUKER AXS CCD 1000 utilisant une radiation au molybdène  $Mo K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) couplé à un système à basse température (Kryoflex).

### **3) Infrarouge**

Les spectres infrarouge ont été réalisés avec un spectromètre Perkin-Elmer IR FT 1600 à transformée de Fourier. Les échantillons sont analysés entre lames de NaCl en suspension dans le nujol.

### **4) Masse**

Les spectres de masse ont été réalisés en impact électronique sur un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5989A couplé à un chromatographie GC 5890 ou en ionisation chimique (DCI/NH<sub>4</sub>), (DCI/CH<sub>4</sub>) sur un spectromètre Rybermag R10-10.

### **5) Point de fusion**

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil de type Leitz Biomed à platine chauffante et sur un appareil de type Electrothermal.

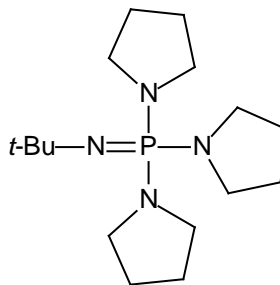
### **6) Analyse élémentaire**

Les analyses élémentaires ont été faites par le service de microanalyses de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur en Arts Chimiques Et Technologiques de Toulouse (ENSIACET).

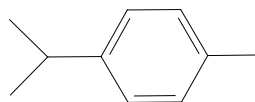
## Abréviations

Ar	aryle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
Cp	cyclopentadiényle
Cp*	pentaméthylcyclopentdiényle
Cy	cyclohexyle
Et	éthyle
IR	Infrarouge
Me	méthyle
Mes	mésityle
OTf	trifluorométhanesulfonate
Ph	phényle
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
THF	tétrahydrofurane

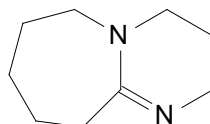
BTTP



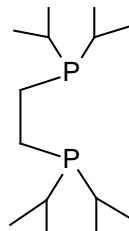
*p*-cymène



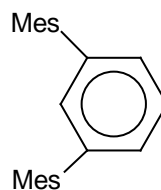
DBU



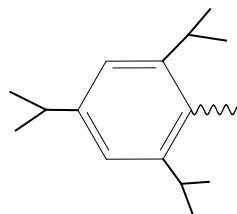
dippe



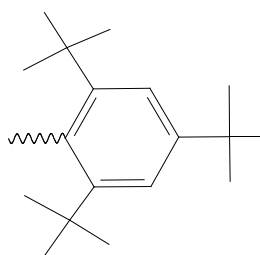
dmp



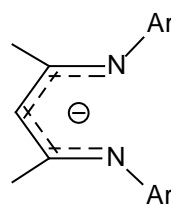
Is ou Trip



Mes\*

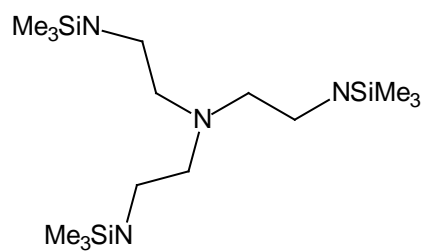


Nacnac

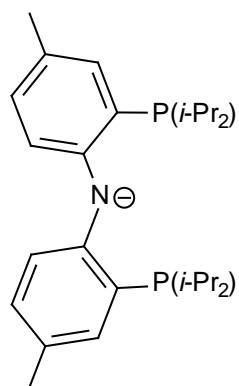


Ar = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

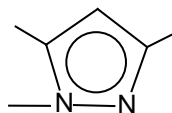
N<sub>3</sub>N



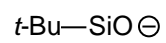
PNP



Pz



silox





## CHAPITRE 1

### **Rappels bibliographiques : les complexes à ligand phosphinidène terminal**

## I : Introduction

Bien que l'implication de molécules contenant des phosphores à basse coordinence (mono- ou dicoordonnés) ait été proposée dès 1877 par Kohler et Michaelis [1] dans la réaction de la phénylphosphine avec la dichlorophénylphosphine, l'intérêt des chimistes s'est longtemps concentré sur la synthèse et l'étude des propriétés des composés dérivés du phosphore tri-, tétra- et pentacoordonné [2].

La synthèse en 1961 du phosphaacétylène [3] et du trifluorométhylphosphinidène stabilisé sous forme d'un adduit  $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{PCF}_3$  [4], fut le véritable début du développement de la chimie des phosphores de basse coordinence. Depuis, c'est l'un des domaines les plus actifs révélant une richesse de structure (phosphaalcène, phosphabenzène, phosphaalcyne, phosphénium, phosphacumulène, ...) qui ne peut que rappeler celle du carbone. Cependant, malgré les développements récents très importants, la chimie des composés phosphorés monovalents (les phosphinidènes) ne compte à l'heure actuelle aucun représentant stable et occupe à ce titre une place particulière.

### 1) Structure électronique

Les phosphinidènes sont les analogues phosphorés des carbènes. Comme eux, ils peuvent présenter deux types de configuration électronique : un état triplet dans lequel les deux électrons célibataires sont dans les deux orbitales dégénérées  $p_x$  et  $p_y$ , le doublet non liant étant dans une orbitale  $sp$  ou un état singulet pour lequel les deux électrons sont dans l'orbitale  $p_x$ , l'orbitale  $p_y$  étant vacante (Schéma 1).

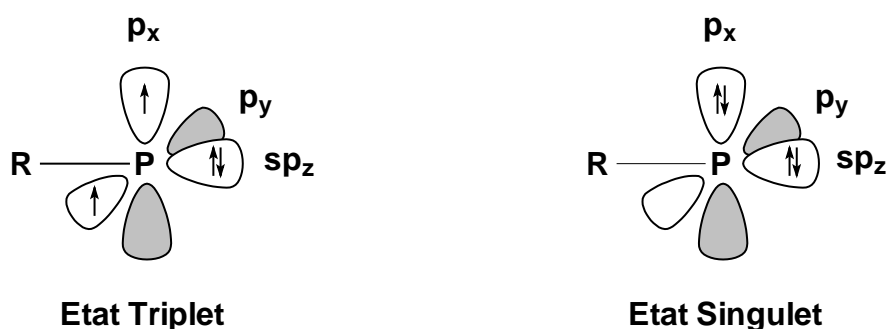


Schéma 1

Comme dans le cas des carbènes, l'état fondamental est l'état triplet. Dans le cas du phosphinidène PH, la différence d'énergie Etat triplet – Etat singulet ( $\Delta E_{ST}$ ) déterminée expérimentalement est de 22 kcal.mol<sup>-1</sup> [5]. Selon les méthodes de calcul utilisées dans les études théoriques, cette valeur varie entre 28 et 41 kcal.mol<sup>-1</sup>. Par comparaison, le carbène CH<sub>2</sub> et le nitrène NH présentent également un état fondamental triplet ( $\Delta E_{ST}(\text{CH}_2) = 9$  kcal.mol<sup>-1</sup> [6; 7] et  $\Delta E_{ST}(\text{NH}) = 36$  kcal.mol<sup>-1</sup> [8]) alors que l'état singulet se révèle être le plus stable pour le silylène ( $\Delta E_{ST}(\text{SiH}_2) = -21$  kcal.mol<sup>-1</sup>) [9]. Toutefois, l'état singulet peut être stabilisé en modifiant le substituant porté par le phosphore. Ainsi, la présence d'atomes possédant des doublets non liants conduit à des phosphinidènes dont les états singulet et triplet ont des énergies très proches. Dans le cas de substituants de type phosphoré ou soufré, l'état singulet est le plus stable (Tableau 1). Cette stabilisation résulte du recouvrement entre le doublet de l'hétéroatome et l'orbitale vacante p<sub>y</sub> du phosphinidène et dans une moindre mesure, du caractère attracteur du substituant [10].

Substituant R	Différence d'énergie S-T (kcal.mol <sup>-1</sup> )
H	28
CH <sub>3</sub>	26
OH	16.9
NH <sub>2</sub>	1.2
PH <sub>2</sub>	1.2
P(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-8.2
SCl	-16.3
SF	-20.2

**Tableau 1**

Le soufre est un des hétéroatomes susceptibles de favoriser l'état singulet. En effet, le phosphore et le soufre possèdent des orbitales p de taille similaire facilitant ainsi la conjugaison. Par ailleurs, l'utilisation de substituants encombrants contribue également à la stabilisation de l'état singulet. A ce titre et d'un point de vue pratique, les amino- et phosphinophosphinidènes (PNR<sub>2</sub> et PPR<sub>2</sub>) possédant deux groupements R encombrants apparaissent comme étant les meilleurs candidats pour la synthèse et l'observation de phosphinidènes singulets [10].

Toutefois, malgré le nombre important de travaux théoriques réalisés, la chimie des phosphinidènes reste peu développée principalement en raison de l'absence de méthode générale de synthèse.

## 2) Les phosphinidènes libres

Il n'existe à l'heure actuelle aucun phosphinidène libre stable et leur implication directe dans les réactions est souvent difficilement démontrable. En effet, la formation des composés résultant du piégeage du phosphinidène peut également être, la plupart du temps, expliquée par des mécanismes alternatifs. L'un des exemples représentatifs des difficultés rencontrées est la thermolyse du 7-phosphanorbordène pour laquelle la libération du phosphinidène PPh a été postulée (Schéma 2, voie a) [11]. La seconde étape de cette proposition de mécanisme correspond au piégeage du phosphinidène par un diène ou un hétérodiène conjugué pour donner le dihydrophosphole ou dihydrohétérophosphole correspondant. Cependant, Quin et al. ont montré que l'obtention de ces produits n'impliquait pas le passage par un phosphinidène [12]. Ces composés résultent en réalité d'une cycloaddition des diènes ou hétérodiènes directement sur le 7-phosphanorbordène suivie d'une réaction de type rétro Diels-Alder du composé intermédiaire (Schéma 2, voie b).

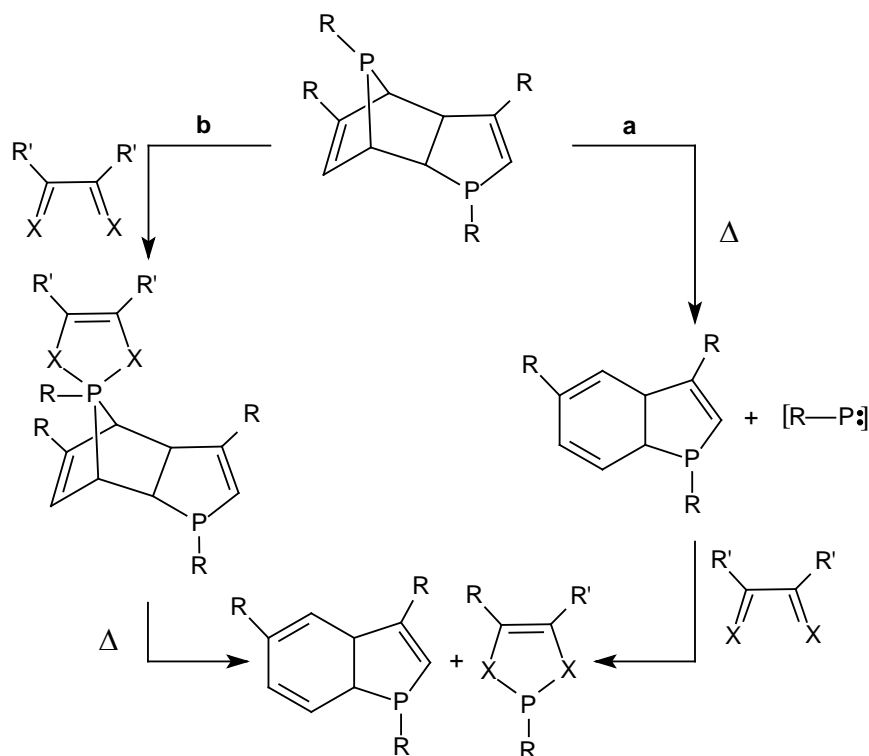
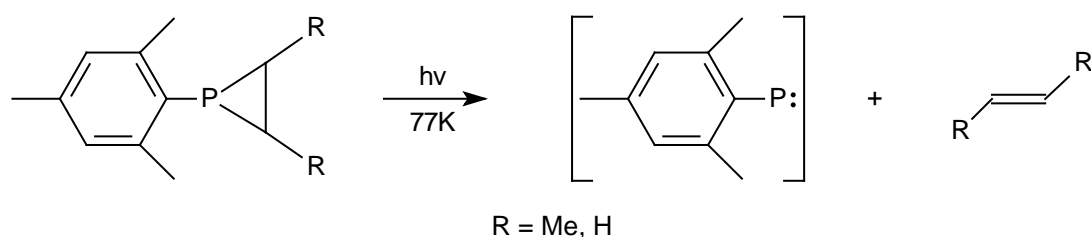


Schéma 2

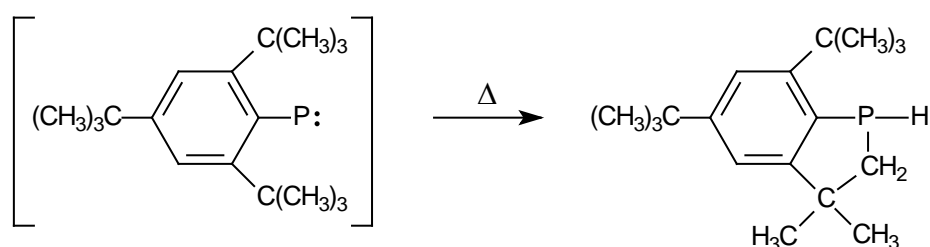
La preuve indubitable de l'implication des phosphinidènes libres n'a donc pu être apportée qu'en utilisant, parallèlement, des moyens spectroscopiques. Dans ce contexte, la première observation, en RPE, du mésitylphosphinidène (PMes) par l'équipe de Gaspar en 1994 [13] représente donc une date importante puisqu'à ce jour, seules les caractérisations spectroscopiques directes de deux phosphinidènes ont pu être réalisées : P(SiH<sub>3</sub>) (IR en matrice) [14] et PMes (RPE, IR, UV visible) [13 ; 15]. PMes a été obtenu par irradiation du 1-mésitylphosphirane à basse température (Equation 1).



**Equation 1**

L'approche utilisée, basée sur la rétroaddition d'arylphosphiranes ou d'arylphospholènes, a permis d'accéder à divers arylphosphinidènes. Cependant, elle n'a pu être généralisée à leurs analogues alkyles. Des stratégies alternatives ont été développées, mais elles n'ont pas apporté d'améliorations notables [16-18].

Dans le cas du tri-*tert*-butylphénylphosphinidène (PMes\*), on observe une cyclisation intramoléculaire due à l'insertion du phosphore dans une liaison C-H de l'un des méthyles du *tert*-butyle en *ortho* pour donner un phosphaindane (Equation 2) [18].



**Equation 2**

Ainsi, en raison des difficultés rencontrées pour accéder aux phosphinidènes, l'étude de leur réactivité est restée limitée à quelques exemples de piégeage (MeOH, PhNH<sub>2</sub>) [19].

### 3) Stabilisation des phosphinidènes

La stratégie de stabilisation par complexation s'est révélée être une voie d'accès aux complexes phosphinidènes plus facile à maîtriser. Le premier succès date de 1961 avec la synthèse de l'adduit phosphine–phosphinidène  $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{PCF}_3$  [4]. Ce composé a été obtenu par dépolymérisation de la cyclotétraphosphine  $(\text{PCF}_3)_4$  en présence de triméthylphosphine et a montré, pour la première fois, que la complexation pouvait être une stratégie envisageable pour la stabilisation de phosphinidènes.

Depuis, cette approche a fait l'objet d'une grande attention en raison des potentialités de tels composés dans les réactions de type phospha-Wittig ou celles du transfert de phosphinidène. Ainsi en 1989, la décomposition de  $t\text{-Bu}_2\text{BrP} \rightarrow \text{P-P}(t\text{-Bu}_2)$  à température ambiante en présence d'oléfine, a permis la synthèse de phosphiranes via la libération du phosphinidène [20] (Schéma 3).

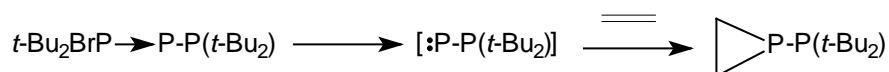


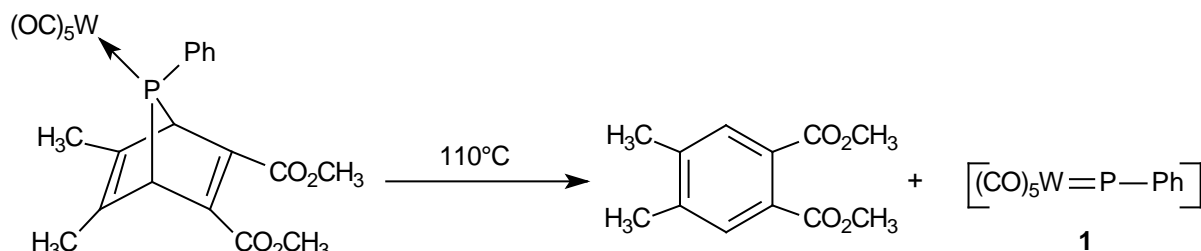
Schéma 3

Cependant, l'instabilité thermique inhérente aux composés du type  $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{P-P}(t\text{-Bu}_2)$  limite fortement les perspectives en synthèse. Le groupe de Protaziewicz a développé une famille de phosphinidènes stables grâce à l'utilisation de substituants extrêmement encombrants  $\text{Me}_3\text{P} \rightarrow \text{PR}$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$  ou  $\text{Mes}^*$ ) [21]. Cependant, les variations au sein de cette famille ne sont guère possibles puisque l'introduction du substituant  $2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_3$  (Trip) à la place de  $\text{Mes}^*$  ne permet pas une stabilisation suffisante et conduit à la formation de cyclooligomères  $(\text{PR})_n$ .

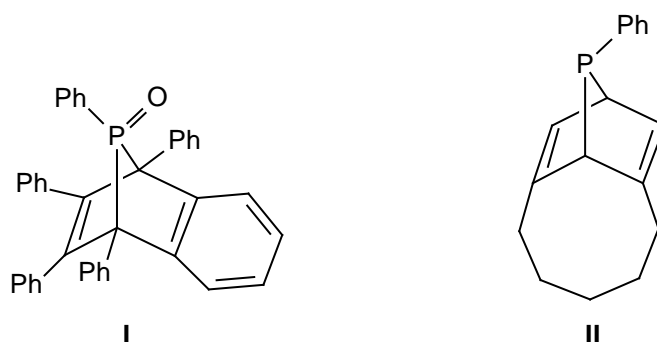
Il est également intéressant de signaler que, de manière analogue à l'expérience initiale de dépolymérisation de  $(\text{PCF}_3)_4$  par  $\text{PMe}_3$ , la nucléophilie des carbènes d'Arduengo conduit au même type de réaction pour diverses polycyclophosphines ou arsines  $(\text{PPh})_5$ ,  $(\text{PCF}_3)_4$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ,  $(\text{AsPh})_6$  [22].

La seconde approche est basée sur l'utilisation de fragments de métaux de transition et a été développée avec succès dès le début des années 70 avec la synthèse de complexes polynucléaires comportant un ligand phosphinidène pontant. Toutefois, d'un point de vue

synthétique, ces composés présentent un intérêt limité en raison de leur manque de réactivité [23]. Ce n'est ensuite qu'en 1982 qu'a eu lieu l'étape suivante avec l'utilisation, par l'équipe de Mathey, d'un métal de transition pour stabiliser de manière transitoire un phosphinidène terminal. Ce complexe  $W(CO)_5(=PPh)$  (**1**) a été obtenu par thermolyse à  $110^\circ C$  d'un phosphanorbidiène complexé à un fragment de tungstène [24] (Equation 3).



La force motrice de la réaction permettant de générer le complexe phosphinidène transitoire est la formation du cycle benzénique. En effet, l'obtention de ce phtalate a également été utilisée comme argument pour confirmer la libération du complexe phosphinidène. Il est intéressant de souligner que le 7-phosphanorbidiène libre présente une très grande instabilité et n'existe que sous forme complexée. Toutes les tentatives pour isoler ce produit ont échoué. Diverses approches pour réduire l'énergie de stabilisation aromatique (addition d'un cycle supplémentaire **I** ou introduction d'une chaîne pour perturber la planéité **II**) ont cependant permis de caractériser des analogues du 7-phosphanorbidiène [25] (Schéma 4).



**Schéma 4**

En 1984, Mathey et al. ont montré que la présence de  $CuCl$  catalysait la synthèse du composé **1** [26]. Son utilisation lors de la thermolyse permet d'abaisser sensiblement la

température de 110°C à 55°C. Le rôle de CuCl a été récemment éclairci par le groupe de Lammertsma [27]. L'étape importante impliquant CuCl (stabilisé par le solvant) est son addition sur le 7-phosphanorbidiène qui permet d'obtenir un complexe mixte Cu/W après libération du benzène. Puis le complexe phosphinidène obtenu après régénération du catalyseur réagit très rapidement avec par exemple une oléfine (Schéma 5).

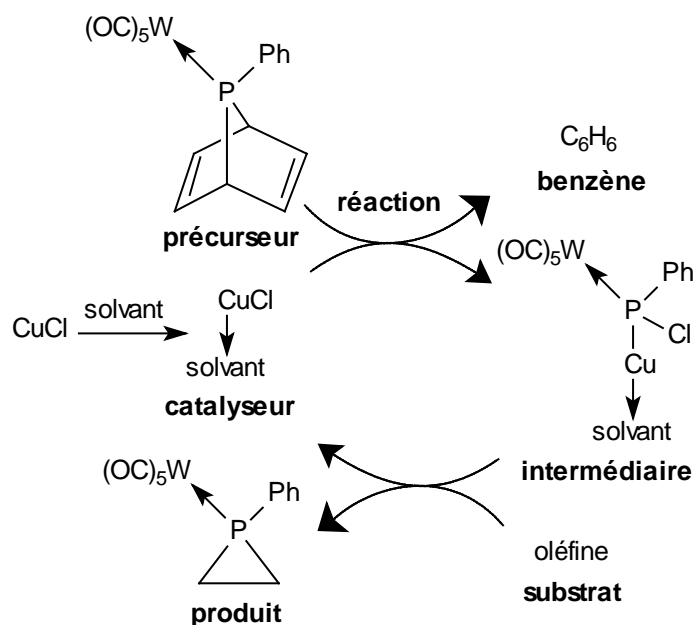


Schéma 5

En 1984, Gladysz et al. ont décrit pour la première fois la synthèse d'un complexe phosphinidène stable. Cependant, ce dernier n'a pu être observé que pour des températures inférieures à -70°C [28] (Schéma 6).

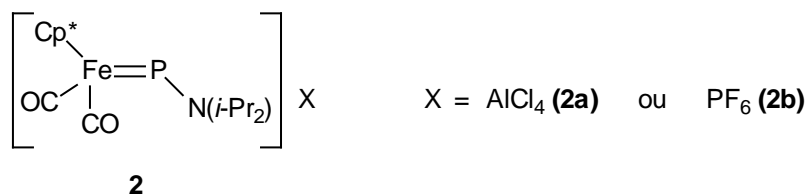


Schéma 6

Toutefois, la détermination de la structure cristalline ne fut réalisée que 19 ans plus tard par le groupe de Carty montrant qu'en réalité, ce complexe est stable à température



ambiante et que la décomposition initialement observée résultait de la présence résiduelle d'eau [29].

C'est ensuite en 1987 que les deux premiers complexes à ligand phosphinidène terminal ( $\text{MoCp}_2(=\text{PMes}^*)$ ) (**3**) [30] et  $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{P}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3])$  (**4**) [31]), ont été isolés et parfaitement caractérisés y compris par diffraction des rayons X. Ces premiers résultats ont ouvert un nouveau domaine dans la chimie des espèces phosphorées à basse coordinence en montrant que de manière similaire aux carbènes, leur stabilisation et donc un meilleur contrôle de leur réactivité pouvaient être envisagés. Depuis, des progrès considérables ont été réalisés et ont fait l'objet de revues [16 ; 32-36]. Dans ce chapitre bibliographique, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus ces 18 dernières années. Nous développerons en particulier les différentes voies d'accès aux complexes phosphinidènes, l'évolution dans la description du mode de liaison métal-phosphinidène, les caractéristiques spectroscopiques et structurales ainsi que l'étude de la réactivité de ces composés.

## II : Synthèse de complexes phosphinidènes

Depuis la synthèse en 1987 des deux premiers complexes phosphinidènes terminaux (**3** et **4**) stables à température ambiante, la chimie des phosphinidènes suscite un intérêt sans cesse croissant. Ainsi, récemment, on a assisté à une véritable explosion des résultats dans ce domaine puisqu'au début de nos travaux, moins d'une dizaine de complexes phosphinidènes de métaux des groupes 4, 5, 6 et 8 avait été décrite dans la littérature. Aujourd'hui, on compte plus de trente composés stables et parfaitement caractérisés avec des exemples dans tous les groupes.

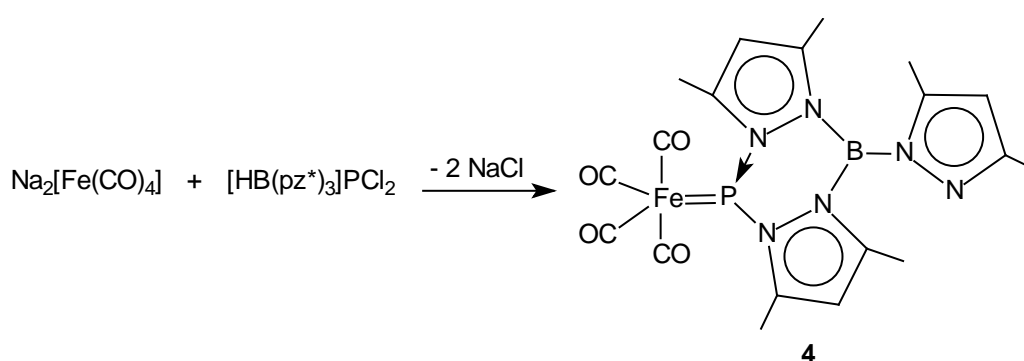
Les voies d'accès à ces complexes sont nombreuses et variées et dépendent à la fois de la nature du fragment métallique et de la phosphine servant de précurseur au ligand phosphinidène. Cependant, deux méthodes sont prépondérantes : les réactions de transmétallation et de déshydrohalogénéation.

## 1) Réactions de transmétallation

Cette voie, très utilisée en synthèse organométallique, s'est révélée une méthode générale de préparation de complexes phosphinidènes utilisant aussi bien les composés lithiés que sodés.

### 1. a/ « double » transmétallation

Historiquement, cette stratégie a été la première voie d'accès exploitée pour la synthèse de ce type de composé. En effet, la synthèse de  $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{P}[\text{HB}(\text{pz})_3])$  (**4**) fait intervenir le complexe dimétallé  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  qui réagit avec un équivalent de  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]\text{PCl}_2$  ( $\text{HB}(\text{pz}^*)_3 = \text{tris}(\text{pyrazolyl})\text{borate}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  pour donner, avec un bon rendement (70%), le complexe phosphinidène  $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{P}[\text{HB}(\text{pz})_3])$  (**4**) après élimination de deux molécules de  $\text{NaCl}$  [31] (Equation 4).



**Equation 4**

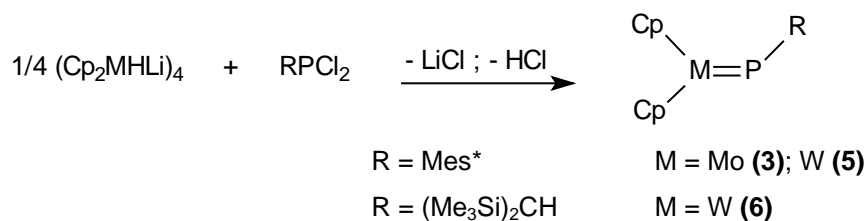
Parmi les diverses approches, la « double » transmétallation est conceptuellement la plus simple mais sa mise en œuvre est plus délicate en raison de la sensibilité des réactifs. Ainsi, des variantes impliquant dans un premier temps une transmétallation suivie d'une autre réaction se sont révélées plus faciles à utiliser et ont donc été plus largement développées.

### 1. b/ transmétallation et élimination

Cette méthode permet de générer une liaison métal-phosphore par élimination d'une molécule de  $\text{HCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{CH}_4$  ou de phosphine et constitue une stratégie efficace pour la

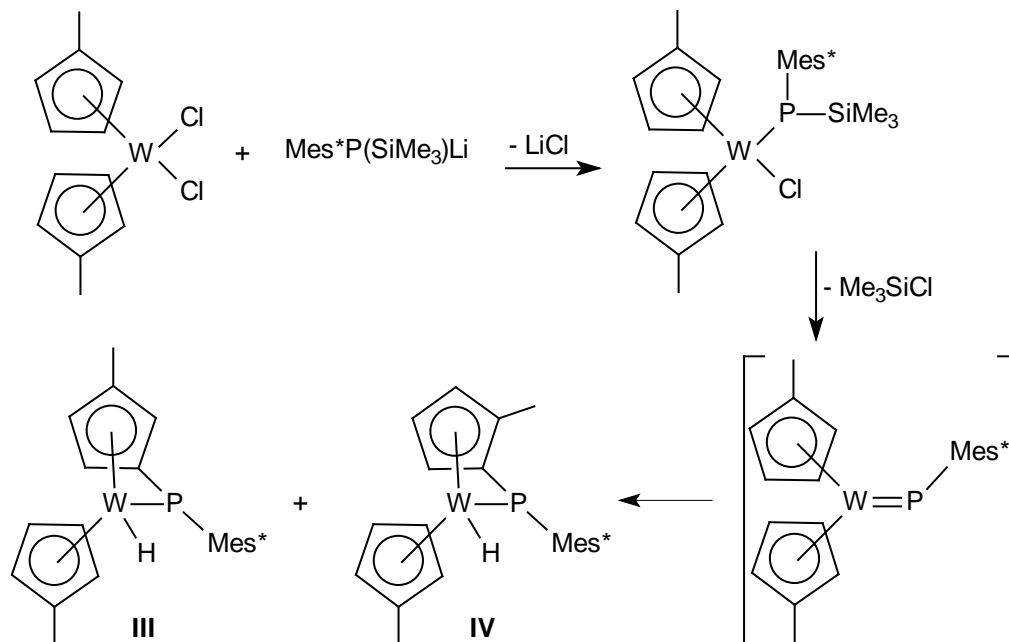
synthèse de complexes phosphinidènes des métaux de transition des groupes 4 (Zr), 5 (Ta), 6 (Mo et W) et 9 (Ir) avec des rendements souvent supérieurs à 40%.

Ainsi, l'action d'un complexe monolithié  $(MCp_2HLi)_4$  ( $M = Mo$  et  $W$ ) sur une dichlorophosphine  $RPCl_2$  ( $R = Mes^*$ ;  $(Me_3Si)_2CH$ ), à température ambiante, permet d'obtenir les complexes attendus après élimination de  $LiCl$  et de  $HCl$  [30] (Equation 5).



**Equation 5**

Ces réactions de transmétallation peuvent également s'effectuer à partir des organolithiens phosphorés et des complexes dihalogénés de métaux de transition. C'est, dans ce cas précis, que Cowley et al. ont étudié plus en détail le mécanisme de la réaction suivante [37] (Schéma 7).

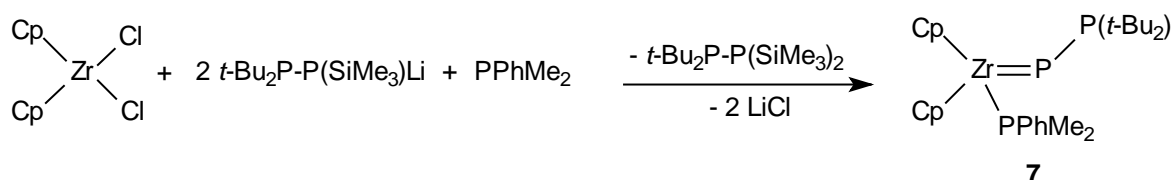


**Schéma 7**

L'action du complexe  $WCl_2(\eta^5-C_5H_4Me)_2$  avec le lithien  $Mes^*P(SiMe_3)Li$  à température ambiante conduit dans un premier temps à un complexe monochloré par réaction

de transmétallation. L'élimination de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  permet ensuite d'obtenir le complexe phosphinidène attendu. Mais ce dernier, peu stable, évolue vers la formation des deux isomères **III** et **IV** dans des proportions respectives de 10% et 90% par réaction du centre phosphinidène avec une liaison C-H du cyclopentadiényle.

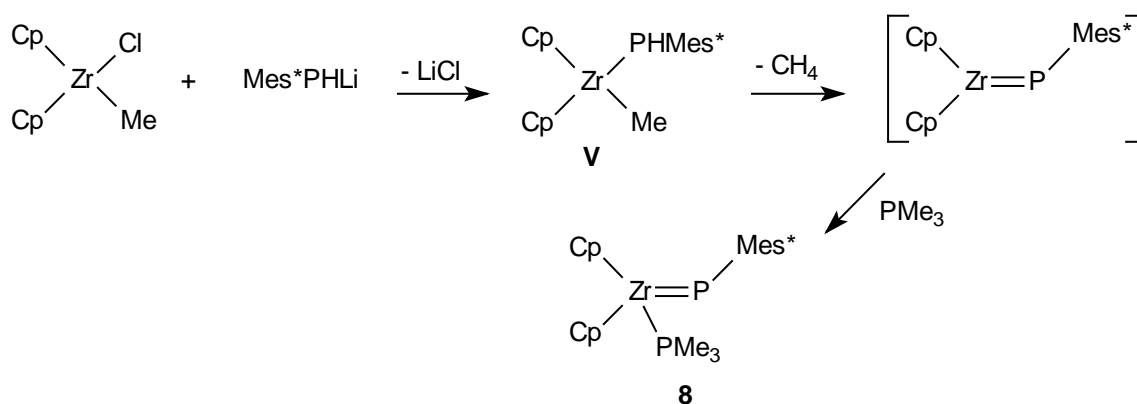
De la même façon, le complexe  $\text{ZrCp}_2(\text{PPhMe}_2)(=\text{P-P}(t\text{-Bu}_2))$  (**7**) est obtenu par réaction d'une silylphosphine lithiée sur  $\text{ZrCl}_2\text{Cp}_2$  selon la réaction suivante [38] (Equation 6).



Equation 6

Ce composé, obtenu avec un rendement moyen (45%), est stable en solution dans le DME en présence d'un excès de  $\text{PPhMe}_2$ . Toutefois, il est intéressant de souligner que dans un cas très similaire ( $\text{ZrClCp}_2\{\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Mes}^*\}$ ),  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  n'a pas pu être éliminé même sous activation thermique ou photochimique [39].

Ce même type de méthode a été également utilisé par Stephan et al. pour la synthèse du complexe phosphinidène zirconié  $\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**8**) [40]. En effet, la réaction, à température ambiante, du complexe à 16 électrons  $\text{ZrClCp}_2\text{Me}$  avec le lithien  $\text{Mes}^*\text{PHLi}$  conduit au composé **V**. L'élimination spontanée de méthane permet de générer le complexe phosphinidène transitoire à 16 électrons qui est ensuite stabilisé par complexation par la triméthylphosphine (Equation 7).



Equation 7

Ce même complexe a également été obtenu en utilisant une voie légèrement différente. Elle met en jeu le complexe  $ZrCl_2Cp_2^*$  et deux équivalents de  $Mes^*PHLi$ , conduisant ainsi au complexe phosphinidène **8** et à l'élimination de  $Mes^*PH_2$  [41].

Le mécanisme de la réaction a pu être mis en évidence par Stephan et al. lorsque cette synthèse est réalisée à partir de  $ZrCl_2Cp_2^*$  et  $MesPHLi$ . En effet, cette légère variation dans le choix des ligands et du substituant a permis l'observation et la caractérisation par diffraction des rayons X du complexe de zirconium(IV)  $ZrCp_2^*(PHMes)_2$ . Ce dernier présente une stabilité limitée en solution et évolue pour donner après deux jours, un mélange de deux produits vraisemblablement via le passage par un complexe phosphinidène [42] (Schéma 8).

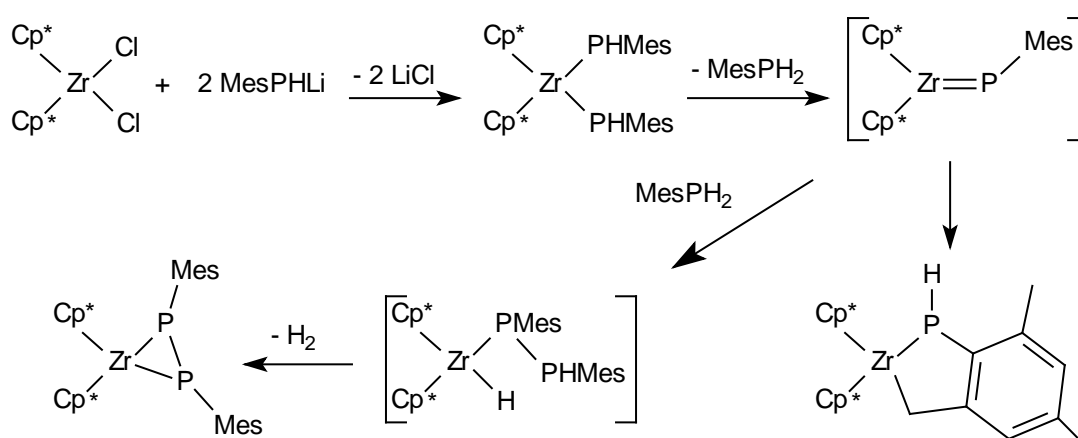
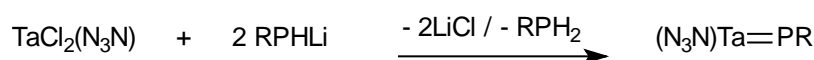


Schéma 8

De la même façon, le complexe phosphinidène de tantale  $Ta(N_3N)(=PR)$  (avec  $N_3N = (Me_3SiNCH_2CH_2)_3N$  et  $R = Cy, Ph, t-Bu$ ) [43] a été préparé selon la réaction suivante (Equation 8).

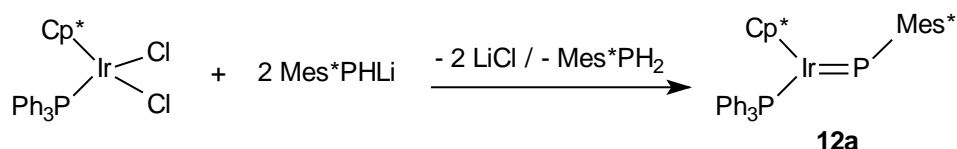


$R = Cy$  (**9**) ;  $Ph$  (**10**) ;  $t-Bu$  (**11**)

Equation 8

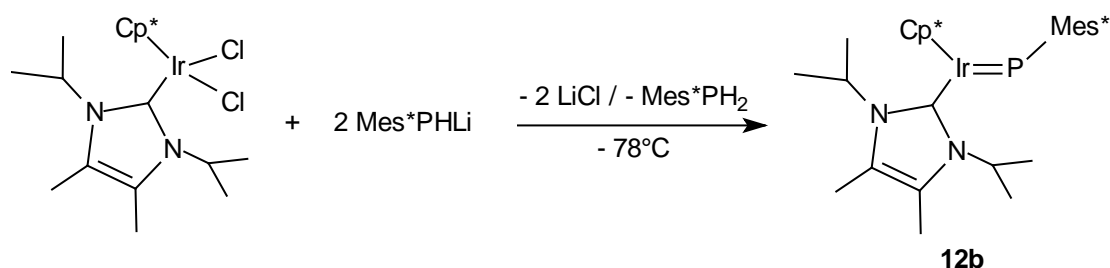
Concernant ce composé et contrairement à ce qui a été observé dans le cas précédent, aucun mécanisme n'a pu être mis en évidence.

Cette même stratégie de synthèse a également été développée pour accéder à des complexes phosphinidènes des métaux de transitions tardifs (Ir). Ainsi, la synthèse du complexe phosphinidène  $\text{IrCp}^*(\text{PPh}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**12a**) a été réalisée à température ambiante grâce à l'action de deux équivalents de  $\text{Mes}^*\text{PHLi}$  sur le complexe  $\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{PPh}_3)$  en présence de  $\text{PPh}_3$  [44] (Equation 9).



Equation 9

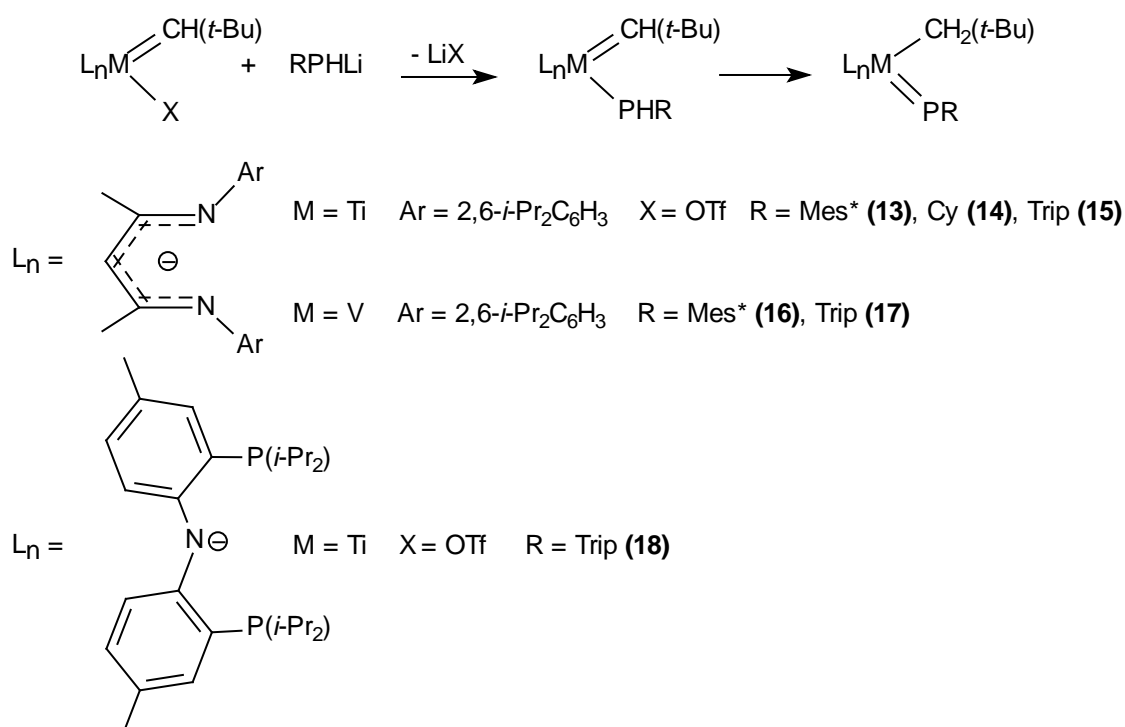
Lammertsma et al. ont également utilisé cette méthode pour synthétiser le premier exemple de complexe contenant à la fois un phosphinidène et un carbène [45] montrant ainsi qu'elle est exploitable aussi bien pour des métaux de transitions tardifs que précoces mais également en présence d'une grande variété de ligands (Equation 10).



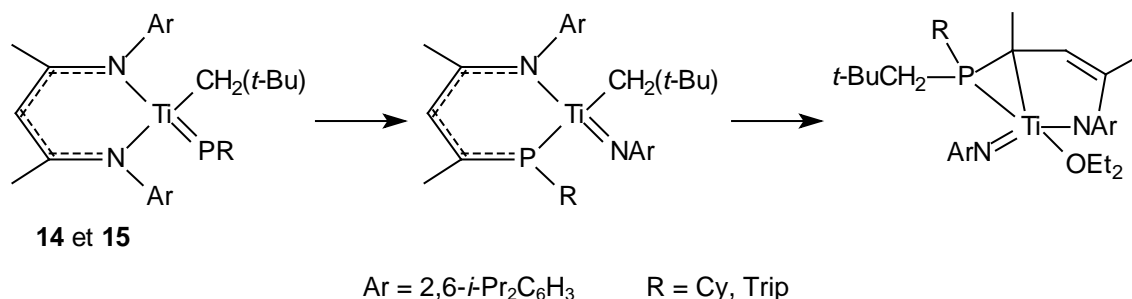
Equation 10

### 1. c/ transmétallation et migration en $\alpha$ d'un hydrogène

Cette stratégie a été récemment développée avec succès par le groupe de Mindiola pour la synthèse de complexes phosphinidènes de titane et de vanadium. Comme dans la plupart des méthodes précédentes, elle fait intervenir un lithien organophosphoré  $\text{RPHLi}$  ( $\text{R} = \text{Mes}^*$ ,  $\text{Cy}$  ou  $\text{Trip}$ ) pour générer un complexe phosphure. Puis, la migration de l'hydrogène porté par le phosphore sur un ligand alkylidène permet de générer le complexe phosphinidène avec de bons rendements compris entre 68% et 79% [46-48] (Equation 11).


**Equation 11**

La force motrice de cette réaction de migration réside dans le caractère fortement nucléophile du ligand carbénique. Ainsi le complexe intermédiaire carbénique phosphoré n'a pu être observé qu'à basse température (-35°C) dans le cas du titane avec le ligand β-diiminate [46]. Il est intéressant de souligner que le ligand porté par le métal a une influence très importante sur la stabilité des composés obtenus. En présence du ligand β-diiminate, les complexes phosphinidènes sont les produits cinétiques de la réaction. Ils évoluent ensuite vers un nouveau composé résultant d'une réaction de type phospha-Staudinger intramoléculaire [49] (Equation 12).

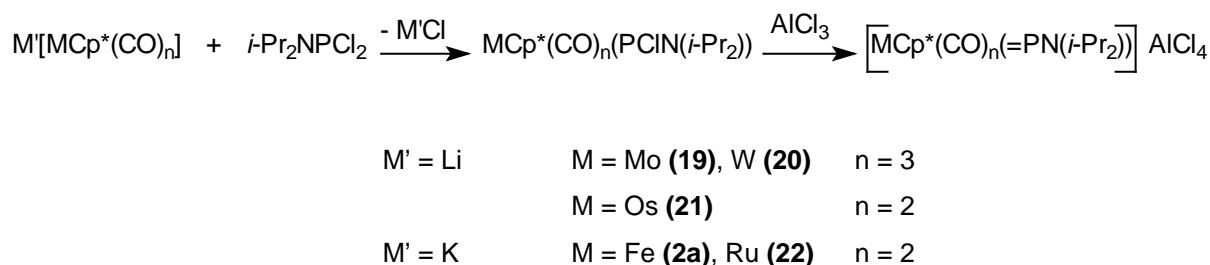

**Equation 12**

La présence d'un fort encombrement stérique sur le phosphore est nécessaire pour stabiliser l'intermédiaire phosphinidène. Cela explique que ce dernier n'ait pu être observé dans le cas où R = Mes. Par contre, le ligand de type pince PNP assure au complexe phosphinidène correspondant une grande stabilité.

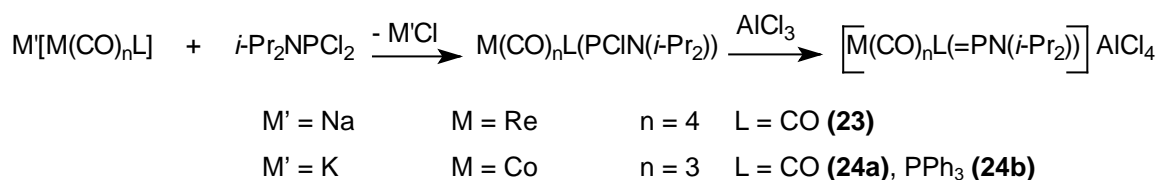
### 1. d/ transmétallation et abstraction d'un substituant

Cette méthode impliquant la transmétallation s'est également révélée très générale avec la synthèse de complexes phosphinidènes de métaux de transition des groupes 6 à 10 (Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Ni).

Dans le cas des composés des groupes 6 à 9, elle a été développée pour des complexes carbonyle et se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, la réaction d'un complexe carbonylé lithié (Mo, W, Os), sodé (Re) ou de potassium (Fe, Ru, Co) avec la dichlorophosphine *i*-Pr<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub> conduit au complexe phosphore correspondant. La deuxième étape, qui permet d'obtenir le complexe phosphinidène attendu avec de bons rendements (supérieurs à 52%), consiste ensuite en l'abstraction du chlore par le chlorure d'aluminium [29; 50-53] (Equations 13 et 14).



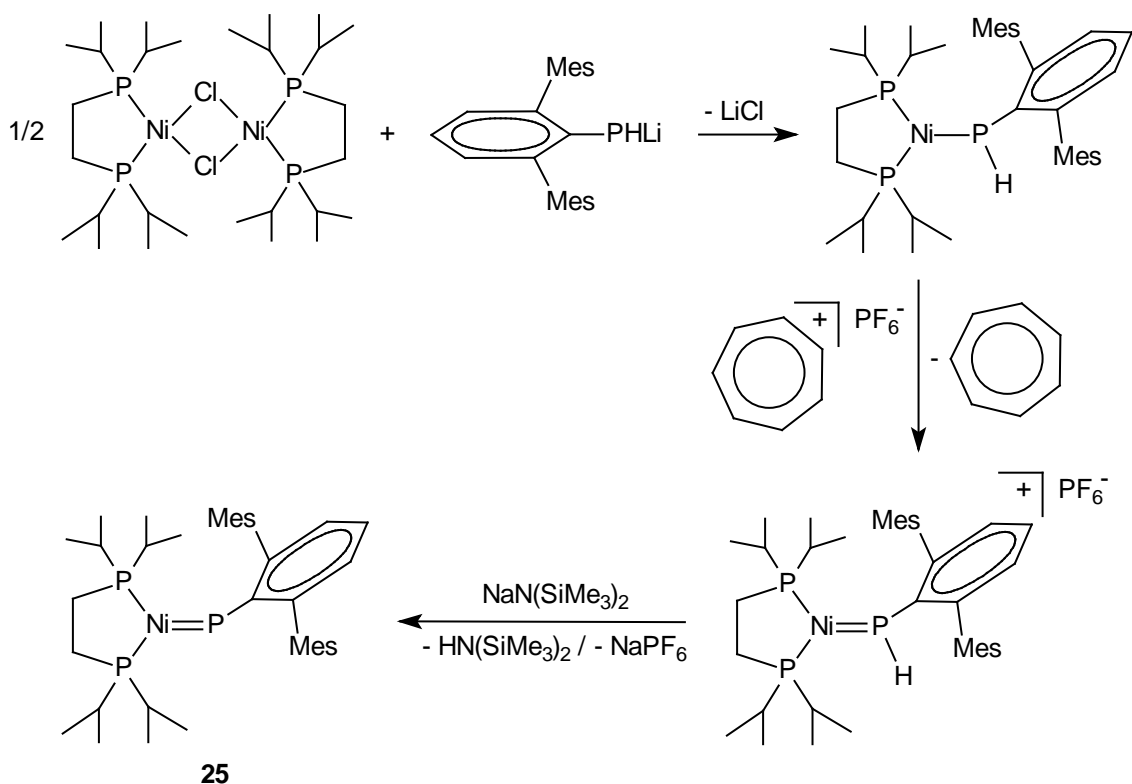
#### Equation 13



#### Equation 14



Cette méthode a également été utilisée pour la synthèse de complexes phosphinidènes de nickel. Mais, dans ce cas, le produit issu de la transmétallation est préalablement oxydé à basse température ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) par l'hexafluorophosphate de tropylium pour donner un complexe cationique. L'abstraction d'un proton se fait ensuite dans des conditions identiques ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) grâce à l'action d'une base forte  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  et conduit au complexe phosphinidène **25** après l'élimination de  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  et de  $\text{NaPF}_6$  [54] (Equation 15).



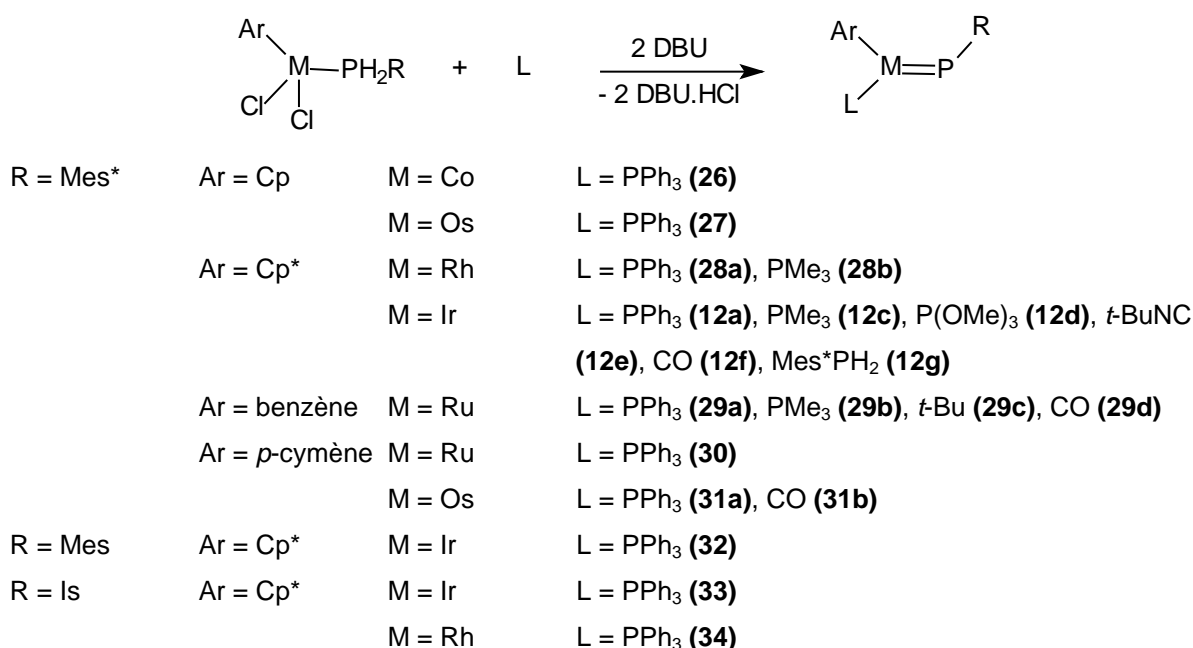
Equation 15

## 2) Réactions de déshydrohalogénéation

Cette méthode a été décrite pour la première fois en 2002 par Lammerstma et al. et a été utilisée pour la synthèse de complexes des groupes 8 (Ru, Os) et 9 (Co, Rh, Ir). Elle fait intervenir un complexe dans lequel la phosphine primaire est complexée au métal et une base forte telle que le 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undec-7-ène (DBU :  $\text{pK}_{\text{b}}(\text{THF}) = 16.8$ ) ou le *tert*-butyliminotripyrrolidinophosphine (BTTP :  $\text{pK}_{\text{b}}(\text{THF}) = 20.2$ ) [44; 45; 55-57].

Ainsi, la réaction des complexes du type  $\text{MCl}_2\text{Ar}(\text{PH}_2\text{R})$  avec deux équivalents de DBU en présence d'un ligand (L) donneur à deux électrons conduit, après abstraction de deux

molécules de HCl, aux complexes phosphinidènes correspondants avec généralement des rendements supérieurs à 50% (Equation 16).

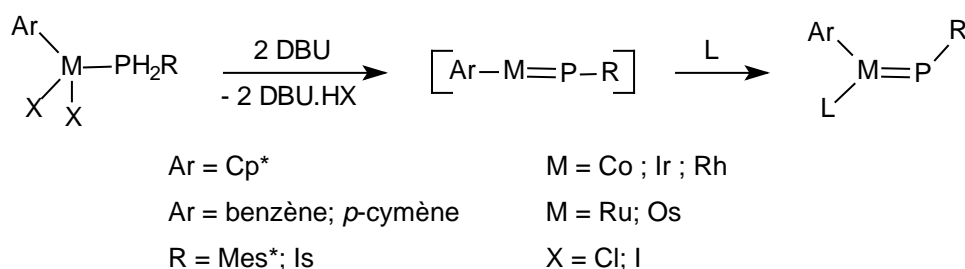


### Equation 16

Concernant la nature du ligand L, un choix relativement large aussi bien en terme de propriétés électroniques que de propriétés stériques est possible puisque des phosphines volumineuses et basiques (Mes\*PH<sub>2</sub>) aussi bien que le monoxyde de carbone faiblement encombrant et très  $\pi$ -accepteur conviennent pour stabiliser ce type de complexe.

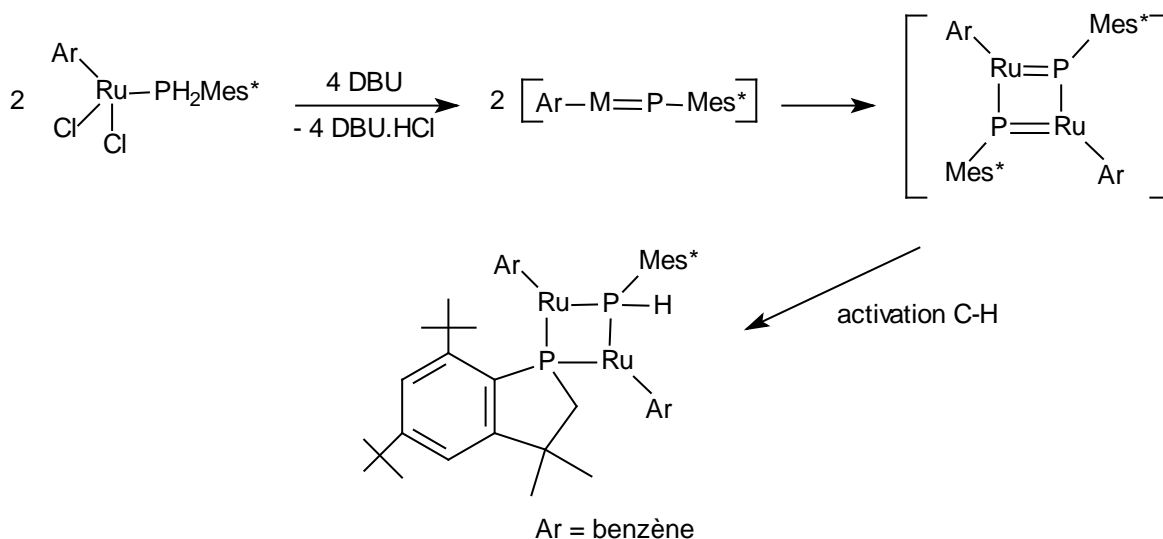
Les conditions expérimentales varient en fonction du métal et de l'halogène utilisés. Ainsi, la réaction avec des complexes dichlorés de l'iridium et du rhodium MCl<sub>2</sub>Cp\*(PH<sub>2</sub>R) (R = Mes\*, Mes, Is) se font à température ambiante tandis que la synthèse du complexe de cobalt CoCp(PPh<sub>3</sub>)(=PR) est réalisée à 0°C [44 ; 56]. De plus, dans ce dernier cas, ces conditions opératoires permettent de minimiser la réaction parasite d'échange de phosphines qui conduit à un mélange de CoI<sub>2</sub>Cp(PPh<sub>3</sub>) et de Mes\*PH<sub>2</sub>.

Le mécanisme proposé par Lammertsma fait intervenir dans un premier temps une double déshydrohalogénéation pour générer un complexe phosphinidène transitoire à 16 électrons qui est ensuite stabilisé par le ligand L [44; 56; 57] (Equation 17).



### Equation 17

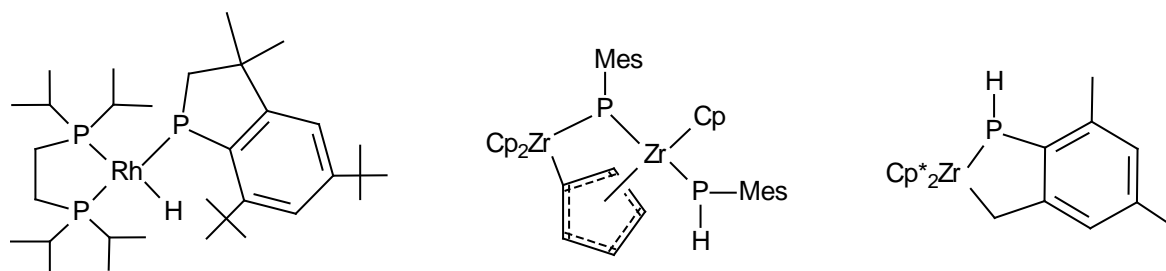
La présence du ligand L est indispensable pour la stabilisation d'un complexe phosphinidène mononucléaire. En son absence, la réaction de  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benzène})(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$  avec deux équivalents de DBU conduit à un complexe dinucléaire [57] (Equation 18).



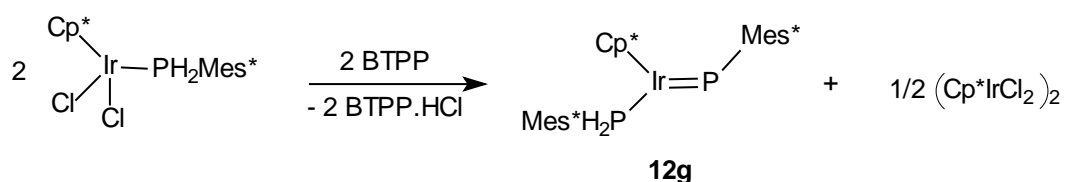
### Equation 18

Ce dernier résulte vraisemblablement de la dimérisation "tête-queue" du complexe phosphinidène à 16 électrons suivie d'une réaction d'insertion intramoléculaire du centre phosphoré dans une liaison C-H de l'un des groupements *tert*-butyles du Mes\* [57].

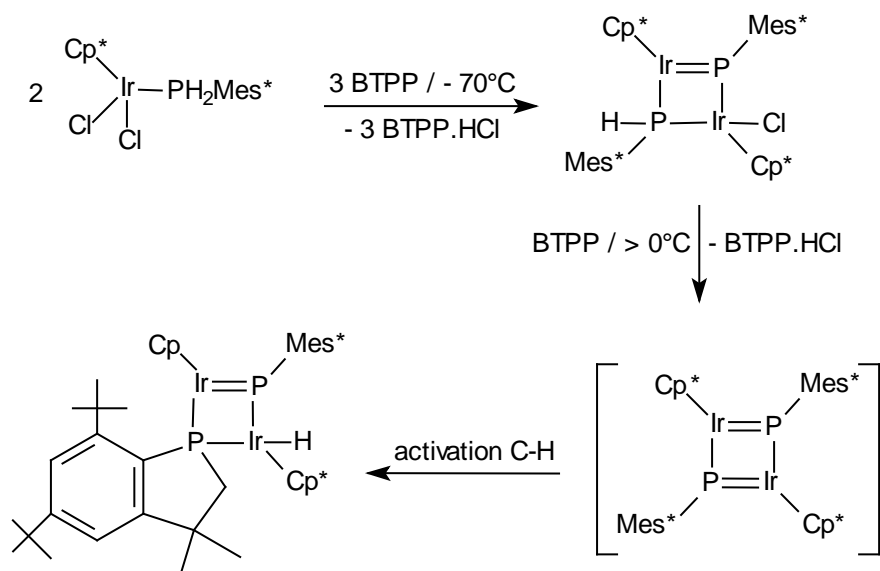
Ce type d'activation C-H consécutive à la formation de complexes phosphinidènes non stabilisés a également déjà été observé lors des tentatives de préparation de composés analogues de zirconium ou de rhodium [58 ; 59] et conduit aux complexes suivants (Schéma 9).


**Schéma 9**

La réaction de déshydrohalogénéation a également été étudiée plus en détail dans le cas des complexes d'iridium en utilisant une base plus forte (BTTP) [55]. Ainsi, la réaction avec deux équivalents de  $\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$  à température ambiante conduit à un mélange de deux complexes (Equation 19).

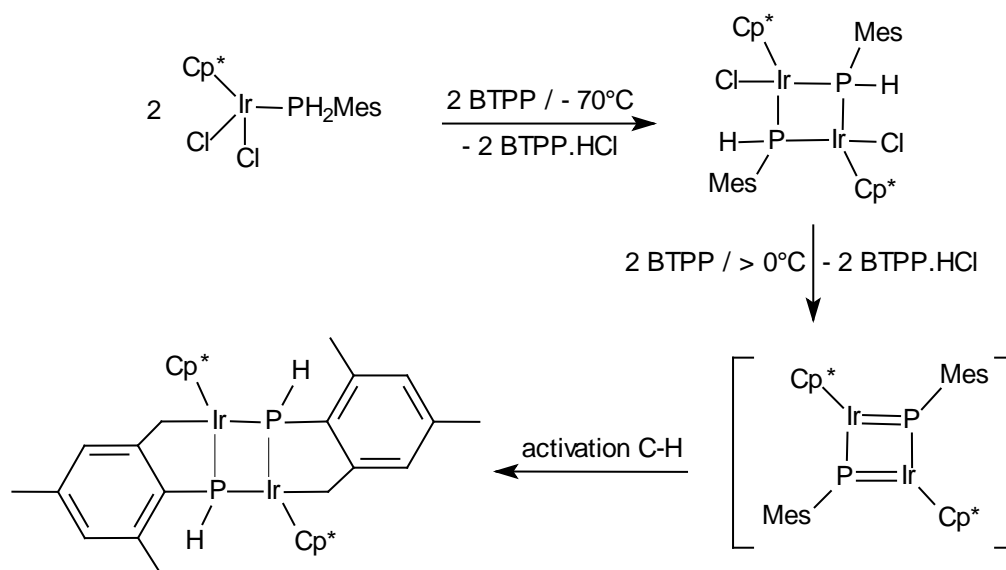

**Equation 19**

Dans cette synthèse, les conditions expérimentales sont primordiales car lorsque la réaction est réalisée à basse température ( $-70^\circ\text{C}$ ) en présence de trois équivalents de BTTP, un nouveau complexe dinucléaire est obtenu (Equation 20).


**Equation 20**

Ce résultat suggère la formation du complexe phosphinidène à 16 électrons qui est ensuite piégé par le fragment  $\text{IrClCp}^*(\text{PHMes}^*)$ . L'addition d'un équivalent supplémentaire de base conduit, lors du retour à température ambiante, au complexe dinucléaire [57].

Il est intéressant de souligner que la même réaction en utilisant un substituant moins encombrant sur le phosphore (Mes à la place de Mes<sup>\*</sup>) conduit à une double activation C-H selon la réaction suivante (Equation 21) :

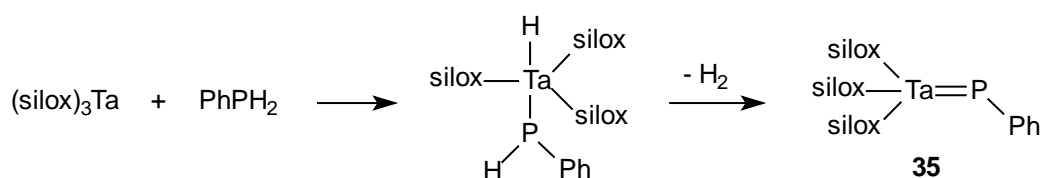


Equation 21

### 3) Réactions de déshydrogénation

La déshydrogénation est une méthode qui a été décrite pour la synthèse, à température ambiante, du complexe phosphinidène de tantale  $\text{Ta}(\text{silox})_3(=\text{PPh})$  (**35**) ( $\text{silox} = (t\text{-Bu})_3\text{SiO}$ ) en deux étapes [60].

Dans un premier temps, l'addition oxydante de la phosphine primaire  $\text{PhPH}_2$  sur le complexe  $(\text{silox})_3\text{Ta}$  permet d'accéder au complexe hydrure  $\text{TaH}(\text{silox})_3(\text{PPh})$ . Puis, une élimination rapide du dihydrogène dans le benzène conduit au complexe phosphinidène correspondant (Equation 22).


**Equation 22**

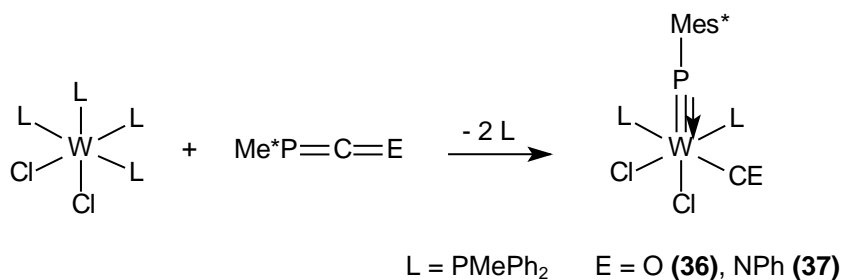
Cette méthode possède l'avantage d'être "propre" puisque le seul sous-produit de la réaction est le dihydrogène qui se dégage lors de la synthèse.

#### 4) Activation d'une double liaison P = C

Cette méthode élégante a été développée par Cowley et al. au début des années 90. Elle s'inspire de travaux antérieurs de Mayer et al. sur l'activation d'hétérocumulènes par des complexes de tungstène [61 ; 62].

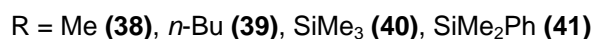
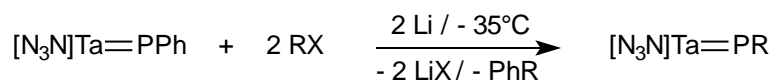
La réaction du phosphacétène  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{O}$  avec le complexe insaturé dichloré de tungstène  $\text{WCl}_2(\text{PMePh}_2)_4$  conduit au complexe  $\text{WCl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2(=\text{PMes}^*)$ , avec un rendement de 55%, après la libération d'un unique sous-produit  $\text{PMePh}_2$ . De plus, ce composé possède une bonne stabilité thermique (décomposition à  $178^\circ\text{C}$ ) et n'est que modérément sensible puisqu'il ne se décompose qu'après quelques heures à l'air [63].

Une variante de cette synthèse basée sur le même principe met en jeu  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{NPh}$  et conduit au complexe analogue  $\text{WCl}_2(\text{CNPh})(\text{PMePh}_2)_2(=\text{PMes}^*)$  [63]. Cependant, ce dernier présente une stabilité limitée et se décompose en quelques heures à  $25^\circ\text{C}$  (Equation 23).


**Equation 23**

### 5) Modification du substituant porté par le phosphinidène

Cette méthode s'appuie sur la réactivité du substituant porté par le phosphinidène du complexe  $\text{Ta}[\text{N}_3\text{N}](=\text{PPh})$  (avec  $\text{N}_3\text{N} = (\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ) (Equation 8). L'action de lithium sur ce dernier conduit à la formation du complexe lithié  $\text{Ta}[\text{N}_3\text{N}](=\text{PLi})$ . Ce composé offre l'opportunité d'introduire une variété de substituants par réaction avec un halogénure d'alkyle ou silicié [64] (Equation 24).



#### Equation 24

Il est particulièrement intéressant de souligner que ces complexes font partie des rares exemples pour lesquels les substituants portés par le phosphinidène sont peu encombrés. L'origine de cette spécificité réside vraisemblablement dans la protection stérique du ligand  $\text{N}_3\text{N}$ .

### III : Mode de liaison métal-phosphinidène, électrophilie et nucléophilie

Fortement inspiré par l'analogie formelle entre phosphinidène et carbène, le premier formalisme utilisé pour décrire le mode de liaison métal-phosphinidène s'appuie sur le même type de description que les complexes carbéniques. Il est le plus souvent fait en terme de complexes électrophiles (complexes de type Fischer) ou nucléophiles (complexes de type Schrock) dont la différence de réactivité a été rationalisée à partir de la multiplicité (singulet ou triplet) des fragments organométalliques et phosphorés correspondants [65] (Schéma 10).

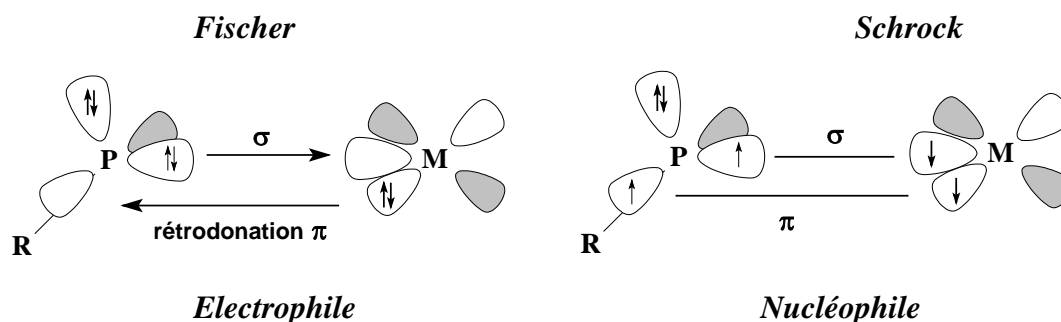


Schéma 10

Concernant les complexes phosphinidènes, dès l'obtention des premiers exemples comme  $W(CO)_5(=PPh)$  (**1**) et  $ZrCp_2(PMe_3)(=PMe_s^*)$  (**8**), l'étude de leur réactivité a montré des différences notables de manière analogue à ce qui fut observé plus tôt dans le cas des complexes carbéniques électrophiles et nucléophiles.

Ainsi, les composés transitoires du type  $M(CO)_n(=PR)$  ( $n = 5, M = Cr, Mo, W ; n = 4, M = Fe, R = NR'_2$ ) présentent une haute réactivité vis à vis des alcènes et des alcynes suggérant un phosphinidène électrophile dans un état singulet [66] (Schéma 11).

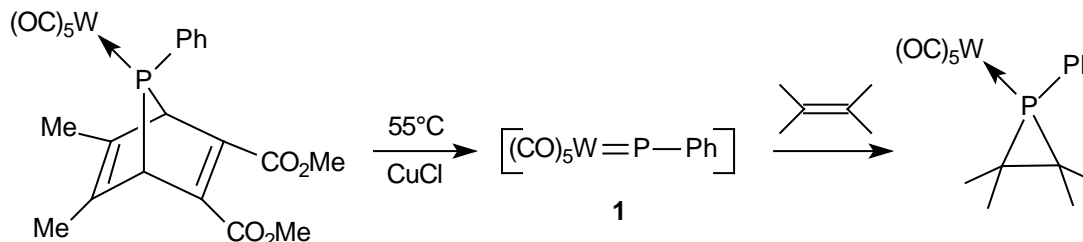


Schéma 11

L'analogie avec les complexes de Fischer semble évidente [19] malgré des différences de stabilité notables et une durée de vie très brève des complexes phosphinidènes électrophiles.

Par contre, les métallocènes des groupes 4 et 6  $MCp_2(=PMe_s^*)$  se caractérisent par une réactivité totalement différente avec, par exemple des réactions de type phospha-Wittig avec les composés carbonylés [40] (Schéma 12). Ce comportement est tout à fait comparable à celui des complexes carbéniques de type Schrock.



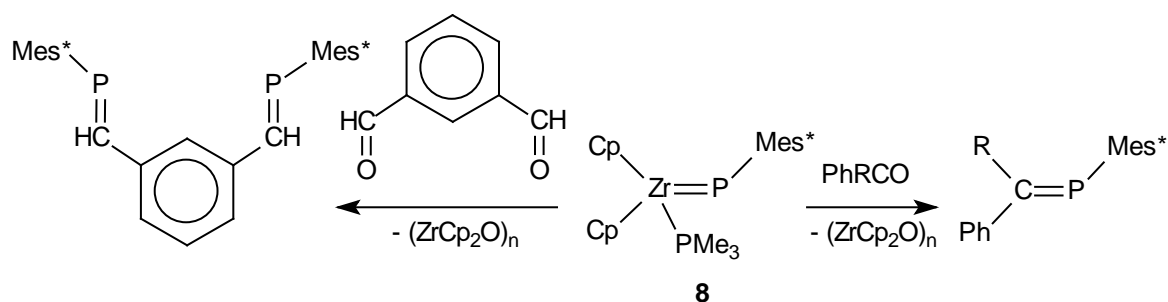


Schéma 12

Cette analogie apparente peut en partie expliquer qu'une étude détaillée du mode de liaison métal-phosphinidène et de la structure électronique des complexes phosphinidènes ait initialement suscité relativement peu d'intérêt. Ainsi, jusqu'en 1998, ces composés ont fait l'objet d'un nombre limité d'études théoriques [67-70] qui se sont focalisées sur l'étude des composés du type  $M(CO)_n(=PR)$  dont l'instabilité empêchait toute caractérisation structurale. Les principaux résultats de ces calculs (de type Hartree-Fock ou/et théorie de Hückel étendue) concluent à un état singulet du phosphinidène dans les complexes correspondants. Toutefois, ces résultats ont été longtemps considérés avec beaucoup de prudence car les groupes de Pfister-Guillouzo et de Cowley prédisaient des multiplicités différentes de l'état fondamental du fragment métallique  $Cr(CO)_5$  alors que les méthodes de calcul étaient identiques (de type Hartree-Fock) [69 ; 70]. Par la suite, des études mécanistiques sont venues confirmer la nature singulet du phosphinidène dans  $M(CO)_n(=PR)$  [67].

L'avènement de la DFT, présentée comme la méthode de choix pour étudier ces familles de complexes, et la généralisation de son utilisation ont conduit à la remise en question des schémas précédemment établis.

### 1) Mode de liaison

Les travaux réalisés par les différents groupes montrent que la liaison métal-phosphinidène présente systématiquement un caractère double [65 ; 71-73], avec une composante  $\pi$  dont la force (28-43 kcal/mol) est de l'ordre du tiers de celle de la liaison  $\sigma$  (80-111 kcal/mol) [71]. Il est très intéressant de souligner que des résultats quasi-identiques sont obtenus à la fois pour les complexes les plus électrophiles ou nucléophiles d'une même période, la distance entre les deux atomes ne dépendant que de la taille du métal. A l'intérieur

d'un même groupe, la force de la liaison métal-phosphinidène augmente de la première à la troisième période.

Par ailleurs, ces études confirment également que de manière similaire à ce qui existe dans le cas des analogues carbéniques, la liaison métal-phosphinidène peut être construite à partir de l'interaction de fragments métalliques et phosphorés dans un état triplet ou singulet. Cependant contrairement à ces derniers, les complexes phosphinidènes sont systématiquement dans un état singulet comme le montrent les divers calculs réalisés sur les composés électrophiles ( $M(\text{CO})_n(=\text{PR})$  avec ( $n = 5, M = \text{Cr, Mo, W}$  ;  $n = 4, M = \text{Fe}$  ;  $R = \text{NR}'_2$ )) mais aussi nucléophiles ( $\text{MCp}_2(=\text{PH})$  avec  $M = \text{Ti, Zr, Cr}$ ). Ainsi, la différence d'énergie entre l'état singulet et triplet est estimée à 9,9 kcal/mol dans le cas du composé nucléophile  $\text{TiCl}_2(=\text{PH})$  [65]. Ce résultat est particulièrement important car il met en évidence l'inadéquation de la description en terme de complexe de Schrock pour les complexes phosphinidènes nucléophiles.

## 2) Electrophilie et Nucléophilie

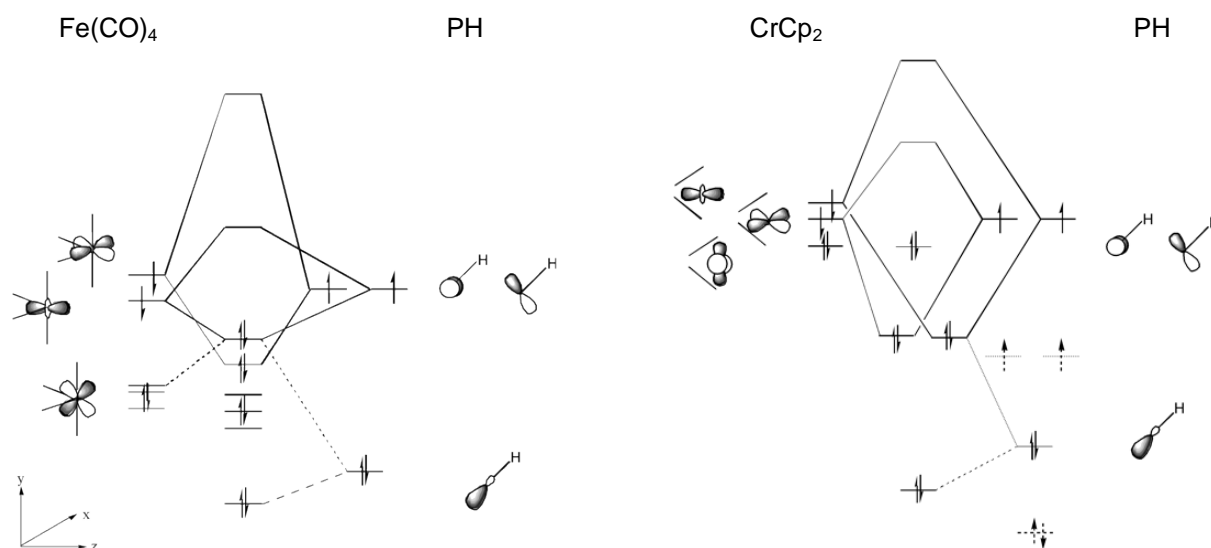
L'équipe de Lammerstma [71] s'est attachée, dans une étude récente, à éclaircir l'origine des caractères électrophile et nucléophile. La principale conclusion de ses travaux est que la réactivité n'est influencée en rien par la multiplicité (S ou T) des fragments métalliques et phosphorés mais qu'elle dépend en réalité de deux facteurs :

- 1) la charge partielle portée par l'atome de phosphore (contrôle de charge).
- 2) l'énergie des orbitales frontières du complexe phosphinidène (contrôle orbitalaire).

Les deux complexes examinés en détail dans ces travaux sont  $\text{CrCp}_2(=\text{PH})$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{PH})$  qui présentent respectivement des comportements nucléophile et électrophile. Dans un premier temps, il est intéressant de souligner que ces deux complexes résultent de la combinaison de fragments métalliques ( $\text{CrCp}_2$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) et phosphorés (PH) présentant tous trois un état fondamental triplet.

Dans le cas du complexe  $\text{CrCp}_2(=\text{PH})$ , PH joue le rôle d'accepteur d'électrons (l'énergie du fragment  $\text{CrCp}_2$  est supérieure d'environ 1,4 eV à celle de PH) conduisant à un transfert de charge conséquent du métal vers l'atome de phosphore. Cette situation est totalement différente pour le complexe électrophile  $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{PH})$  puisque les orbitales à considérer présentent des énergies similaires (5,47 eV pour PH et 5,20 eV ( $d_z^2$ ) et 5,60 eV

(dxy) pour  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) et suggèrent que le transfert de charge, s'il existe, est négligeable comparée au cas précédent (Schéma 13).



**Schéma 13 :** Diagrammes des orbitales moléculaires de  $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{PH})$  (à gauche) et  $\text{CrCp}_2(=\text{PH})$  (à droite). Les pointillés indiquent les énergies des orbitales de  $\text{PH}$  lorsqu'il est à distance infinie de  $\text{CrCp}_2$ .

La réactivité de ces composés dépend également fortement de la position de leurs orbitales frontières : une HOMO haute en énergie devrait conduire à un comportement nucléophile tandis qu'une LUMO basse devrait induire une réactivité de type électrophile. Effectivement, dans  $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{PH})$ , l'orbitale la plus basse vacante ( $\pi^*$ ), orbitale de type  $\text{Fe}=\text{P}$ , est significativement plus stable (environ 2,2 eV) que dans son analogue nucléophile. De même, la HOMO (doublet non liant du phosphinidène) est plus haute en énergie (2 eV) dans  $\text{CrCp}_2(=\text{PH})$ . Ces deux facteurs (contrôle de charge et contrôle orbitalaire) se combinent et permettent donc de rationaliser les propriétés nucléophiles et électrophiles de ces complexes.

Outre la confirmation de l'électrophilie ou de la nucléophilie de ces exemples représentatifs, les calculs réalisés montrent la grande influence des ligands ancillaires sur la réactivité. En effet, les ligands possédant un fort pouvoir  $\sigma$ -donneur accroissent la densité électronique sur le métal et par conséquent sur le phosphinidène augmentant ainsi sa nucléophilie. Inversement, l'énergie de la LUMO (orbitale  $\pi^*$ ) diminue lorsque le pouvoir  $\pi$ -accepteur des ligands spectateurs augmente, favorisant ainsi une attaque électrophile. Par

contre, l'influence du métal se révèle secondaire comme le montre l'existence d'exemples de complexes nucléophiles et électrophiles possédant le même métal (Mo, W, Ru, Co).

D'un point de vue structural, des calculs réalisés par Ehlers et al. montrent que le caractère électrophile ou nucléophile du phosphinidène influe sur les caractéristiques géométriques [67]. Ainsi, par exemple, dans le cas du complexe modèle  $W(CO)_5(=PR)$  (avec  $R = H, Ph, OH, NH_2$ ), l'angle M-P-R varie entre  $103^\circ$  ( $R=H$ ) et  $124^\circ$  ( $R= Ph$ ) dans le complexe à l'état singulet tandis que des valeurs inférieures d'environ  $10^\circ$  sont systématiquement obtenues pour le même composé dans un état triplet. De même, la distance métal-phosphinidène est légèrement plus courte pour le complexe à l'état singulet ( $2.417 \text{ \AA}$  au lieu de  $2.459 \text{ \AA}$  pour l'état T). Toutefois, comme nous le verrons plus tard, de telles différences seront difficilement identifiables dans les résultats expérimentaux.

Tous les travaux réalisés ces dernières années ont donc permis des avancées significatives dans la compréhension du comportement des complexes phosphinidènes. Cela a également conduit à la remise en cause du formalisme de type Fischer et Schrock montrant ainsi que l'interprétation schématique empruntée à leurs analogues carbéniques était en partie inadaptée pour la description des complexes phosphinidènes.

## IV : Caractérisation des complexes phosphinidènes

Parmi les techniques d'analyse classiques, deux d'entre elles se révèlent plus pertinentes et apportent des résultats sans équivoque quant à la présence d'un ligand phosphinidène : la diffraction des rayons X et la Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore  $^{31}P$ . Cette dernière est la méthode la plus performante et la mieux adaptée car elle est sensible et facile à mettre en œuvre, permettant ainsi une analyse de routine.

### 1) Par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La première preuve spectroscopique de l'existence d'un ligand phosphinidène terminal a été apportée en 1984 pour le complexe  $[FeCp^*(CO)_2(=PN(i-Pr_2))]AlCl_4$  (**2a**) avec un

déplacement chimique du phosphore à 965.0 ppm. En effet, cette valeur se situe dans une zone très différente de tous les produits organophosphorés connus jusqu'alors en particulier ceux possédant des phosphores de basse coordinence.

Trois facteurs ont une influence importante sur le déplacement chimique du phosphinidène :

- La géométrie (linéaire ou coudée) du ligand phosphinidène
- Les propriétés électroniques des ligands
- Le métal

Dans le cas de complexes à ligand phosphinidène terminal linéaire, même s'il est difficile de généraliser avec seulement quatre exemples, le phosphore du phosphinidène présente une résonance comprise entre 157.0 et 237.0 ppm respectivement pour les complexes Ta[N<sub>3</sub>N](=PMe) (**38**) [64] et Ti(PNP)(CH<sub>2</sub>(*t*-Bu))(=PTrip) (**18**) [46]. Pour des composés de type coudé des déplacements chimiques compris entre 334.6 Ta(silox)<sub>3</sub>(=PPh) (**35**) [60] et 1007.5 ppm [MoCp\*(CO)<sub>3</sub>(=PN(*i*-Pr<sub>2</sub>))]AlCl<sub>4</sub> (**19**) [51] ont été trouvés.

Même s'il est difficile de quantifier précisément l'influence de la géométrie (linéaire ou coudée) du phosphinidène, la comparaison entre le complexe linéaire Ta[N<sub>3</sub>N](=PPh) (**10**) et celui coudé Ta(silox)<sub>3</sub>(=PPh) (**35**) apporte quelques éléments de réponse. Ainsi, Ta(silox)<sub>3</sub>(=PPh) (**35**) possède un signal en RMN du phosphore 31 à 334.6 ppm [60] alors qu'on observe un pic à 159.0 ppm pour son analogue linéaire Ta[N<sub>3</sub>N](=PPh) (**10**) [43].

La synthèse d'une famille de complexes dérivés de fragments organométalliques identiques ou très similaires a permis de mettre en évidence l'influence relative des ligands et du métal. Ainsi, le groupe de Lammertsma [44; 56] a récemment synthétisé une série de composés de type MCp\*L(=PMes\*), L étant un ligand donneur à deux électrons (phosphine, phosphite, isonitrile, carbonyle) et M un métal du groupe 9 (Rh, Ir). Les déplacements chimiques sont présentés dans le Tableau 2.

M	Ir					Rh	
L	PMe <sub>3</sub> <b>12c</b>	PPh <sub>3</sub> <b>12a</b>	<i>t</i> -BuNC <b>12e</b>	P(OMe) <sub>3</sub> <b>12d</b>	CO <b>12f</b>	PMe <sub>3</sub> <b>28b</b>	PPh <sub>3</sub> <b>28a</b>
δ <sub>(=P)</sub> (ppm)	629.3	686.6	740.1	797.0	804.6	815.0	867.6

Tableau 2

L'analyse de ces données montre que plus le ligand est donneur, plus le déplacement chimique du phosphore du phosphinidène diminue. L'augmentation de la densité électronique sur le métal se traduit donc par le blindage progressif du signal du phosphore. Il est intéressant de souligner l'importance de l'amplitude (175.3 ppm) entre le ligand carbonyle et la triméthylphosphine (cas de l'iridium).

Outre les propriétés électroniques des ligands, la nature du métal influe également de manière notable sur les déplacements chimiques du phosphore. En effet, pour  $\text{MCp}^*(\text{PPh}_3)(=\text{PMes}^*)$  (M = Ir (**12a**) et Rh (**28a**)) [44 ; 56] le phosphore des phosphinidènes des complexes d'iridium et de rhodium résonne respectivement à 686.6 ppm et 867.6 ppm.

La même remarque est également valable pour les métaux de transition précoces. Par exemple pour les complexes  $\text{MCp}_2(=\text{PMes}^*)$  (M = Mo (**3**) et W (**5**)) [30], les déplacements chimiques du phosphore sont de 661.1 ppm et 799.5 ppm respectivement pour **3** et **5**.

Enfin, la RMN du phosphore 31 apporte également des informations structurales importantes d'un point de vue stéréochimique. En effet, dans le cas des complexes possédant un ligand phosphine, la valeur de la constante de couplage  $J_{\text{PP}}$  permet d'identifier l'isomère obtenu. Ainsi, par exemple dans le cas de complexes du type  $\text{IrCp}^*(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$ , les deux isomères (E et Z) peuvent être observés [44] (Schéma 14).



Schéma 14

Comme le montre le tableau 3, les valeurs  $J_{PP}$  varient non seulement en fonction de la stéréochimie mais également de la nature du ligand L. Cependant, l'isomère E présente en général une constante plus grande comprise entre 20 [44] et 134 Hz [54]. Les isomères Z présentent des valeurs inférieures.

	R	Ph	Me	OMe
$J_{PP}$ (Hz)	E	102	84	20
	Z	pas d'isomère Z	18	9

**Tableau 3**

Lorsque le phosphinidène possède un substituant carboné (en général de type aryle), le carbone *ipso* subit également un déblindage notable avec un signal qui peut aller jusqu'à 178.6 ppm pour le complexe  $\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PPh}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**31a**) [57], alors que dans le cas de la phosphine primaire libre  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$ , le spectre de RMN du carbone 13 montre une résonance à 123.3 ppm pour ce même atome de carbone.

## 2) Par diffraction de rayons X

Même si l'utilisation de la RMN du phosphore 31 a permis la mise en évidence et la caractérisation des premiers complexes phosphinidènes, la première étude structurale par diffraction des rayons X en 1987 a constitué une date importante dans la compréhension du mode de liaison de ce ligand atypique.

Ainsi, les groupes de Lappert [30] et de Cowley [31] ont publié quasi-simultanément la caractérisation structurale respectivement des complexes **3** et **4**. Il faut toutefois souligner que, dans le cas de **4**, une complexation secondaire d'un azote d'un des cycles pyrazolyle du tripyrazolylborate vient apporter une stabilisation supplémentaire au phosphore déficient en électron (Schéma 15).

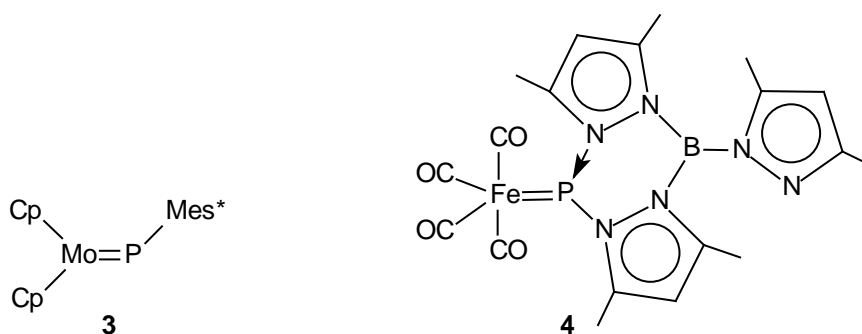


Schéma 15

Malgré des efforts considérables, le nombre de complexes caractérisés par diffraction des rayons X n'a réellement augmenté que depuis peu, permettant ainsi de mettre en évidence certaines tendances générales.

La principale caractéristique structurale de ces composés est le raccourcissement de la liaison métal–phosphinidène par rapport à une liaison simple métal–phosphore. Elle est par exemple de 2.1515(6) Å pour le complexe phosphinidène **2** [29] alors que pour le même type de complexe les intervalles des double et simple liaisons sont respectivement de 2.084–2.117 Å et 2.20–2.30 Å [74]. La même tendance est observée à la fois pour les métaux de transition précoces et tardifs. Par exemple, dans le cas du complexe de titane  $\text{Ti}(\text{PNP})(\text{CH}_2(t\text{-Bu}))(\text{=PTrip})$  (**18**) [46], la longueur de la liaison métal–phosphinidène est de 2.2066(4) Å alors que les liaisons datives métal–phosphore dans **18** sont de l'ordre de 2.60 Å. De même, un raccourcissement est observé dans le complexe de nickel  $\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{=Pdmp})$  (**25**) [54] avec 2.0772(9) Å et 2.1987(10)–2.1869(10) Å respectivement pour les liaisons métal–phosphinidène et celles impliquant la diphosphine.

Cependant, il est important de noter que cette distance va varier de manière notable en fonction des métaux, de la nature électrophile (El) ou nucléophile (Nu) et de la géométrie (linéaire (L) ou coudée (C)) du ligand phosphinidène (Tableau 4).

N° composé	L ou C / El ou Nu	M=P (Å)	M-PR <sub>3</sub> (Å)	P-C ou P-N (Å)	M-P-C ou M-P-N (°)	δ <sub>(=P)</sub> (ppm)
Ti ( <b>18</b> )	L	2.2066(4)	2.60-2.61	-	163.44(4)	237
Ti ( <b>13</b> )	L	2.1831(4)	-	1.4278(14)	164.44(5)	216
Zr ( <b>8</b> )	C	2.505(4)	2.741(5)	-	116.1(4)	792
Zr ( <b>7</b> )	C	2.488(3)	2.734(3)	-	115.53(16)	-
V ( <b>16</b> )	L	2.1602(6)	-	-	152.28(6)	-



V (17)	C	2.174(4)	-	-	136.6(5)	-
Ta (9)	L	2.145(7)	-	-	164.44(5)	210
Ta (35)	C	2.317(4)	-	1.828(12)	110.2(4)	335
Ta (38)	C	2.278(2)	-	1.634(5)	119.0(2)	-
Mo (3)	C / Nu	2.370(2)	-	-	115.8(2)	800
Mo (19)	C / El	2.3816(4)	-	1.637(1)	118.79(5)	1008
W (5)	C / Nu	2.349(5)	-	-	114.8(5)	661
W (36)	L	2.169(1)	-	-	168.2(2)	193
W (20)	C / El	2.4503(6)	-	1.629(2)	118.69(8)	939
Re (23)	E	2.446(3)	-	1.634(6)	-	956
Fe (4)	C	2.274(2)	-	1.777(7) / 1.764(7)	109.7(2) / 110.1(2)	-
Fe (2)	C	2.1515(6)	-	1.629(2)	118.66(7)	965
Ru (22)	C / El	2.2654(5)	-	1.627(2)	119.58(6)	932
Ru (29a)	C / Nu	2.1988(6)	2.3289(6)	1.869(2)	107.80(7)	846
Os (31a)	C	2.2195(7)	2.3054(6)	1.880(3)	106.56(9)	668
Co (27)	C / Nu	2.1102(8)	2.1893(8)	1.861(3)	109.00(9)	867
Co (24b)	C / El	2.1875(8)	2.2633(7)	1.626(2)	115.41(8)	861
Rh (28a)	C	2.1903(4)	2.2647(4)	1.8503(16)	113.94(5)	868
Ir (12a)	C	2.2121(5)	2.2483(5)	1.858(2)	113.73(7)	687
Ir (12f)	C	2.1783(8)	-	1.849(3)	113.77(10)	805
Ir (12b)	C	2.1959(5)	-	1.8682(19)	110.76(6)	560
Ni (25)	C	2.0772(9)	2.1869(10)	1.822(3)	130.77(11)	970

n.o : non observé ; L : linéaire ; C : coudé ; El : électrophile (mise en évidence par étude une étude de réactivité) ; Nu : nucléophile (mise en évidence par une étude de réactivité)

**Tableau 4**

En effet, lorsque l'angle M=P-C (substituant) est proche de 180°, la liaison métal-phosphinidène est sensiblement plus courte 2.145(7) Å pour le complexe linéaire de tantale Ta[N<sub>3</sub>N](=PCy) (**9**) [43] que pour son analogue coudé Ta(silox)<sub>3</sub>(=PPh) (**35**) (2.317(4) Å) [60]. De manière similaire, dans le cas de complexes de tungstène, des différences de l'ordre de 0.2 à 0.3 Å apparaissent entre les deux types de complexes. Ces résultats sont en accord avec l'existence dans le cas d'une géométrie linéaire d'une pseudo triple liaison.

L'influence de la nature électrophile ou nucléophile est également importante. En effet, que ce soit dans le cas de composés de tungstène, molybdène, ruthénium ou du cobalt, la liaison métal-phosphinidène est plus longue (0.07–0.11 Å) pour le complexe électrophile. Cependant, il convient de souligner que dans ces complexes électrophiles, le substituant du phosphinidène est un groupement diisopropylamino dont le doublet non liant de l'azote interagit avec l'orbitale vacante de l'atome de phosphore. La conséquence logique est l'augmentation de l'ordre de liaison P–N et la diminution de celui de M=P [50]. Cette conjugaison est également confirmée dans les structures cristallographiques par la présence d'un azote plan. Ces observations ont d'ailleurs conduit à proposer pour les complexes cationiques aminophosphinidènes, une forme limite **VII** qui semble plus en accord avec les caractéristiques structurales que la forme **VI** initialement utilisée (Schéma 16).

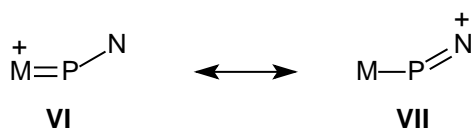
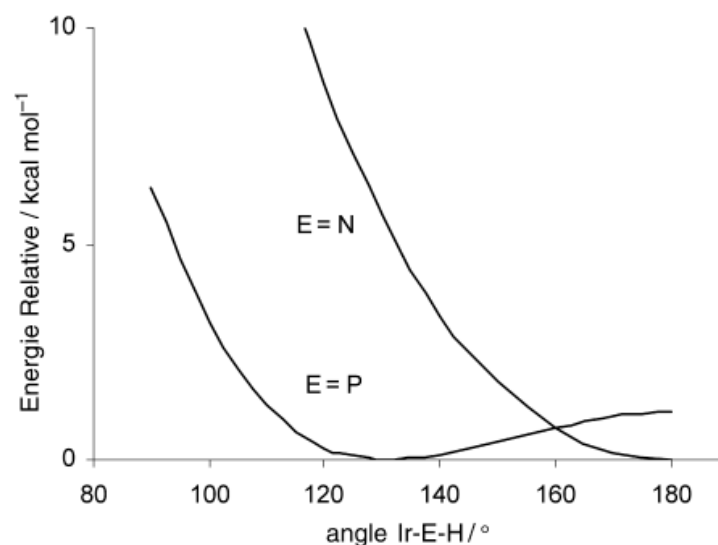


Schéma 16

Le dernier facteur susceptible d'intervenir sur la longueur de la liaison métal-phosphinidène est la nature du métal. En effet, les études théoriques récemment réalisées par le groupe de Lammertsma montrent que cette distance dépendrait uniquement de la taille du métal de transition [71]. Cependant, à l'heure actuelle nous ne disposons que de deux familles de complexes qui possèdent des structures permettant une comparaison : MCp<sub>2</sub>(=PMes\*) (M = Mo (**3**), W (**5**)) et MCp\*(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (M = Rh (**28a**), Ir (**12a**)). Dans les deux cas, le passage d'un métal de transition de la deuxième à la troisième période se traduit par un allongement d'environ 0.02 Å. Pour le complexe de cobalt CoCp(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**26**), même si Cp\* initialement utilisé pour la comparaison est substitué par un cyclopentadiényle, la

diminution d'environ 0.08 Å par rapport à son analogue de rhodium est tout à fait en accord avec les prédictions théoriques.

La seconde caractéristique structurale importante des complexes phosphinidènes est l'angle  $\alpha$  formé par le métal et le phosphinidène ( $M=P-C$  ou  $M=P-N$ ). Cet angle résulte de l'interaction secondaire entre le doublet non liant du phosphore et l'orbitale  $dz^2$  du fragment métallique (Schéma 13). Deux types de valeurs sont observées et ont conduit à la classification des complexes phosphinidènes terminaux en deux familles : les phosphinidènes terminaux linéaires ( $\alpha > 160^\circ$ ) et les phosphinidènes terminaux coudés dont les valeurs varient généralement entre  $105^\circ$  et  $120^\circ$ . Contrairement aux nitrènes pour lesquels la plupart des complexes présentent une structure linéaire, les complexes phosphinidènes sont, dans leur grande majorité, coudés. Des calculs de type DFT ont été réalisés dans le cas du complexe insaturé  $IrCp^*(=PH)$  et montrent que le composé coudé avec un angle d'environ  $130^\circ$  constitue un minimum sur la surface d'énergie potentielle [55] (Figure 1).



**Figure 1**

Cependant, cette surface est très plane et la barrière d'inversion est seulement de 1.1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Cette faible barrière explique l'existence, dans la littérature, d'exemples de complexes phosphinidènes linéaires et coudés. De la même façon, des variations d'origine stérique peuvent se traduire par des modifications géométriques importantes comme dans le

cas des complexes de vanadium  $VL_n(CH_2(t-Bu))(=PR)$  ( $L_n = Nacnac$  et  $R = Mes^*$  (**16**), Trip (**17**)) avec l'augmentation de l'angle V-P-C de  $136.6(5)^\circ$  à  $153.28(6)^\circ$  respectivement pour **16** et **17** [48].

Pour terminer, signalons que la liaison P-C varie très peu pour un même substituant R indépendamment du complexe phosphinidène considéré. Par exemple dans le cas de  $Mes^*$ , elle est comprise entre  $1.849(3)$  [44] et  $1.880(3)$  Å [57]. L'absence de variation importante de la liaison phosphore-substituant est également observée dans le cas des complexes de type aminophosphinidène. En effet, la longueur de la liaison P-N est comprise entre  $1.626(2)$  [52] et  $1.637(1)$  Å [75]. Comme nous l'avons précisé précédemment, ces valeurs sont intermédiaires entre celles d'une simple liaison P-N dans les aminophosphines ( $1.678(28)$  Å) et celles d'une double liaison dans les iminophosphines ( $1.540(22)$  Å) [76].

En résumé, la RMN du phosphore 31 et la détermination structurale par diffraction des rayons X, au travers de paramètres tels que le déplacement chimique et la longueur de liaison métal-phosphinidène, constituent des méthodes fiables permettant d'identifier sans ambiguïté la présence d'un ligand phosphinidène.

## V : Réactivité des complexes phosphinidènes

La formation de liaisons carbone-hétéroatome est l'un des objectifs fondamentaux en chimie de synthèse. Dans ce contexte, les stratégies basées sur le transfert de groupements fonctionnels attirent beaucoup d'intérêt. A ce titre, les complexes phosphinidènes sont des candidats idéaux pour l'introduction de phosphore dans de nombreuses molécules.

Cependant, les études sur la réactivité de ces composés restent très limitées. Deux familles de complexes ont focalisé l'essentiel des efforts : le complexe stable nucléophile de zirconium  $ZrCp_2(PMe_3)(=PMes^*)$  (**8**) [77] et les complexes transitoires électrophiles du type  $M(CO)_n(=PR)$  ( $M = Fe$  ;  $n = 4$  ;  $M = Cr, Mo, W$  ;  $n = 5$  ;  $R = Ph, Me, Et_2N$ ) [34-36].

Dans la suite de ce chapitre, seule la réactivité des complexes phosphinidènes stables sera détaillée. Dans le cas de complexes transitoires électrophiles, une grande quantité d'expériences a été réalisée en particulier par les groupes de Mathey et de Lammertsma [34-

36]. Toutefois, nous nous limiterons à la description des exemples de réactions qui présentent une analogie avec la réactivité de leurs analogues stables et qui apportent donc des éléments de comparaison pertinents.

Deux modes de réactivité ont été mis en évidence : un comportement électrophile et nucléophile. Une étude théorique, réalisée en 2002 par Lammertsma et al. [71], permet de mettre en avant une relation étroite entre les propriétés (donneuses ou acceptrices) des ligands et le comportement du phosphinidène. Ainsi, la présence de ligands fortement donneurs induit des propriétés nucléophiles tandis que des ligands carbonyles conduisent à un comportement électrophile. Cependant, comme nous allons le voir dans les exemples suivants, l'influence du métal et des ligands ne se limite pas qu'aux aspects électroniques.

### 1) Réactivité des complexes phosphinidènes électrophiles

La quasi-totalité des complexes phosphinidènes électrophiles possède un ligand aminophosphinidène qui, même s'il possède des substituants relativement encombrants, permet l'approche des réactifs. L'accessibilité de l'atome de phosphore électrophile est à la base de la réactivité de ces complexes et le premier exemple de ce type de comportement est la complexation de nucléophiles sur le phosphinidène.

#### 1. a/ Complexation sur le phosphinidène

Ce type de réactivité est relativement répandu puisque des exemples existent pour des complexes de métaux des groupes 6 (Mo) [75], 7 (Re) [53] et 8 (Fe) [31].

Historiquement, le premier cas est celui du complexe de fer **4** pour lequel une complexation intramoléculaire apporte une stabilisation supplémentaire au complexe phosphinidène transitoire (Schéma 15). Il est intéressant de souligner que les longueurs des deux liaisons P – N sont égales.

Dans le cas de complexes de rhénium et de molybdène, le nucléophile impliqué est une phosphine. Toutefois, la situation est différente selon le complexe et la phosphine utilisée. Pour les complexes de molybdène [75], la réaction à basse température (- 30°C) entre le complexe  $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_3(=\text{PN}(i\text{-Pr}_2))] \text{AlCl}_4$  (**19**) et la phosphine  $\text{PR}_3$  ( $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$  et

$\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$  conduit rapidement au produit attendu  $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_3(=\text{PN}(i\text{-Pr}_2)(\text{PR}_3))]\text{AlCl}_4$ . Le suivi de la réaction en RMN du phosphore 31 montre que le déplacement chimique du phosphore évolue de la zone caractéristique des phosphinidènes (1007.5 ppm) à celle des phosphores tétracoordinés (78.9 et 97.2 ppm respectivement pour  $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$  et  $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ ). Les valeurs des constantes de couplage  $J_{\text{PP}}$  (512 et 506 Hz) confirment la formation d'une liaison P–P. Cependant, ces produits ne sont stables qu'à basse température puisqu'ils se réarrangent lors du retour à température ambiante en perdant un ligand carbonyle (Schéma 17).

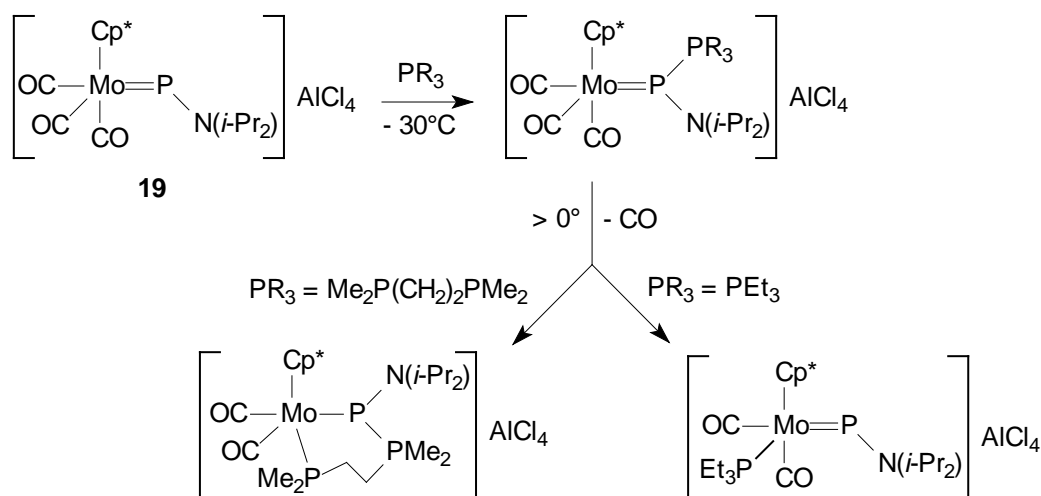
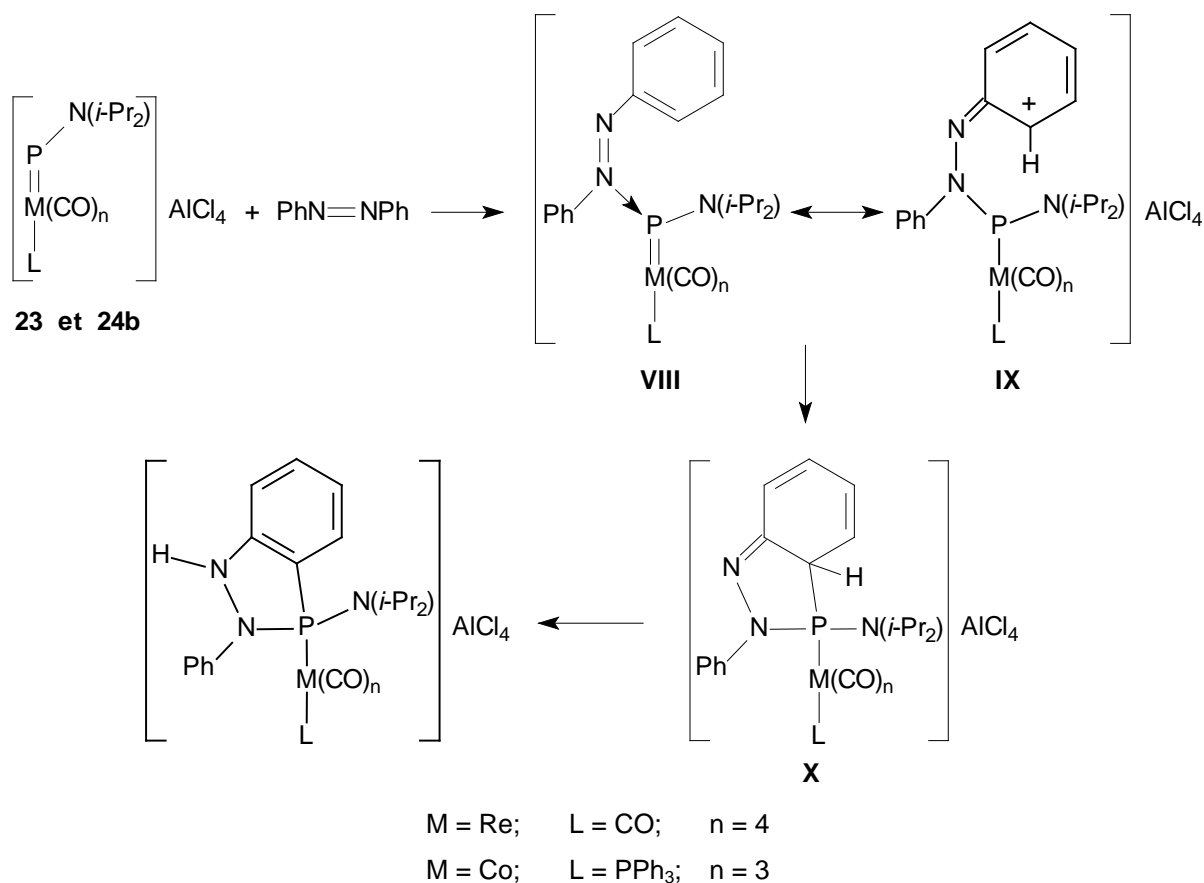


Schéma 17

### 1. b/ Addition sur la liaison métal–phosphinidène (M=P)

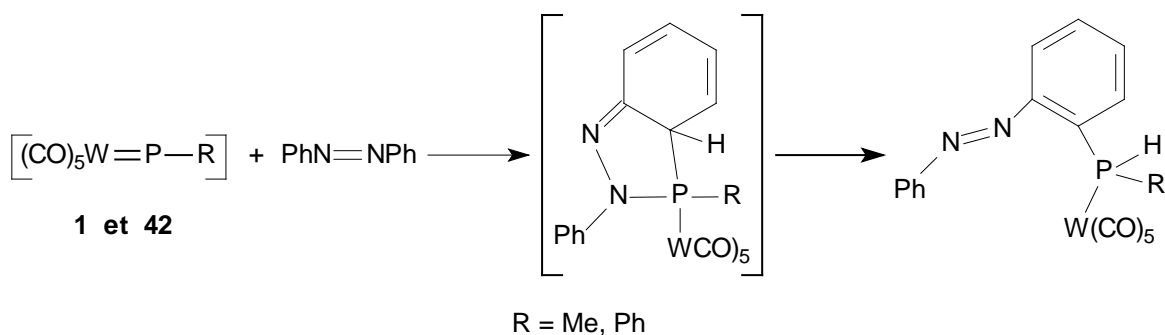
Le second mode de réactivité mis en évidence pour les complexes électrophiles stables s'appuie sur la complexation transitoire d'un hétéroélément (azote) sur le phosphinidène avant de réagir. C'est le cas des complexes de rhénium et de cobalt  $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{L})(=\text{PN}(i\text{-Pr}_2))]\text{AlCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $n = 3$  (**24b**);  $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $n = 4$  (**23**)). Ainsi, la réaction avec l'azobenzène conduit à un benzodiazaphosphole. Le mécanisme proposé par Carty et son équipe fait intervenir trois étapes [53] (Equation 25).



Equation 25

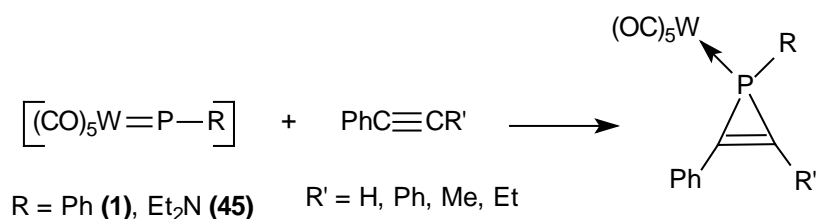
Dans un premier temps, l'azobenzène vient se complexer sur le phosphore du phosphinidène par un atome d'azote pour donner le complexe intermédiaire **VIII** dont une autre forme limite **IX** résulte de l'activation d'un carbone en *ortho*. Une réaction de cyclisation intramoléculaire du complexe **IX** suivie d'une migration de l'hydrogène sur l'azote permet de générer le benzodiazaphosphole correspondant.

Il est intéressant de souligner que dans le cas des complexes transitoires  $[\text{W}(\text{CO})_5(=\text{PR})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  (**1**),  $\text{Me}$  (**42**)), cette même réaction conduit à un résultat différent qui est le résultat formel de l'addition d'une liaison C–H sur la double liaison  $\text{W}=\text{P}$  (Equation 26). Toutefois, le mécanisme le plus probable implique le passage par un complexe analogue de **X** avant la rupture de la liaison P–N et de la migration d'un atome d'hydrogène.

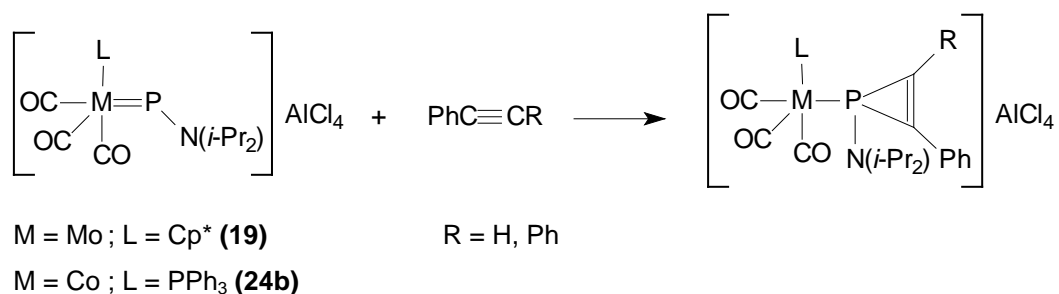

**Equation 26**

### 1. c/ Réaction avec les alcynes

Parmi les réactions les plus exploitées lors de l'étude de la réactivité des complexes électrophiles  $\text{M}(\text{CO})_n\text{PR}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, n = 5$  ;  $\text{M} = \text{Fe}, n = 4$ ), l'addition de triples liaisons  $\text{C}\equiv\text{C}$  sur le phosphinidène occupe une place de choix car elle permet de générer toute une variété de phosphirènes (Equation 27) [19 ; 26 ; 34-36].


**Equation 27**

Cette réaction a été réalisée avec les complexes électrophiles stables de molybdène et de cobalt. De manière analogue, ces complexes conduisent aux composés phosphirènes correspondants (Equation 28).


**Equation 28**



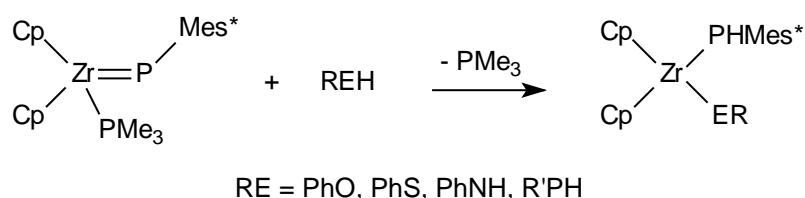
Lors des travaux préliminaires réalisés par l'équipe de Carty [51], le complexe de molybdène ainsi obtenu a été initialement formulé comme un phosphamétallobutène. Cependant, la détermination de la structure du composé de cobalt analogue par diffraction de rayons X a montré plus tard la présence du cycle à trois chaînons. Il se caractérise par une élongation significative de la liaison cobalt–phosphore (2.2235(3) Å) par rapport au complexe phosphinidène (2.1875(8) Å). Cette valeur est quasiment identique à celle de la liaison cobalt–triphénylphosphine (2.2320(3) Å) dans **24b** [52].

## 2) Réactivité des complexes phosphinidènes nucléophiles

Dans le cas des complexes phosphinidènes nucléophiles, l'étude de la réactivité a été essentiellement réalisée sur le complexe de zirconium  $\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**8**). Ce composé présente plusieurs caractéristiques qui conduisent à une réactivité riche et variée. Ainsi, outre le caractère nucléophile du phosphinidène, l'affinité du zirconium vis à vis des produits oxygénés, sulfurés et halogénés ainsi que la labilité du ligand triméthylphosphine influent de manière notable sur la réactivité de ce complexe.

### 2. a/ Addition sur la liaison M=P

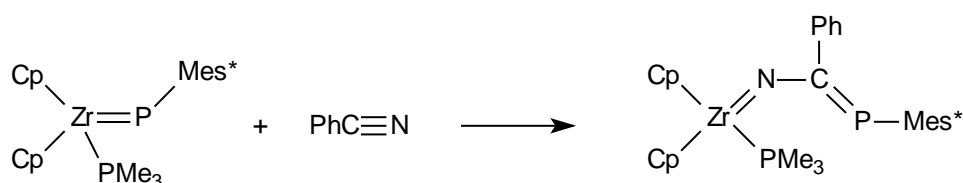
Le premier aspect de la réactivité de **8** porte sur les réactions d'addition sur la double liaison  $\text{Zr}=\text{P}$  de réactifs protiques tels que le phénol, le thiophénol, l'aniline et les phosphines primaires. Ils s'additionnent rapidement à température ambiante sur la liaison  $\text{M}=\text{P}$  du complexe de zirconium  $\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)(=\text{PMes}^*)$  [78] (Equation 29).



**Equation 29**

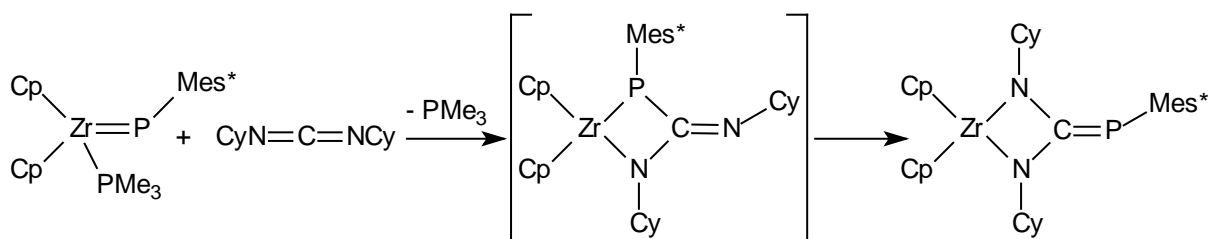
## 2. b/ Insertion dans la liaison M=P

La labilité de la triméthylphosphine permet également à ce complexe de réagir avec des molécules insaturées telles que des nitriles ou des diimides. En effet, la réaction avec ces composés riches en électrons nécessite une activation préalable provenant très vraisemblablement de la complexation au le métal. Ainsi, l'addition du benzonitrile conduit à l'insertion formelle du nitrile dans la liaison Zr=P. Cette réaction peut également être décrite comme un transfert intramoléculaire du groupement phosphinidène sur l'atome de carbone des nitriles [40] (Equation 30).



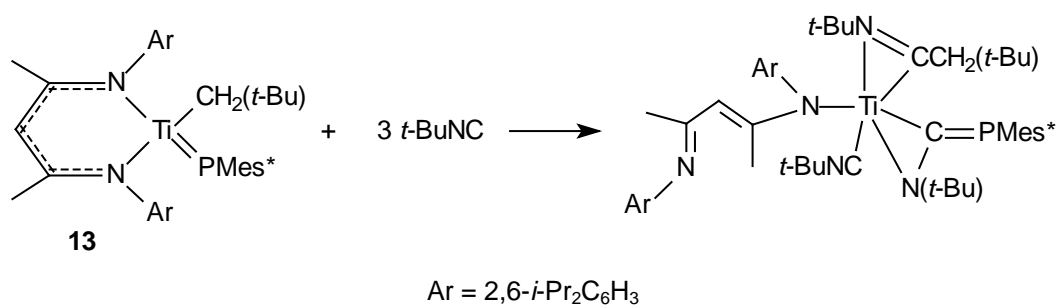
Equation 30

De manière analogue, la réaction de ce complexe avec le dicyclohexylcarbodiimide donne un produit résultant d'une cycloaddition suivie d'un réarrangement selon le mécanisme suivant [40] (Equation 31).



Equation 31

Le même type de réaction d'insertion a également été observé à partir du complexe phosphinidène de titane **13** [47]. La réaction de trois équivalents de *t*-BuNC, permet de générer le complexe phospho-azaallène suivant (Equation 32).

**Equation 32**

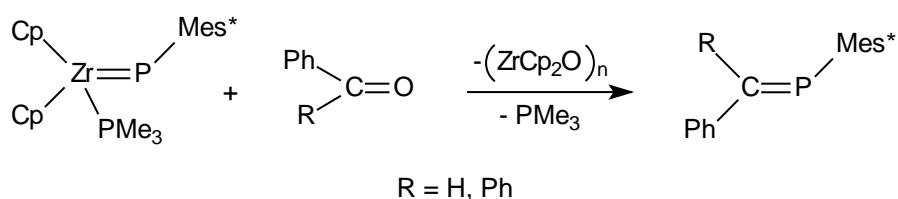
Il est intéressant de souligner que l'insertion de *t*-BuNC a lieu à la fois dans les liaisons Ti=P et Ti-CH<sub>2</sub>(*t*-Bu). Ce composé a été obtenu sous forme de deux isomères puisque l'infrarouge donne deux bandes de vibrations pour CN (2210 et 2187 cm<sup>-1</sup>) et pour CP (1551 et 1528 cm<sup>-1</sup>). Ces observations sont confirmées par les RMN du phosphore 31, avec deux signaux à -8.5 et -17.6 ppm, et du carbone 13 avec le centre allénique qui résonne sous forme de deux doublets à 217.6 (J<sub>CP</sub> = 166 Hz) et 213.8 ppm (J<sub>CP</sub> = 172 Hz) respectivement pour les deux isomères.

## 2. c/ Transfert du phosphinidène

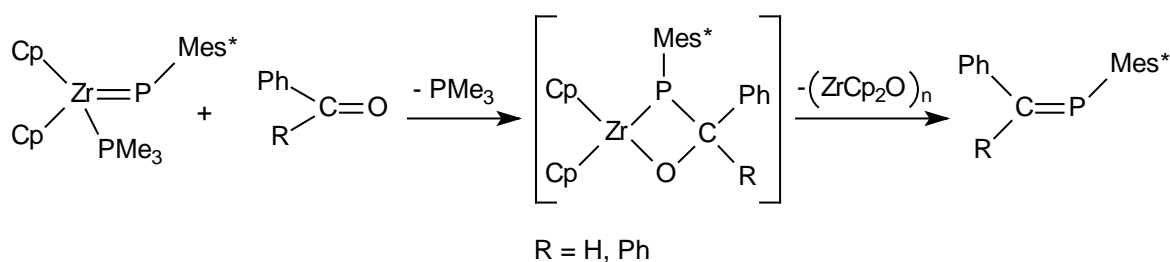
Le transfert de groupement phosphinidène représente l'une des applications les plus attractives des complexes phosphinidènes terminaux. ZrCp<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(=PMe<sub>3</sub>\*) (**8**) présente une réactivité riche dans ce domaine. Elle s'appuie essentiellement sur l'oxo, la thiooxo et l'halogénophilie du zirconium qui constitue vraisemblablement la force motrice de ces réactions.

- réaction avec les carbonyles (phospha-Wittig)

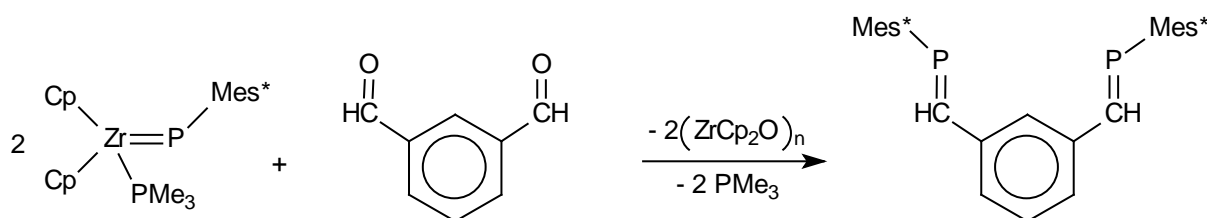
Il s'agit de réactions de type phospha-Wittig avec des composés carbonylés qui conduisent rapidement, dans des conditions douces, aux phosphaalcènes (Equation 33) [32 ; 33 ; 40 ; 80]. Le même résultat a été obtenu avec le complexe de tantale Ta[N<sub>3</sub>N](=PR) (R = Ph, *t*-Bu) mais la réaction est plus difficile (95°C, 7 heures) [43].

**Equation 33**

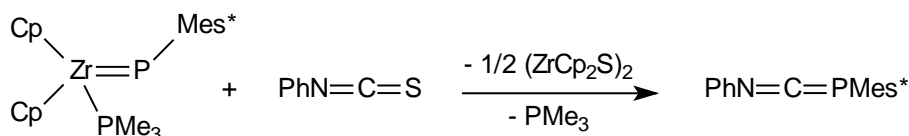
Le mécanisme proposé pour ces réactions par Stephan et al. [40] s'apparente à celui observé pour la métathèse des oléfines. De manière analogue aux réactions décrites dans le cas précédent, la décoordination de la triméthylphosphine permet la coordination du composé carbonyle suivie de la formation transitoire d'une espèce cyclique puis de la génération du phosphaalcène par rétrocyclisation (Equation 34).


**Equation 34**

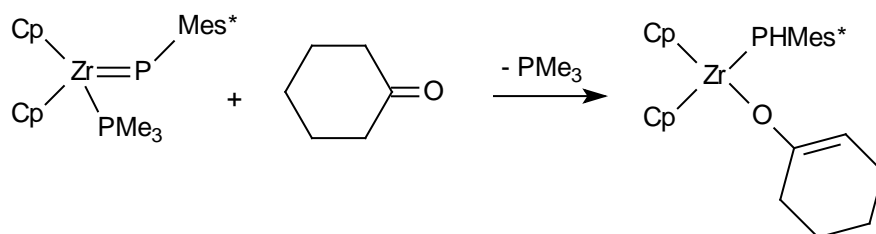
L'isomère E est obtenu de manière exclusive et résulte de la minimisation des répulsions stériques dans le métallocycle intermédiaire. Cette réaction est également appliquée aux dialdéhydes et donne le diphosphaalcène E,E [40] (Equation 35).


**Equation 35**

De manière analogue, l'addition de phénylthiocyanate conduit, après l'élimination du dimère de sulfure de zirconocène et de la triméthylphosphine, à l'hétérophosphaallène correspondant, vraisemblablement selon le même mécanisme que celui évoqué précédemment [77] (Equation 36).


**Equation 36**

Cependant, la gamme de composés carbonylés n'est pas illimitée. En présence d'une cétone présentant un groupement  $\text{CH}_2$  en *alpha*, c'est la forme énol qui réagit sur la double liaison zirconium phosphinidène. Ainsi, dans le cas de la cyclohexanone, on observe la formation du complexe  $\text{ZrCp}_2(\text{OC}_6\text{H}_9)(\text{PHMes}^*)$  [40] (Equation 37).

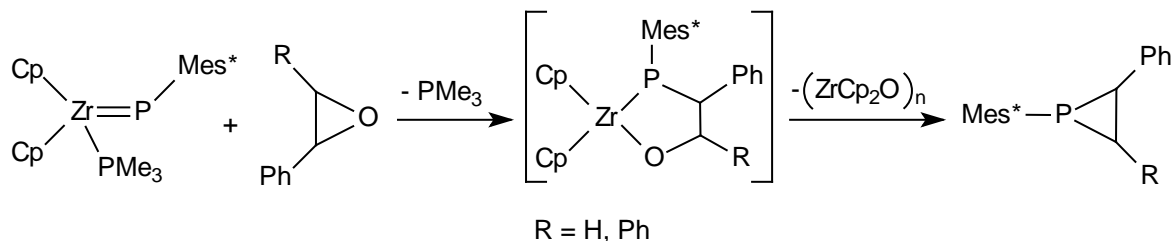


**Equation 37**

Ce résultat est en accord avec le caractère basique du phosphinidène mis en évidence lors des réactions avec des réactifs protiques (voir partie 2.a).

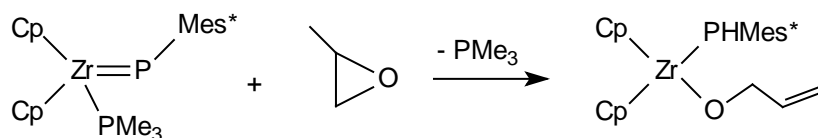
- réaction avec les époxydes

Les phényl- et 1,2-diphényloxiranes réagissent avec le complexe de zirconium pour donner le phosphirane correspondant. Cet échange entre le phosphore et l'oxygène se fait en deux étapes. Dans un premier temps, une cycloaddition de l'époxyde sur la liaison  $\text{Zr}=\text{P}$  conduit à un complexe intermédiaire après l'élimination de  $\text{PMe}_3$ . Le phosphirane est ensuite obtenu par rupture des liaisons  $\text{Zr}-\text{P}$  et  $\text{O}-\text{C}$  et l'élimination de l'oxyde de zirconium [77] (Equation 38).



**Equation 38**

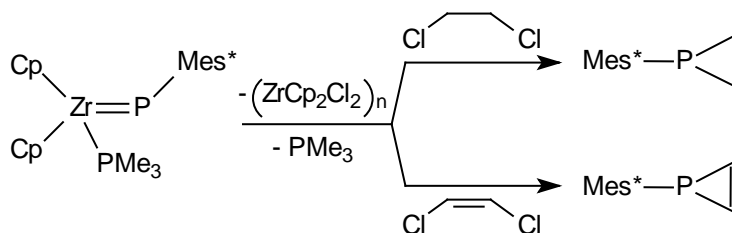
Comme dans le cas des composés carbonylés, un complexe énolate peut également être obtenu. Ce composé résulte d'une réaction secondaire et se traduit donc par l'addition de l'énol sur la liaison Zr=P [40] (Equation 39).



**Equation 39**

- réaction avec des composés halogénés

Les composés dichlorés réagissent également avec le complexe ZrCp<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(=PMes\*) pour donner un phosphirane (à partir par exemple de ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl) ou un phosphirène (avec ClCH=CHCl) [33; 40 ; 77] (Schéma 18).



**Schéma 18**

Des phosphaalcènes sont obtenus à partir des di- et trihalogénométhanés. Dans le cas du triiodométhane, on observe la formation de deux isomères (Z / E) dans les proportions (3:1) [40] (Schéma 19). Des résultats identiques ont été obtenus avec les complexes nucléophiles de cobalt CoCp(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**26**), de rhodium RhCp\*(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**28a**) et d'iridium IrCp\*L(=PMes\*) (L = CO (**12f**), PPh<sub>3</sub> (**12a**)) [44; 56]. Il est intéressant de souligner que ces complexes du groupe 9 n'ont montré une réactivité que vis à vis de ces composés.

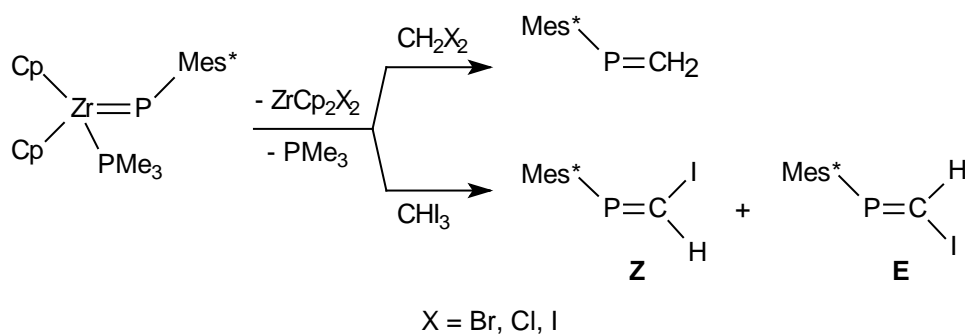


Schéma 19

Les dérivés analogues de germanium et d'étain ne sont pas stables. Ils conduisent au composé cyclique résultant vraisemblablement de la dimérisation de l'intermédiaire  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{ER}_2$  (E = Ge, Sn et R = Me, *t*-Bu). Par contre, l'analogue silylé  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  s'additionne sur la liaison  $\text{Zr}=\text{P}$  [77] (Schéma 20).

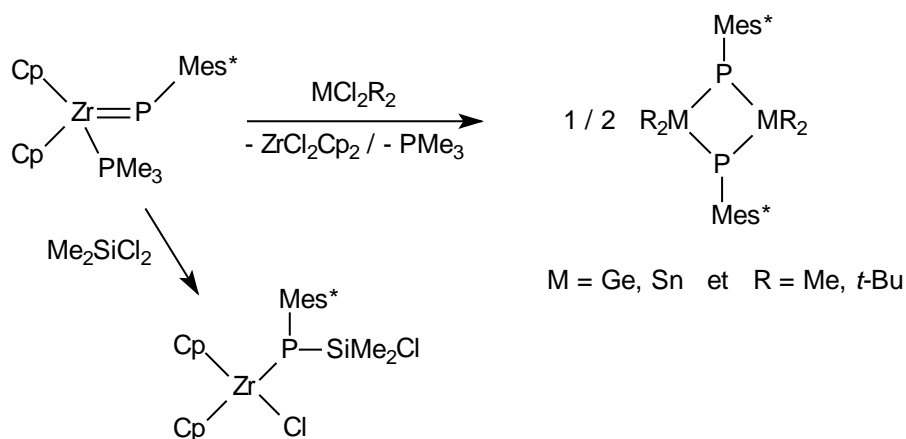


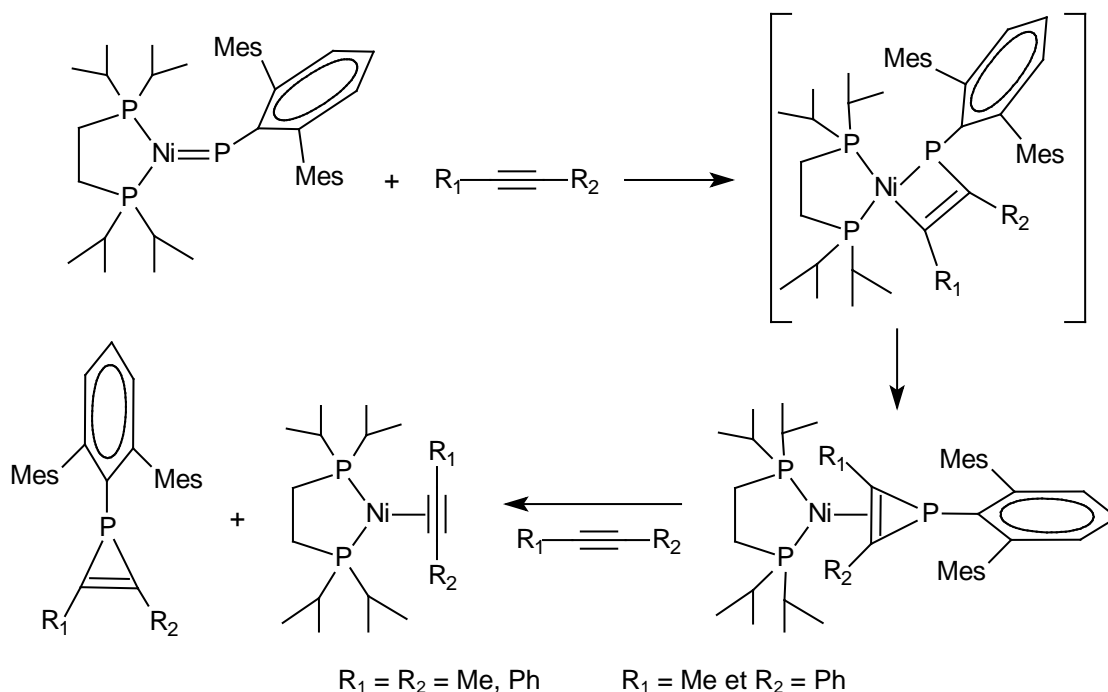
Schéma 20

- réaction avec les alcynes

Ce type de réactivité a été décrit avec le complexe de nickel  $\text{Ni}(\text{dtbpe})(=\text{Pdmp})$  (25). Selon les caractéristiques mises en évidence pour rationaliser le comportement chimique des complexes phosphinidènes [71], ce composé devrait présenter des propriétés nucléophiles. Toutefois, il réagit avec les alcynes pour générer un complexe phosphirène (Equation 40).

Le mécanisme proposé par Hillhouse et al. fait intervenir deux étapes. Dans un premier temps, une réaction de cycloaddition entre la liaison  $\text{Ni}=\text{P}$  et l'alcyne donne un

complexe phosphamétalocyclobutène transitoire qui conduit au complexe phosphirène correspondant par élimination réductrice [79]. En présence d'un deuxième équivalent d'alcyne, le phosphirène est libéré par échange de ligands (Equation 40).



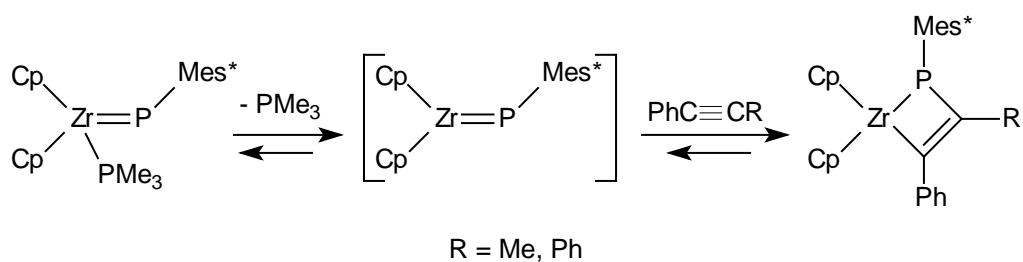
**Equation 40**

Il est intéressant de remarquer que contrairement au cas de complexes phosphirènes dérivés de complexes phosphinidènes électrophiles (Equation 28), le phosphirène est complexé au métal non pas par l'atome de phosphore, mais par la double liaison du cycle à trois atomes. Cette différence de comportement a été attribuée par Hillhouse et al. aux répulsions stériques supérieures entre le substituant dmp et les ligands dtbpe par rapport à celles rencontrées dans leurs analogues électrophiles [79 ; 80].

Même s'il n'existe dans le cas de ce complexe aucune évidence directe en faveur d'un métallocycle, la réactivité du complexe de zirconium vis à vis des alcynes suggère le passage par ce type de complexes. En effet, le diphenylacétylène ou le 1-phénylpropyne réagissent avec le complexe phosphinidène de zirconium  $ZrCp_2(PMe_3)(=PMes^*)$  (**8**) pour donner le phosphamétalocyclobutène correspondant qui est stable dans ce cas. Cette réaction de cycloaddition se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, la perte de triméthylphosphine génère un complexe phosphinidène transitoire à 16 électrons qui peut



ensuite réagir avec l'alcyne conduisant à la formation du métallocycle suivant (Equation 41) [81].

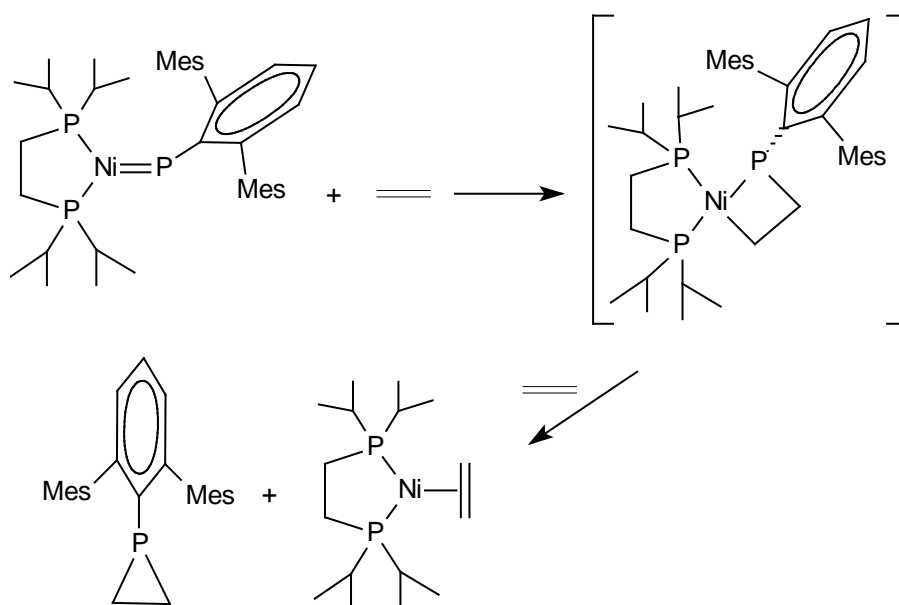


**Equation 41**

Il est important de souligner que cette réaction est réversible puisque l'addition de triméthylphosphine sur le métallocycle permet de régénérer le complexe phosphinidène avec la libération de l'alcyne [81].

- réaction avec les alcènes

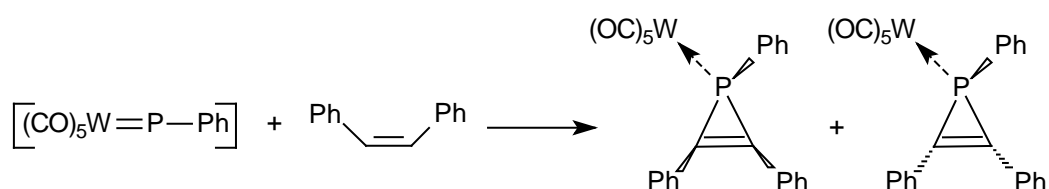
Le complexe Ni(dtbpe)(=Pdmp) réagit également avec l'éthylène pour conduire au 2,6-dimésitylphénylphosphirane selon la réaction suivante [80] (Equation 42).



**Equation 42**

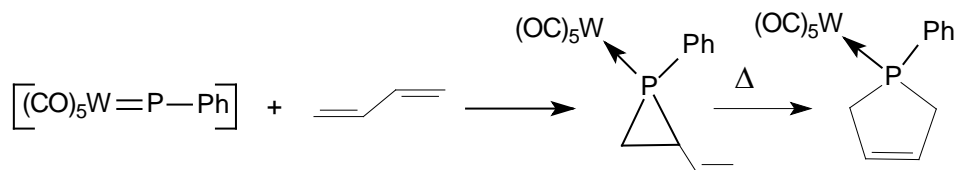
L'étude de la stéréochimie de cette réaction montre l'obtention d'un seul isomère. Le suivi de cette réaction à basse température permet de mettre en évidence le passage par un complexe intermédiaire résultant de la cycloaddition [2 + 2] de l'éthylène sur la double liaison Ni=P.

L'obtention de phosphirane a également été décrite lors de la réaction des complexes phosphinidènes électrophiles transitoires  $M(\text{CO})_n(=\text{PR})$ . Cependant, le mécanisme impliqué est différent puisqu'il s'agit de cycloaddition de type [1 + 2]. Une large gamme d'alcènes (éthylène, méthylènenecycloalcane, trinorbornadiène, oléfines riches en électrons comme les vinyléthers ou les énamines, oléfines pauvres en électrons comme les esters dérivés de l'acide acrylique ou les halogénures de vinyle) [34-36] a été testée. Ces réactions se font avec rétention de configuration, ce qui est caractéristique d'un mécanisme concerté [26] (Equation 43).



Equation 43

En fonction de la stabilité du phosphirane obtenu, le produit évolue par ouverture de cycle. Ainsi, par exemple, le vinylphosphirane conduit après chauffage au complexe phospholène correspondant [26] (Equation 44).



Equation 44

- Réaction avec les imines (phospha-Staudinger)

Le seul exemple de ce type de réaction a été obtenu à partir du complexe de titane  $\text{Ti}(\text{Nacnac})(\text{CH}_2(t\text{-Bu}))(\text{=PR})$  ( $\text{R} = \text{Cy}, \text{Trip}$ ). Il s'agit d'un réarrangement intramoléculaire

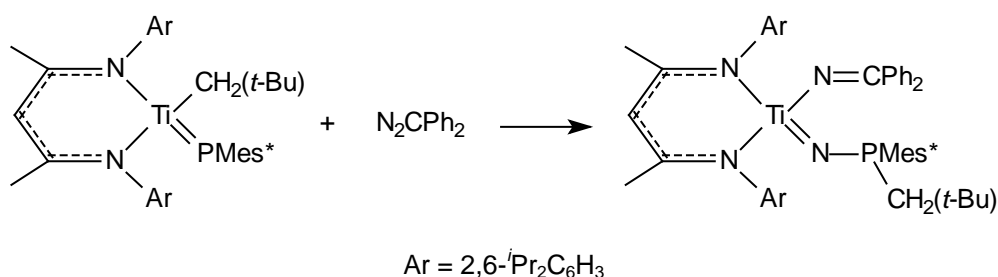
entre les ligands (Nacnac) et (PAr). Toutefois, la stabilité de ces complexes est limitée et ils évoluent rapidement vers un produit d'insertion [49] (Equation 12).

## 2. d/ Echange du substituant R porté par le phosphinidène

Cette méthode, basée sur la réactivité du substituant porté par le complexe de tantale  $Ta[N_3N](=PPh)$ , a été décrite dans la partie synthèse puisqu'elle permet de générer à basse température ( $-35^\circ C$ ) les complexes phosphinidènes à partir des halogénures d'alkyle ou de silyle [64] (Equation 24).

## 2. e/ Insertion et transfert

L'addition du diphényldiazométhane sur le complexe phosphinidène de titane, a permis la synthèse par Mindiola et al. d'un complexe phosphinylimide. Ce dernier peut être décrit comme le résultat d'une réaction d'insertion dans la liaison Ti-C suivie d'un transfert du groupement [47] (Equation 45).



**Equation 45**

## IV : Conclusion

Dans cette introduction bibliographique, nous avons présenté les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation des complexes de métaux de transition à ligand phosphinidène terminal. Il ressort que, contrairement à leurs analogues carbéniques et malgré les efforts de la communauté scientifique, aucun phosphinidène libre n'a pu être à ce jour

stabilisé et isolé. Seule la stratégie de complexation par l'intermédiaire d'un métal de transition ou d'un nucléophile fort a permis leur stabilisation pour une étude spectroscopique et structurale détaillée.

Les études préliminaires de réactivité ont mis en évidence deux types de comportement : électrophile et nucléophile. Ces propriétés peuvent être modulées ou inversées selon le choix du métal et des ligands. Des travaux théoriques récents ont montré que cette influence peut être rationalisée en terme de transfert de densité électronique entre le fragment métallique et le phosphinidène. Cependant, malgré une compréhension de plus en plus fine des facteurs influant sur les propriétés chimiques et structurales, l'étude de leur réactivité reste un domaine à explorer plus en détail. Ainsi, deux familles de complexes ont essentiellement focalisé l'attention : les composés transitoires des métaux du groupe 6  $M(CO)_5(=PR)$  générés in situ présentant un comportement électrophile qui a été largement exploité par les équipes de Mathey et Lammertsma et d'autre part, la chimie des complexes nucléophiles de zirconium développée par le groupe de Stephan.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1:** H. Kohler, A. Michaelis, *Chem. Ber.* **1877**, 10, 807
- 2:** M. Regitz, O. J. Scherer dans *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, M. Regitz et O. J. Scherer (eds), Stuttgart **1990**, p. 1
- 3:** T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769
- 4:** A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2388
- 5:** P. F. Zittel, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1932
- 6:** D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 4849
- 7:** P. Jensen, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1327
- 8:** P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 4323
- 9:** J. Berkowitz, J. P. Greene, H. Cho, B. Ruscic, *J. Chem. Soc.* **1987**, 86, 1235
- 10:** M. T. Nguyen, A. V. Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7077
- 11:** U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroht, R. Schroer, H. F. Grutzmacher, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1381
- 12:** K. C. Caster, L. D. Quin, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5831
- 13:** X. Li, S. I. Weissman, T. S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7899
- 14:** J. Glatthaar, G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 1294
- 15:** G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3289
- 16:** K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95
- 17:** K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon dans *Phosphorus: The Carbon Copy*, J. Wiley et Sons (eds), Chichester **1998**, p. 14
- 18:** A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3142
- 19:** F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275
- 20:** G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 315
- 21:** R. C. Smith, S. Shah, E. Urnezis, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 40
- 22:** M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623

- 23:** G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406
- 24:** A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484
- 25:** C. Compain, B. Donnadiou, F. Mathey, *Organometallics* **2005**, 24, 1762
- 26:** A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, 3, 456
- 27:** K. Lammertsma, A. W. Ehlers, M. L. Mckee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14750
- 28:** H. Nakazawa, W. E. Buhro, G. Bertrand, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3431
- 29:** B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2003**, 22, 3927
- 30:** P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282
- 31:** A. H. Cowley, R. L. Geerts, C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6523
- 32:** S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 181
- 33:** A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445
- 34:** F. Mathey, N. H. T. Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta.* **2001**, 84, 2938
- 35:** F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1578
- 36:** K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127
- 37:** A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81
- 38:** J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz, *Chem. Commun.* **2004**, 2478
- 39:** G. W. Gribble, W. Sponholtz III, F. L. Switzer, F. J. D'Amato, M. P. Byrn, *Chem. Commun.* **1997**, 11, 993
- 40:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11914
- 41:** J. Ho, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1994**, 13, 1918
- 42:** Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, 12, 3158
- 43:** C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 756
- 44:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2002**, 21, 3196
- 45:** A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3577
- 46:** B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, W. Weng, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, 24, 1390
- 47:** F. Basuli, L. A. Watson, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2003**, 4228
- 48:** F. Basuli, B. C. Bailey, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1924
- 49:** F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10170

- 50:** B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 2657
- 51:** B. T. Sterenberg, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 696
- 52:** J. Sánchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2404
- 53:** T. W. Graham, R. P. Y. Cariou, J. Sánchez-Nieves, A. E. Allen, K. A. Udachin, R. Regragui, A. J. Carty, *Organometallics* **2005**, 24, 2023
- 54:** R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3846
- 55:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, M. L. Mckee, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4063
- 56:** A. T. Termaten, H. Aktas, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2003**, 22, 1827
- 57:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2200
- 58:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, 15, 4509
- 59:** M. Stradiotto, K. L. Fajdala, T. D. Tilley, *Helv. Chim. Acta.* **2001**, 84, 2958
- 60:** J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11159
- 61:** J. C. Bryan, S. J. Geib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2826
- 62 :** F. M. Su, J. C. Bryan, S. Jang, J. M. Mayer, *Polyhedron* **1989**, 10, 1261
- 63:** A. H. Cowley, B. Pellerin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6734
- 64:** J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3643
- 65:** G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 225
- 66:** J. T. Hung, S. W. Yang, P. Chand, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10966
- 67:** A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E. J. Baerends, *Organometallics* **1998**, 17, 2738
- 68:** G. Trinquier, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3842
- 69:** D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, A. Marinetti, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4133
- 70:** J. G. Lee, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Polyhedron* **1986**, 5, 1027
- 71:** A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2831
- 72:** S. Creve, K. Pierloot, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 107
- 73:** S. Grigoleit, A. Alijah, A. B. Rozhenko, R. Streubel, W. W. Schoeller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 223
- 74:** L. Weber, S. Buchwald, D. Lentz, D. Preugschat, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1992**, 11, 2351

- 75:** B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 4463
- 76:** A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1
- 77:** D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 314
- 78:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1997**, 16, 365
- 79:** R. Waterman, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **2003**, 22, 5182
- 80:** R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13350
- 81:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4204



## CHAPITRE 2

### **Complexes de ruthénium à ligand phosphinidène terminal**

## I : Synthèse et caractérisation des complexes phosphinidène Ru( $\eta^6$ -Ar)L(=PMes\*)

Au début de ce travail en 2002, la synthèse de complexes phosphinidènes nucléophiles de ruthénium représentait un défi à part entière puisque, seul un composé électrophile de ruthénium [RuCp\*(CO)<sub>2</sub>(=PN(*i*-Pr<sub>2</sub>))]AlCl<sub>4</sub> avait été décrit [1]. Les deux méthodes que nous avons décidé d'explorer s'inspiraient de celles utilisées pour les complexes nucléophiles de zirconium [2] et d'iridium [3].

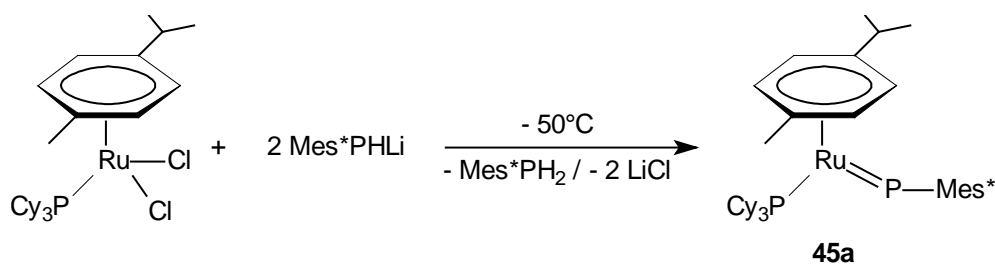
### 1) Synthèse

Nous avons utilisé deux voies de synthèse pour obtenir les complexes phosphinidènes nucléophiles de ruthénium : la transmétallation et la déshydrohalogénéation.

#### 1. a) Transmétallation

Cette méthode n'a été utilisée qu'à partir du complexe RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>) et se déroule en deux étapes.

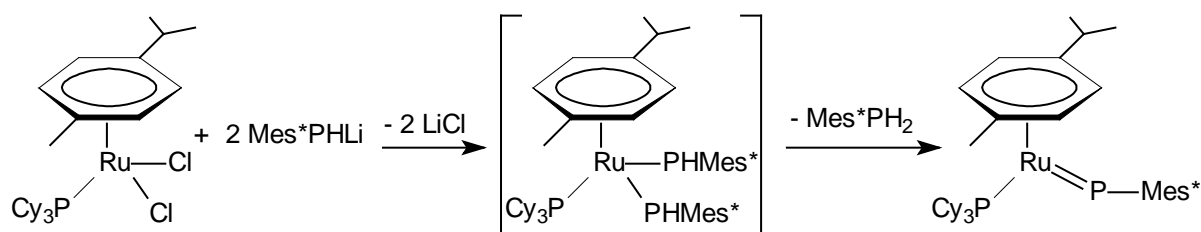
Dans un premier temps, le phosphure de lithium Mes\*PHLi est généré à basse température (- 78°C) par addition de butyllithium sur la phosphine primaire Mes\*PH<sub>2</sub>. Puis, la réaction de transmétallation (à - 50°C) entre deux équivalents de ce dernier et le complexe RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>) permet d'obtenir le complexe phosphinidène attendu Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**45a**) après élimination de LiCl et de Mes\*PH<sub>2</sub> (Equation 1).



Equation 1

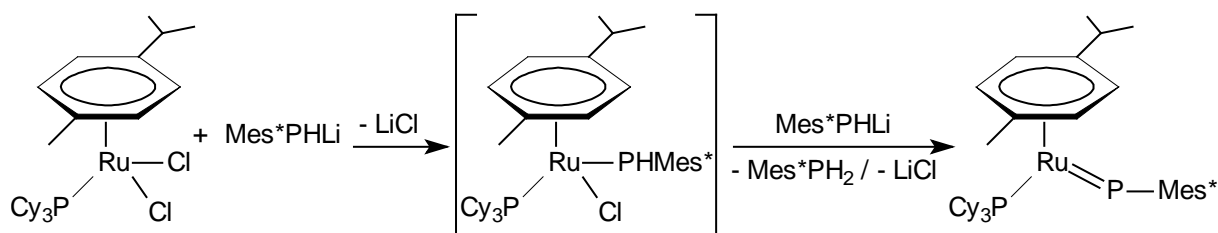
Le mécanisme de cette réaction n'est pas connu mais l'analogie avec certains résultats obtenus dans la littérature permet d'avancer deux hypothèses.

La première est basée sur les études réalisées dans le cas des complexes de zirconium [4]. En effet, la réaction dans le benzène de  $ZrCl_2Cp_2$  avec deux équivalents de  $ArPHLi$  conduit, en présence de la triméthylphosphine, au complexe phosphinidène  $ZrCp_2(PMe_3)(=PAr)$  ( $Ar = Mes^*$ ). Suivant l'encombrement stérique autour du zirconium, les complexes intermédiaires  $ZrCp_2(PHAr)_2$  issus d'une réaction de disubstitution ont pu être observés ( $Ar = Ph, Mes^*$ ) et isolés pour  $Ar = Mes^*$ , le complexe phosphinidène correspondant étant ensuite généré après l'élimination réductrice de  $ArPH_2$ . Nous pouvons envisager ce type d'enchaînement d'étapes élémentaires pour les complexes de ruthénium, les produits de la réaction étant outre le complexe phosphinidène,  $LiCl$  et  $Mes^*PH_2$  (Equation 2).



Equation 2

Une deuxième hypothèse a été également décrite et implique le passage par un complexe intermédiaire résultant de la réaction d'un seul équivalent de  $Mes^*PHLi$ . Le second équivalent de lithien joue ensuite le rôle de base pour conduire au complexe phosphinidène attendu. Les arguments en faveur de ce mécanisme alternatif ont été donnés dans le cas des complexes de zirconium [5]. En effet, lorsque la réaction de  $ZrCl_2Cp^*_2$  et  $MesPHLi$  est réalisée dans le DME, en plus des signaux caractéristiques du complexe  $ZrCp^*_2(PHAr)_2$ , les résonances du complexe  $ZrCp^*_2(PMes)(\mu-Cl)Li(DME)$  ont été identifiées. L'application de ce mécanisme à nos complexes est présentée dans l'équation 3.



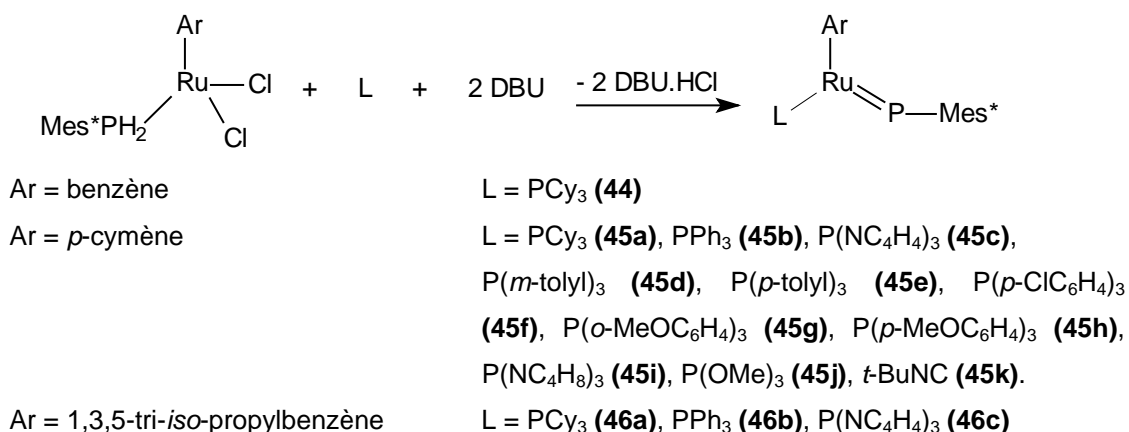
Equation 3

Dans notre cas, quels que soient le solvant utilisé, les substituants (encombrants ou non) portés par le ruthénium, il a été impossible de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels et les deux mécanismes précédemment suggérés semblent envisageables.

### 1. b) Déshydrohalogénéation

#### • A partir de $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{Mes}^*\text{PH}_2)$

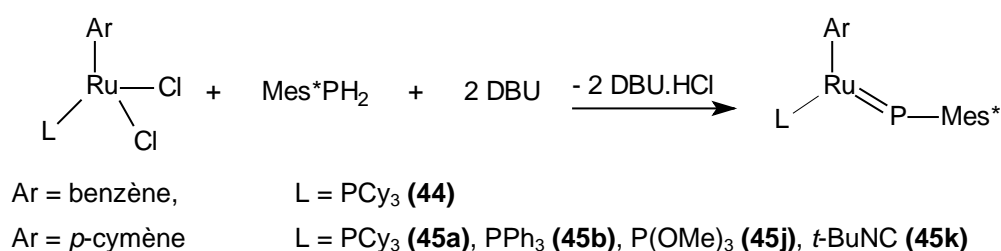
Cette méthode implique l'action d'une base forte le 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ène-7 (DBU) sur le complexe  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{Mes}^*\text{PH}_2)$  (Ar = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène) dans lequel la phosphine primaire  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  est déjà complexée au métal en présence d'un ligand stabilisant donneur de deux électrons (L). La réaction d'abstraction de deux molécules de HCl par DBU à température ambiante en présence de L conduit aux complexes phosphinidènes sous forme de poudre verte avec des rendements variant entre 42% et 95% en fonction des ligands Ar et L (Equation 4).



#### Equation 4

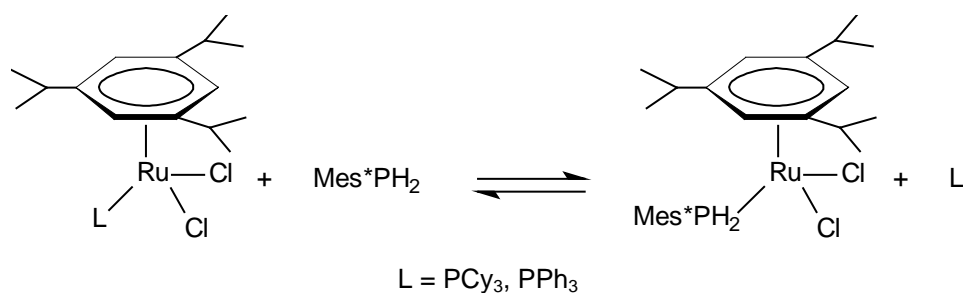
#### • A partir de $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})$

Cette méthode, basée sur le même principe que la précédente, permet également d'obtenir les mêmes complexes phosphinidènes mais cette fois, à partir des complexes  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})$ , dans lesquels le ligand L (avec L = PCy<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, *t*-BuNC) est déjà complexé au métal (Equation 5). Les rendements obtenus en utilisant cette stratégie sont du même ordre que les précédents.



### Equation 5

Il est important de souligner que nous n'observons aucune trace d'échange de phosphine lorsque les complexes RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-Ar)(L) (Ar = benzène, *p*-cymène) sont mis en présence de Mes\*PH<sub>2</sub>. Par contre, lorsque l'arène utilisé est le 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène, l'équilibre suivant s'établit (Equation 6).



### Equation 6

Lors de ces synthèses, nous n'avons observé aucun composé intermédiaire permettant d'apporter des informations sur le mécanisme de la réaction. Toutefois, comme nous le verrons par la suite (voir paragraphe II), l'étude de l'influence des paramètres stériques et électroniques des différents ligands et du substituant porté par le phosphore de la phosphine primaire a permis d'apporter quelques réponses sur le mécanisme de cette voie de synthèse.

## 2) Caractérisation de (η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)Ru=PMes\*

Les complexes phosphinidènes présentent des caractéristiques générales similaires et nous nous concentrerons sur la description détaillée de l'un d'entre eux : Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**45a**). L'influence des différents ligands et substituants sur les

caractéristiques spectroscopiques et structurales sera étudiée en détail dans les parties suivantes de ce chapitre.

## 2. a) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Ce composé, qui est obtenu sous forme de poudre verte, a été caractérisé par les RMN du phosphore 31, du proton et du carbone 13. Des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été également effectuées pour une attribution rigoureuse des signaux des protons et des carbones.

Les données caractéristiques pour ce type de complexe sont surtout le déplacement chimique du phosphore du phosphinidène qui est, de manière générale, très déblindé. Cette valeur est de 812.9 ppm pour **45a**. Elle est comprise dans la fourchette des déplacements chimiques connus pour les phosphinidènes (157.0 ppm [6] – 1007.5 ppm [1]). Le signal de PCy<sub>3</sub> (35.3 ppm) résonne dans la zone classique pour un phosphore tétracoordiné. Nous avons observé une constante de couplage J<sub>PP</sub> de 15 Hz qui suggère une configuration cis du complexe phosphinidène (Figure 1).

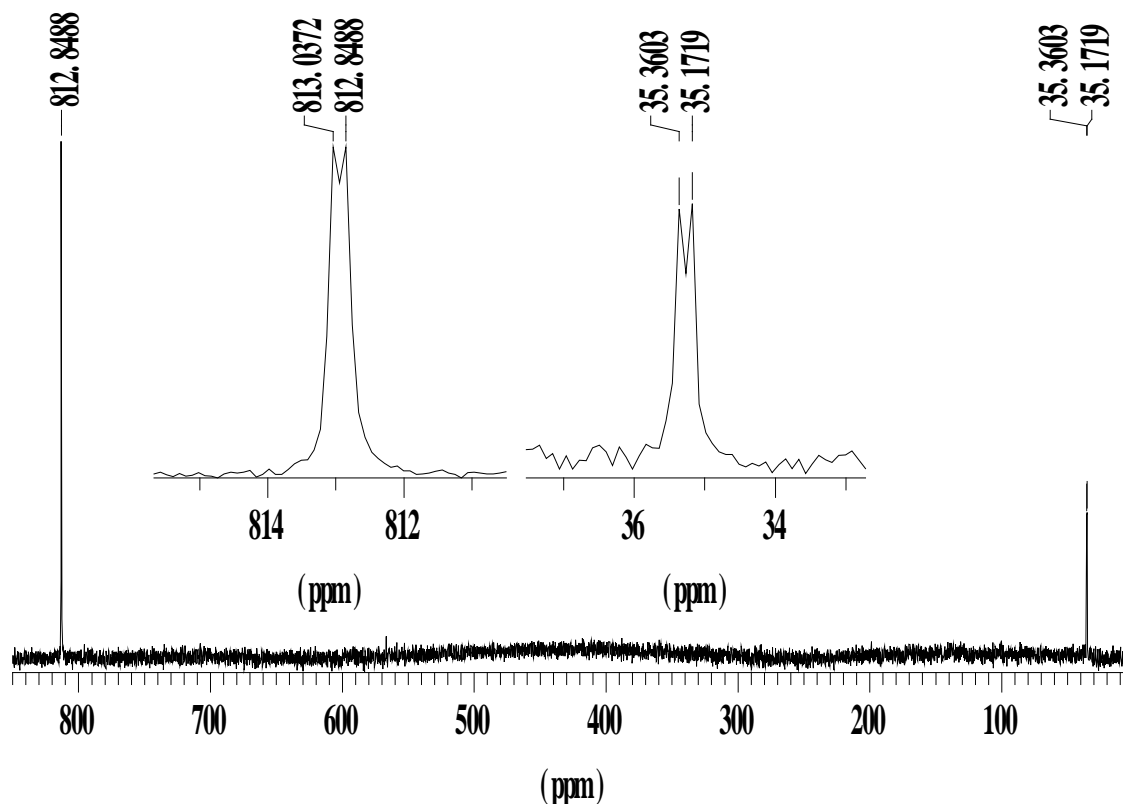
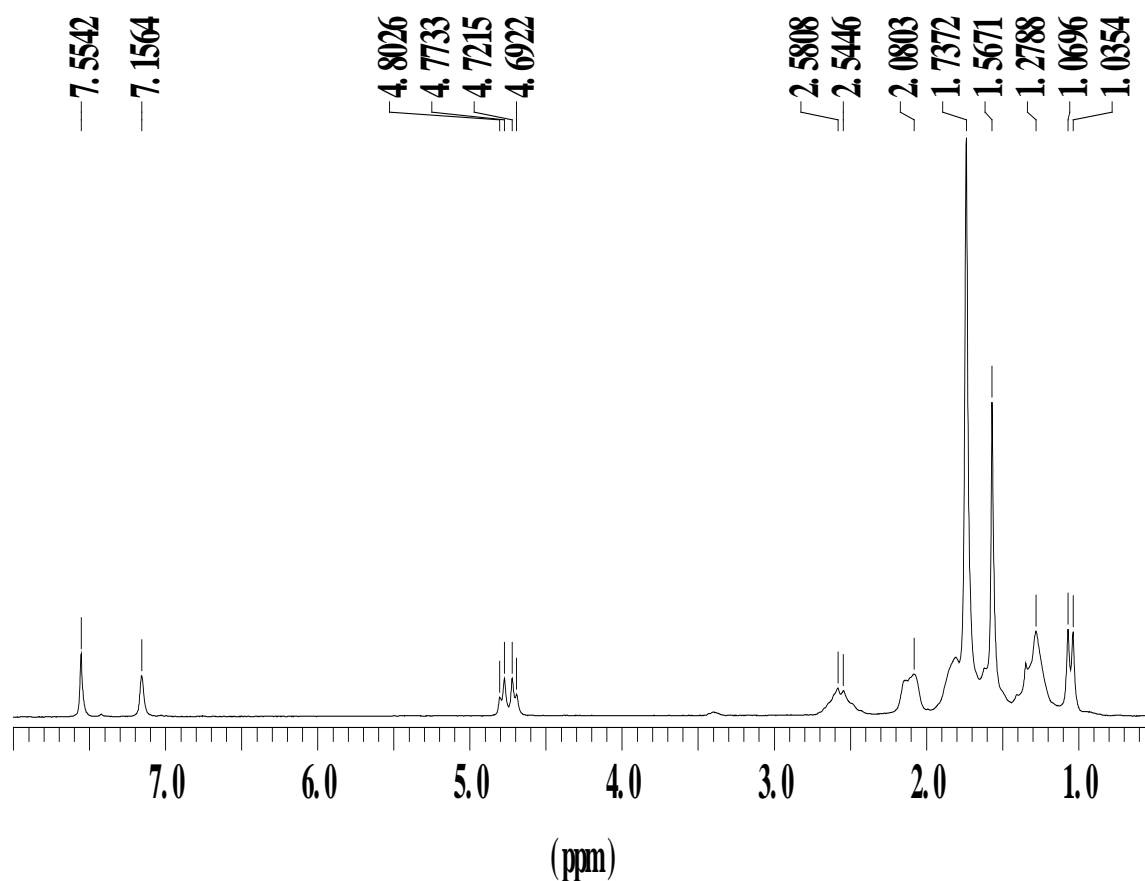


Figure 1 : Spectre RMN du phosphore 31 du complexe Ru(η<sup>6</sup>-p-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*)

En RMN du carbone 13, le carbone *ipso* de Mes\* 176.5 ppm est fortement déblindé en comparaison de celui de la phosphine primaire libre Mes\*PH<sub>2</sub> qui est de 123.3 ppm. Ce déplacement chimique est très caractéristique puisque le même phénomène a également été observé dans la littérature pour les complexes phosphinidènes avec des valeurs comprises entre 164.5 ppm [7] et 178.6 ppm [8].

En RMN du proton, on observe une équivalence des hydrogènes des groupements *tert*-butyles en *ortho* du Mes\* avec un singulet à 1.74 ppm. De même, les hydrogènes aréniques du *p*-cymène résonnent sous forme d'un système AB respectivement à 4.71 ppm et 4.79 ppm et montrent que le ligand *p*-cymène et le substituant Mes\* sont en libre rotation malgré le fort encombrement stérique autour du ruthénium (Figure 2).

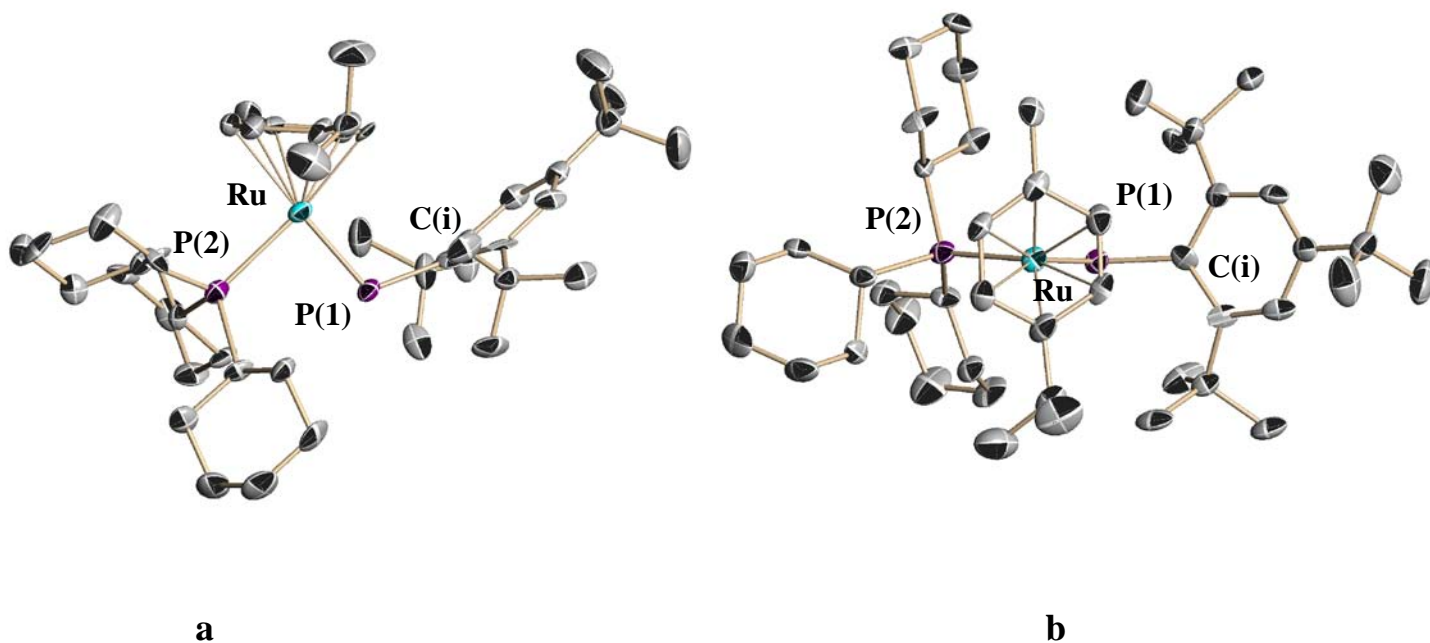


**Figure 2** : Spectre RMN du proton du complexe Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*)

## 2. b) Diffraction des rayons X

Les caractéristiques structurales de ce même complexe ont aussi été étudiées grâce à la détermination de la structure par diffraction de rayons X. La structure RX est représentée à la figure 3 et les distances ainsi que les angles les plus caractéristiques sont regroupés dans le tableau 1.

Le complexe présente une géométrie de type tabouret de piano à deux pieds qui est relativement rare dans la chimie du ruthénium. Sur la vue de dessus (Figure 3a), nous pouvons voir que les atomes Ru, P(1) et P(2) forment un plan quasi-perpendiculaire au cycle *p*-cymène (87.03 °). Il est également intéressant de souligner que les substituants *iso*-propyle et méthyle du ligand arénique sont orientés perpendiculairement au plan P(1), Ru, P(2) vraisemblablement pour minimiser les répulsions stériques. Les effets stériques semblent également être à l'origine du décalage du *p*-cymène par rapport au ruthénium. En effet, les carbones C(2) et C(3) sont significativement plus proches du ruthénium que C(1), C(4), C(5).



**Figure 3** : les deux vues du complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$

**a**: vue de côté, **b**: vue de dessus

La principale caractéristique est la faible longueur de liaison Ru-P(1) 2.201(4) Å par rapport à celle de Ru-P(2) 2.386(4) Å. Cette valeur illustre bien le caractère double partiel de



la liaison du phosphore du phosphinidène avec le ruthénium conformément à ce qui a été observé dans la littérature pour les liaisons M=P (2.0772(9) Å [9] à 2.505(4) Å [10]). Nous avons également un allongement des liaisons C(i)-C(o) allant jusqu'à 0.087 Å, par rapport aux autres liaisons du cycle benzénique de Mes\*. Cette distorsion illustre la perte de planéité de ce dernier. L'origine de cette déformation provient vraisemblablement de la répulsion stérique des deux groupements *ortho-tert-butyle* avec le fragment organométallique.

Un deuxième aspect particulièrement caractéristique d'un complexe phosphinidène est l'angle Ru-P(1)-C(i) qui est ici de 110.5(4) °. Il se situe dans la fourchette des valeurs obtenues précédemment pour des complexes couvés 106.56(9)° [8] à 119.58(6)° [1] (Figure 3b).

Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(PCy <sub>3</sub> )(=PMes*)			
Longueur de liaison (Å)		Angle (°)	
Ru-P(1)	2.201(4)	Ru-P(1)-C(i)	110.5(4)
Ru-P(2)	2.386(4)	P(1)-Ru-P(2)	85.95(14)
P(1)-C(i)	1.840(14)	P(1)-C(i)-C(o)	121.5(10)
C(1)-Ru	2.264(14)		122.8(10)
C(4)-Ru	2.292(13)		
C(2)-Ru	2.175(14)		
C(3)-Ru	2.194(14)		
C(5)-Ru	2.317(12)		
C(6)-Ru	2.322(14)		

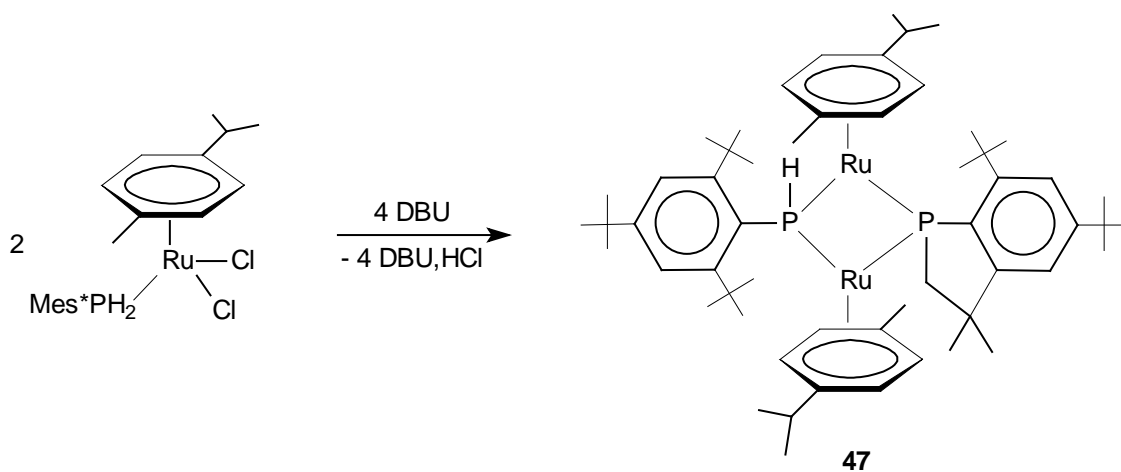
Tableau 1

## II : Etude de l'influence des propriétés électroniques et stériques du fragment organométallique

Comme nous venons de le présenter, nous sommes parvenus à synthétiser toute une famille de complexes à ligand phosphinidène terminal. Cependant, dans l'optique d'une utilisation en synthèse, il apparaît primordial de comprendre et de maîtriser l'influence des paramètres stériques et électroniques des ligands. Nous avons donc réalisé une étude comparative des propriétés spectroscopiques et structurales des complexes en fonction de la sphère de coordination.

### 1) Synthèse

Le premier paramètre sur lequel nous nous sommes concentrés est le rôle joué par le ligand stabilisant L. Sa présence apparaît indispensable à l'obtention d'un complexe phosphinidène puisqu'en son absence, un complexe dinucléaire a pu être isolé. En effet, la réaction, à température ambiante, du complexe  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{Mes}^*\text{PH}_2)$  avec deux équivalents de DBU, conduit au complexe dinucléaire **47** (Equation 7).



Equation 7

Ce complexe, obtenu sous forme de poudre marron avec un bon rendement (81%), a essentiellement été caractérisé par RMN. La formation du cycle phosphaindane est mise en évidence par la présence de plusieurs signaux caractéristiques. Nous observons notamment en RMN du phosphore 31, le signal du phosphore PHMes\* à 48.5 ppm avec une constante de couplage  $J_{PH}$  de 359 Hz caractéristique d'une liaison PH. De même, le signal du CH<sub>2</sub> résonne sous forme d'un multiplet (1.58 ppm) et d'un singulet large (34.4 ppm) respectivement en RMN du proton et du carbone 13. La présence de groupements *tert*-butyle non équivalents ainsi que celle des fragments CH<sub>2</sub> et CMe<sub>2</sub> dans les spectres RMN confirme la formulation proposée pour ce complexe comme cela a déjà été décrit dans la littérature pour les complexes phosphinidènes de ruthénium [8], d'iridium, de rhodium ou de zirconium [11]. En présence d'un ligand, à l'exception du carbonyle pour lequel nous ne sommes pas parvenu à isoler de complexe phosphinidène, tous les autres ligands testés, quelles que soient leurs propriétés électroniques ou stériques, ont conduit aux complexes phosphinidènes avec des rendements quasiment identiques.

La seule différence observée concerne le temps de réaction qui varie en fonction de la voie de synthèse utilisée. En effet, si on réalise la réaction à partir du complexe RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -*p*-cymène)(Mes\*PH<sub>2</sub>) dans lequel la phosphine primaire est déjà complexée au métal, 30 minutes sont nécessaires. Par contre, la conversion totale du complexe RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -*p*-cymène)(L), n'est obtenue qu'après trois heures de réaction.

Nous avons ensuite étudié l'influence du ligand arène avec l'utilisation de trois ligands : le benzène, le *p*-cymène et le 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène. La nature de ce ligand ne semble pas être déterminante puisque pour une phosphine donnée (PCy<sub>3</sub> ou PPh<sub>3</sub>), on obtient dans chaque cas, les complexes phosphinidènes correspondants. La seule différence notable est le temps de réaction plus long (24 heures) du complexe RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -benzène)(L) (L = PCy<sub>3</sub> ou PPh<sub>3</sub>) comparé à ses analogues en *p*-cymène ou en 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène (trois heures).

## 2) Caractéristiques spectroscopiques et structurales

### 2. a) Etude par RMN

D'un point de vue spectroscopique, l'encombrement stérique des ligands L n'influe pas sur le déplacement chimique du phosphore du phosphinidène. En effet, nous n'observons aucune tendance permettant de relier les déplacements chimiques et les angles de cône (Tableau 2).

Par contre, d'un point de vue électronique, plus le ligand est donneur (ou basique) plus le déplacement chimique du phosphore diminue. En effet, excepté le cas particulier du triméthylphosphite, le déplacement chimique du phosphinidène varie dans le même sens que le pK<sub>a</sub> ou que la  $\nu_{\text{CO}}$ . Cette valeur de fréquence de vibration dans les complexes Ni(CO)<sub>3</sub>L est souvent utilisée comme sonde pour évaluer les propriétés électroniques respectives d'une série de ligands et en particulier de phosphines. L'augmentation du pouvoir donneur du ligand se traduit par un blindage du signal en RMN du phosphore 31.

En ce qui concerne les constantes de couplage J<sub>PP</sub>, il est délicat de tenter de mettre en évidence une relation directe avec l'un des deux paramètres (stériques ou électroniques) des phosphines car leurs effets respectifs peuvent être additifs ou au contraire se compenser. En effet, si la phosphine la plus encombrante P(*o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $\theta = 205^\circ$ ) présente la valeur la plus élevée (69 Hz), la moins volumineuse P(OMe)<sub>3</sub> ( $\theta = 107^\circ$ ) n'a pas pour autant la valeur la plus faible (31 Hz). La même observation est également valable au niveau électronique puisque la phosphine la plus basique et la moins donneuse présentent les mêmes constantes de couplage (Tableau 2).

Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(L)(=PMes*)					
L	$\delta_{(=P)}$ (ppm)	<sup>2</sup> J <sub>PP</sub> (Hz)	$\theta$ (°)	$\nu_{\text{CO}}$ (cm <sup>-1</sup> ) *	pK <sub>a</sub>
P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>45c</b>	886.8	15	145	2090.4	-
<i>t</i> -BuNC <b>45k</b>	808.2/879.8	-	~ 95	2073	-

P( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>45f</b>	843.2	46	145	2072.8	1.03
P(OMe) <sub>3</sub> <b>45j</b>	836.9	31	107	2079.5	2.6
PPh <sub>3</sub> <b>45b</b>	835.4	46	145	2068.9	2.73
P( <i>m</i> -tolyl) <sub>3</sub> <b>45d</b>	832.8	46	165	2067.2	3.3
P( <i>p</i> -tolyl) <sub>3</sub> <b>45e</b>	832.0	46	145	2066.7	3.84
P( <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>45h</b>	830.4	46	145	2066.1	4.59
P(NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>3</sub> <b>45i</b>	821.6	7	145	2060.3	-
P( <i>o</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>45g</b>	816.1	69	205	2058.3	9.0
PCy <sub>3</sub> <b>45a</b>	812.9	15	170	2056.4	9.7

\*  $\nu_{CO}$  du complexe Ni(CO)<sub>3</sub>L dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Tableau 2**

Dans le cas des ligands arènes, pour une phosphine donnée (PPh<sub>3</sub> ou PCy<sub>3</sub>), la présence de substituants donneurs sur le benzène blinde également le déplacement chimique du phosphore du phosphinidène. Ce phénomène est illustré par les complexes Ru( $\eta^6$ -arène)(PR<sub>3</sub>)(=PMes\*) (arène = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et R = cyclohexyle, phényle) (Tableau 2). Concernant l'influence du ligand arène sur les constantes de couplage, une tendance apparaît :  $^2J_{PP}$  va augmenter avec le nombre de substituants alkyle sur le cycle aromatique. Cette évolution semble refléter une prédominance des effets électroniques puisque l'augmentation de l'encombrement stérique aurait dû se traduire par une diminution de l'angle P-Ru-P et donc de la constante de couplage [12] (Tableau 3).

Ru( $\eta^6$ -arène)(PR <sub>3</sub> )(=PMes*)			
PR <sub>3</sub>	arène	$\delta_{(=P)}$ (ppm)	$^2J_{PP}$ (Hz)
PPh <sub>3</sub>	benzène <b>29a</b>	845.9	40
	<i>p</i> -cymène <b>45b</b>	835.4	46
	1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>46b</b>	830.5	50
PCy <sub>3</sub>	benzène <b>44</b>	819.1	8
	<i>p</i> -cymène <b>45a</b>	812.9	15
	1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>46a</b>	803.3	21

Tableau 3

Enfin, il est intéressant de souligner que lorsque L est un ligand très peu encombrant (L = *t*-BuNC), on observe, contrairement à tous les autres cas, l'apparition en RMN du phosphore 31 de deux signaux à 879.8 ppm et 808.2 ppm qui suggèrent la présence de deux isomères de complexes phosphinidènes, vraisemblablement Z et E. Chacun des deux isomères a pu être isolé en utilisant des méthodes de synthèse différentes. Le complexe, caractérisé en RMN du phosphore 31 par une résonance à 879.8 ppm, a été obtenu par déshydrohalogénéation à partir du complexe RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -Ar)(PH<sub>2</sub>Mes\*) tandis que l'autre produit ( $\delta_{(=P)} = 808.2$  ppm) résulte de la réaction de RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -Ar)(*t*-BuNC). Toutes nos tentatives de conversion de l'un des isomères en l'autre ont échoué.

En résumé, les variations observées pour les déplacements chimiques peuvent s'expliquer par le fait que plus le ligand (L ou arène) est donneur plus la densité électronique est importante sur le ruthénium et donc plus la rétrodonation du métal sur le phosphore augmente. Concernant les constantes de couplage, il est plus difficile de mettre en place une tendance générale compte tenu des divers paramètres à prendre simultanément en compte.

## 2. b) Etude par diffraction des rayons X

Au cours de nos travaux, les structures cristallines de quatre complexes phosphinidènes ont pu être déterminées : Ru( $\eta^6$ -benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**44**), Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**45a**), Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**46b**) et Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**46c**) [13]. Afin de réaliser une étude comparative la plus complète possible, les résultats concernant le complexe Ru( $\eta^6$ -benzène)(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**29a**) obtenus par l'équipe de Lammertsma sont également utilisés [8]. Les caractéristiques (distances et angles) de ces complexes sont regroupées dans le tableau 4.

Ils possèdent tous une géométrie générale de type tabouret de piano à deux pieds comparable à celle de Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*). Si cette géométrie globale des différents complexes phosphinidènes reste la même, les effets stériques et électroniques des ligands L et arène influencent leurs propriétés structurales.

Ru( $\eta^6$ -arène)(PR <sub>3</sub> )(=PMes*)					
arène	benzène		<i>p</i> -cymène	1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène	
PR <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub> <b>29a</b>	PCy <sub>3</sub> <b>44</b>	PCy <sub>3</sub> <b>45a</b>	PPh <sub>3</sub> <b>46b</b>	P(NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> <b>46c</b>
C( <i>i</i> )-P(1)-Ru (°)	107.80(7)	107.6(8)	110.5(4)	119.4(7)	116.70(13)
P(1)-Ru-P(2) (°)	85.15(2)	86.7(3)	85.95(14)	81.2(2)	83.25(4)
Ru-arène	1.751	1.741	1.760	1.777	1.802
Ru-P(1) (Å)	2.1988(6)	2.237(7)	2.201(4)	2.195(6)	2.2162(12)
Ru-P(2) (Å)	2.3289(6)	2.389(7)	2.386(4)	2.327(5)	2.2257(11)

**Tableau 4**

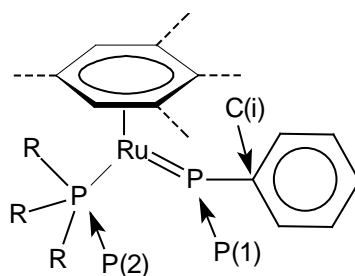


Schéma 2

L'introduction progressive des substituants lorsqu'on passe du benzène au 1,3,5-*iso*-propylbenzène se traduit essentiellement par une ouverture de l'angle C(i)-P(1)-Ru (de  $107.80(7)^\circ$  à  $119.4(7)^\circ$ ), par la diminution de celui formé par les ligands phosphorés P(1)-Ru-P(2) (de  $85.15(2)^\circ$  à  $81.2(2)^\circ$ ) ainsi que par un éloignement du ligand arène Ru-arène (de  $1.751 \text{ \AA}$  à  $1.777 \text{ \AA}$ ) (Tableau 3 et Schéma 2). L'origine de ces modifications structurales est vraisemblablement stérique. Par contre, les conséquences sur la longueur des liaisons métal-phosphine Ru-P(2) semblent être minimales. Ainsi, les liaisons Ru-PPh<sub>3</sub> sont identiques dans **29a** et **46b** et de la même façon, on observe des distances Ru-PCy<sub>3</sub> égales dans **44** et **45a**. L'influence des ligands arène et phosphine ne semble également pas avoir d'effet notable sur la liaison métal-phosphinidène. En effet, les variations restent très faibles. Seul le cas de Ru( $\eta^6$ -benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**44**) se distingue mais il convient de rester prudent sur cette valeur en raison de la mauvaise qualité des cristaux analysés.

Enfin, il est intéressant de souligner un fort raccourcissement de la liaison Ru-P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dans le complexe **46c** par rapport au complexe RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -*p*-cymène)P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $2.282(2) \text{ \AA}$ ) [14]. Les répulsions stériques ne peuvent pas être invoquées pour expliquer cette différence. En effet, **46b** et **46c** possèdent des longueurs Ru-P(2) très différentes ( $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$ ) alors que PPh<sub>3</sub> et P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sont généralement considérées comme isostériques [15]. D'un point de vue électronique, ce fort raccourcissement et la légère élongation de la liaison Ru=P(1) peuvent être rationalisés en examinant les propriétés des ligands phosphinidène et tripyrrolylphosphine : tous deux sont de bons  $\sigma$ -donneurs et de très bons  $\pi$ -accepteurs, contrairement à PPh<sub>3</sub> qui est  $\sigma$ -donneuse et médiocre  $\pi$ -accepteuse. Cela se traduit, pour P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, par un raccourcissement de la liaison Ru-P comme cela a déjà été observé mais de manière plus limitée pour RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PR<sub>3</sub>) (PR<sub>3</sub> = P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et PPh(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) [14] ou pour RuCp\*Cl(PR<sub>3</sub>) (PR<sub>3</sub> = P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, PPh(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, PPh<sub>2</sub>(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)) lorsque les substituants phényle sont remplacés par les pyrrolyles [16]. Par contre, pour PMes\*, la



diminution de la rétrodonation due à la concurrence de  $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  conduit à une légère élongation de la liaison  $\text{Ru}=\text{PMes}^*$  (Figure 4).



Figure 4

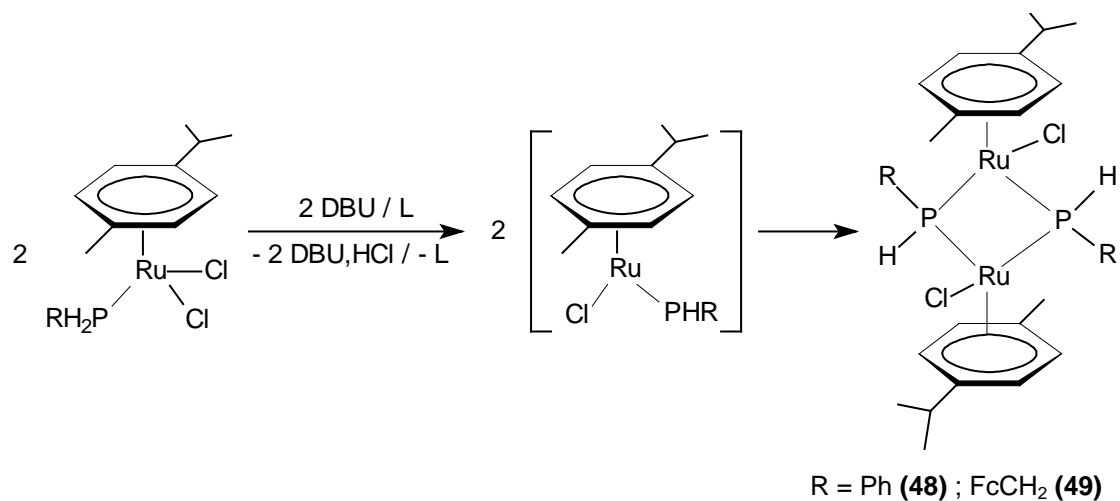
### III : Etude de l'influence du substituant du phosphinidène

#### 1) Synthèse et caractérisation des complexes à ligands phosphures et phosphinidènes dérivés de $\text{PhPH}_2$ et $\text{FcCH}_2\text{PH}_2$

Afin d'évaluer l'influence des propriétés du substituant porté par le phosphinidène, nous avons utilisé  $\text{PhPH}_2$  ( $\theta = 117^\circ$ ) et  $\text{FcCH}_2\text{PH}_2$  ( $\theta = 90^\circ$ ) qui présentent des encombrements stériques beaucoup plus faibles que celui de  $\text{Mes}^*$  ( $\theta = 180^\circ$ ).

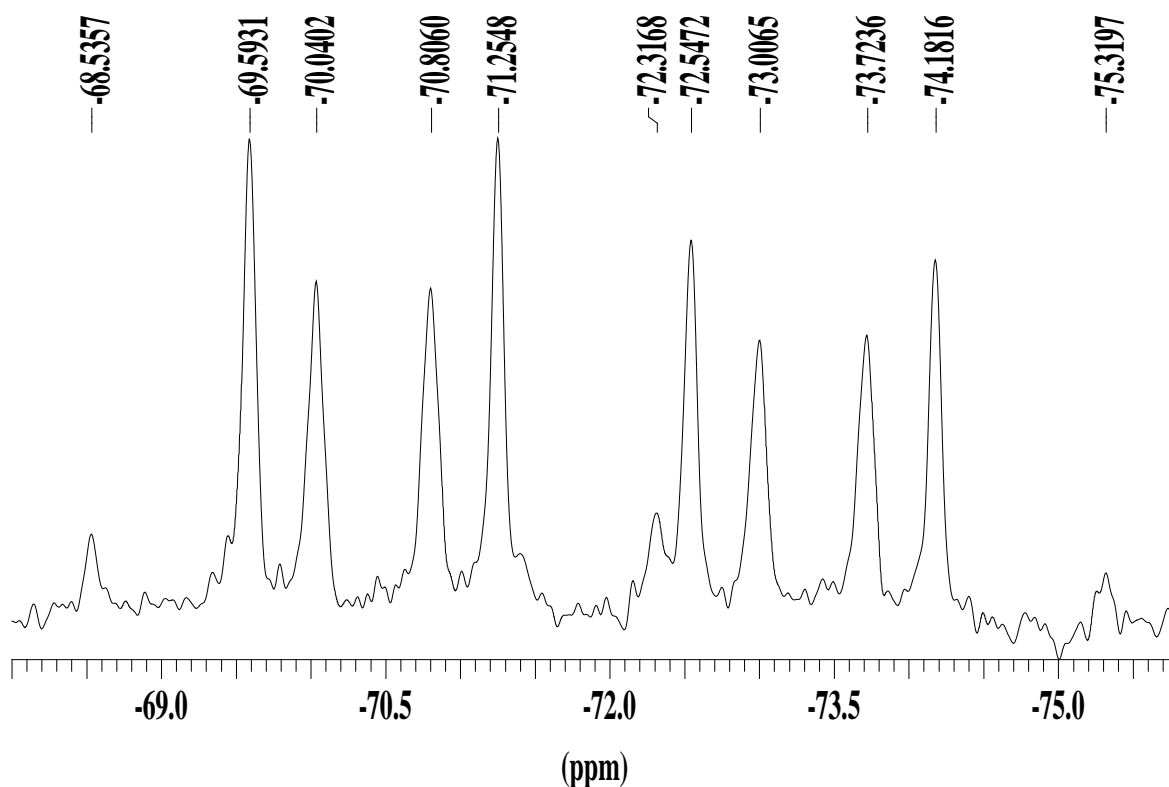
##### 1. a) A partir du complexe $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{RPH}_2)$

La réaction, à température ambiante, du complexe  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{RPH}_2)$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{FcCH}_2$ ) avec deux équivalents de DBU conduit au même résultat en présence ou en l'absence de ligand L. En effet, nous obtenons non pas un complexe phosphinidène mais un complexe dinucléaire diphosphure **48** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) ou **49** ( $\text{R} = \text{FcCH}_2$ ). Ces complexes résultent vraisemblablement de la dimérisation d'un complexe phosphure transitoire à 16 électrons généré par élimination d'un équivalent de  $\text{HCl}$  par le DBU (Equation 8).



Equation 8

Le complexe **48** a été obtenu sous forme de poudre grise avec un bon rendement (78%). Il a été parfaitement caractérisé notamment en RMN du phosphore 31 avec un signal sous forme d'un système AA'XX'. La partie AA' correspond aux deux protons PH tandis que les deux ligands phosphures constituent la partie XX' et résonnent à  $-73.6$  ppm ( $^1J_{PH} = 349$  Hz,  $^2J_{PP} = 428$  Hz et  $^3J_{PH} = 25$  Hz). La structure ainsi que les constantes de couplage ont été déterminées à l'aide du logiciel Windaysy (Figure 5).



**Figure 5:** Spectre RMN du phosphore 31 du complexe **48** (expérimental)

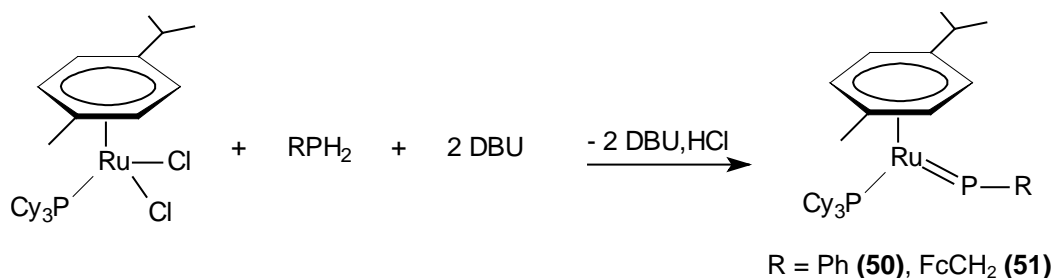
En RMN du proton, le signal caractéristique est celui du PH qui résonne sous forme d'un doublet dédoublé à 5.0 ppm ( $^1J_{HP} = 349$  Hz et  $^3J_{HP} = 25$  Hz).

Pour le complexe **49**, nous retrouvons un signal en RMN du phosphore 31 à  $-65.8$  ppm tout à fait comparable à celui du composé **48**.

Le même type de dimère avait déjà été décrit précédemment pour le complexe de nickel  $[\text{NiCp}(\mu\text{-PHMes})_2]$  [17]. Ainsi en RMN du phosphore 31, le signal du phosphore PH résonne sous forme d'un système AA'XX' à  $-237.0$  ppm ( $^1J_{PH} = 318$  Hz,  $^2J_{PP} = 433$  Hz et  $^3J_{PH} = 21$  Hz) et en RMN du proton, un multiplet à 3.6 ppm est observé.

### 1. b) A partir du complexe $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)$

En changeant de méthode de synthèse, c'est à dire, en partant du complexe dans lequel le ligand L ( $\text{PCy}_3$ ) est déjà complexé au métal et en présence d'une phosphine primaire libre  $\text{RPH}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{FcCH}_2$ ) et de DBU, nous avons observé des signaux très déblindés en RMN du phosphore 31 (786.9 ppm pour le complexe **50** et 841.6 ppm pour **51**). Ces déplacements chimiques sont caractéristiques des complexes phosphinidènes et nous ont permis de proposer la formule suivante pour ces composés (Equation 9). Le ligand  $\text{PCy}_3$  résonne sous forme de doublet à 38.1 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 8$  Hz) et 37.7 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 9$  Hz) respectivement pour **50** et **51**. Toutefois, ces complexes sont très instables et se décomposent rapidement en solution.



**Equation 9**

### 2) Propositions de mécanisme réactionnel

L'étude de l'influence des différents paramètres (propriétés des ligands et du substituant porté par le phosphore) ont donc montré que la nature du substituant mais surtout le choix de la méthode de synthèse étaient déterminants pour l'obtention de complexes phosphinidènes. Ces informations nous ont conduits à formuler des propositions mécanistiques pour la synthèse des complexes  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PR}_3)(=\text{PR})$ .

#### 2. a) A partir du complexe $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{RPH}_2)$

Ce mécanisme s'appuie sur les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre et fait également écho à celui proposé par Lammertsma et al. sans toutefois qu'aucune preuve n'ait pu être avancée dans le cas des complexes de ruthénium [8].

La première étape correspond très vraisemblablement à l'abstraction d'une molécule de HCl par un équivalent de DBU pour donner un complexe chloré transitoire à 16 électrons **I**. En effet, dans le cas des complexes analogues d'iridium, le suivi de la réaction de  $\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$  avec un équivalent de DBU, à basse température montre l'apparition de signaux correspondant au complexe  $\text{IrClCp}^*(\text{PHMes}^*)$  [7]. L'utilisation d'un substituant moins encombrant (Mes à la place de Mes\*) conduit à l'observation du composé dimère  $[\text{IrClCp}^*(\mu\text{-PHMes}^*)]_2$  [7]. De la même façon, dans notre cas la réaction de synthèse des complexes **48** et **49**, suggère le passage par un composé intermédiaire **I** (Schéma 3).

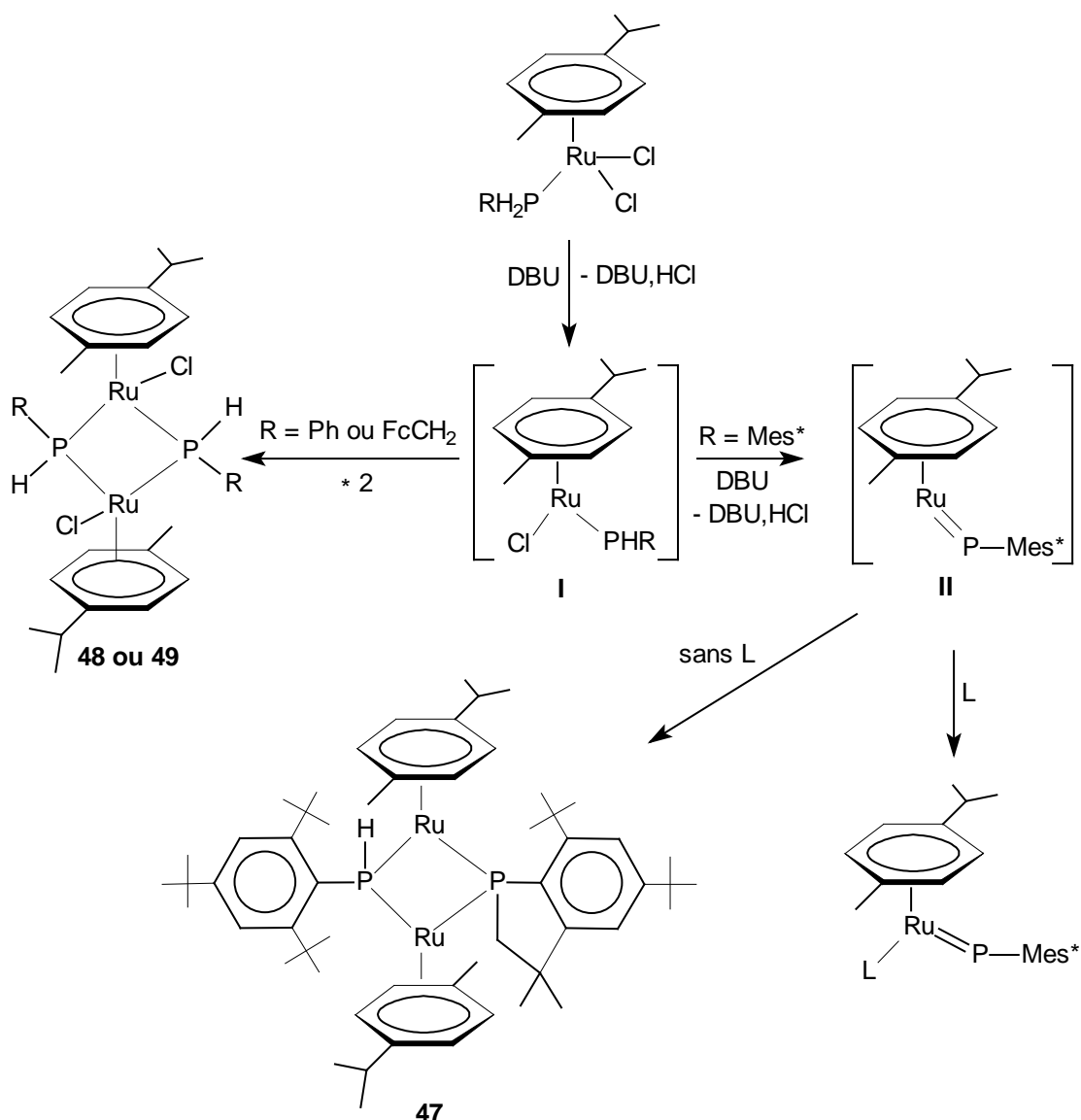


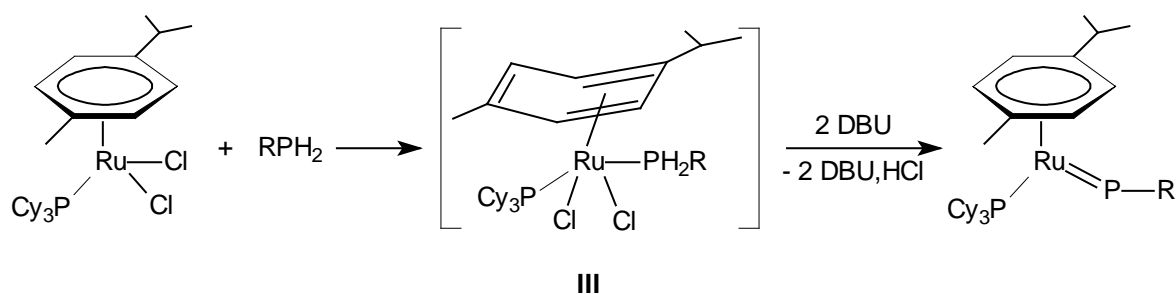
Schéma 3

Puis, deux cas sont à distinguer selon l'encombrement stérique du substituant R porté par le phosphore. Ainsi, comme nous venons de le préciser dans le cas d'un substituant R faiblement encombrant (Ph ou FcCH<sub>2</sub>), le complexe transitoire se dimérise pour donner un complexe dinucléaire (**48** ou **49** respectivement pour R = Ph ou FcCH<sub>2</sub>). Par contre, si R est suffisamment encombré (cas de Mes\*), un deuxième équivalent de DBU vient réagir pour générer le complexe phosphinidène transitoire à 16 électrons **II**. Ce dernier peut ensuite être stabilisé par un ligand L pour donner le complexe phosphinidène à 18 électrons correspondant, ou en l'absence de L se dimériser pour donner, par insertion du phosphore dans une liaison CH d'un méthyle du Mes\*, le complexe **47** (Schéma 3).

### 2. b) A partir du complexe RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)

Deux mécanismes peuvent être proposés pour expliquer la formation des complexes phosphinidènes à partir du complexe RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>).

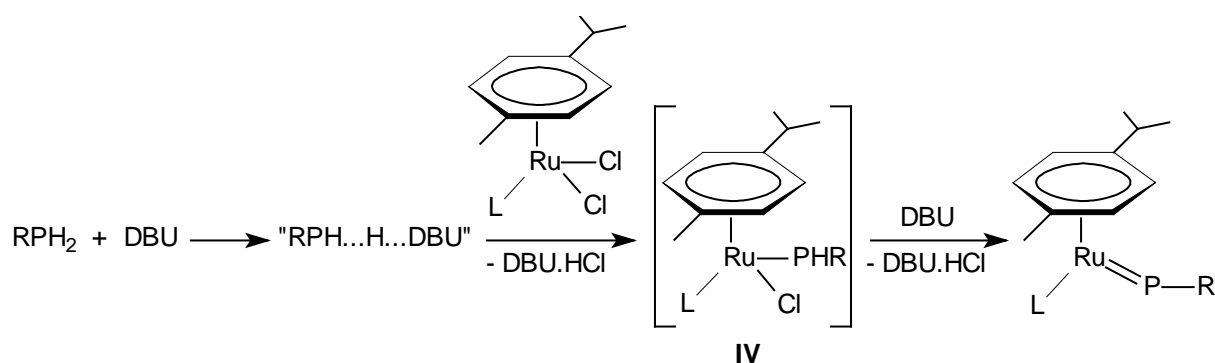
Le premier est inspiré des travaux réalisés par l'équipe de Bennett sur la modification de l'haptacité (passage de η<sup>6</sup> à η<sup>4</sup>) du ligand naphthalène induite par l'addition de phosphines (PEt<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>) sur le complexe Ru(η<sup>6</sup>-naphthalène)(η<sup>4</sup>-1,5-cyclooctadiène) [18]. Dans notre cas, nous pouvons donc envisager la complexation de la phosphine primaire RPH<sub>2</sub> (R = Mes\*, Ph, FcCH<sub>2</sub>) sur le complexe RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>) conduisant à la formation du complexe intermédiaire RuCl<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(PH<sub>2</sub>R) **III**. Ce réarrangement permet l'introduction de la phosphine primaire et donc l'abstraction de deux molécules de HCl par DBU pour conduire ainsi au complexe phosphinidène attendu (Equation 10).



**Equation 10**

Le second mécanisme envisageable s'appuie sur les travaux précédemment réalisés dans notre équipe sur l'assistance d'amines dans la déshydrohalogénéation

d'halogénogermanes [19]. Ce type de réaction de déshydrohalogénéation, sous l'assistance d'une base, peut également être appliquée à l'obtention des complexes phosphinidènes. Dans un premier temps, un équivalent de DBU vient assister la déprotonation de la phosphine primaire pour former un adduit « RPH...H...DBU » capable de réagir avec  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{L})$  et permettant d'accéder au complexe intermédiaire  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{L})(\text{PHR})$  **IV** après élimination de DBU.HCl. Un deuxième équivalent de DBU vient achever la réaction selon le même processus de déshydrohalogénéation intramoléculaire pour générer le complexe phosphinidène correspondant (Equation 11).



Equation 11

### III : Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de complexes phosphinidènes. Nous avons en particulier joué sur plusieurs paramètres (propriétés électroniques des ligands et du substituant du phosphinidène) afin d'évaluer l'influence relative de chacun sur la stabilisation et les propriétés spectroscopiques et structurales des complexes phosphinidènes. Cette étude nous a donc permis d'avoir une vision d'ensemble sur les facteurs déterminants dans sa stabilisation.

Nous avons d'abord montré qu'une condition essentielle était la présence d'un ligand stabilisant L suffisamment donneur. Par contre, l'encombrement stérique de ce dernier ainsi que celui des substituants portés par le ligand arène semble avoir peu d'importance.

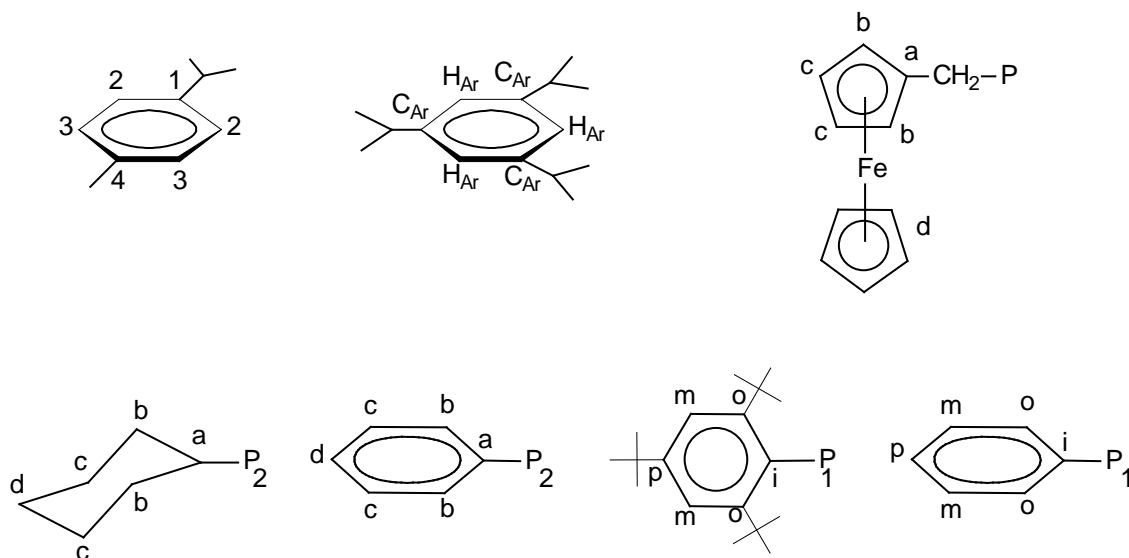
Le second aspect déterminant est le choix d'une méthode de synthèse adaptée dans le cas de substituants peu encombrants sur le phosphore du phosphinidène puisqu'il est nécessaire d'avoir le ligand L préalablement complexé, pour l'obtention d'un complexe phosphinidène terminal. Cependant, nous nous sommes heurtés à un problème de stabilité de ces derniers qui se décomposent très rapidement en solution. Ainsi, même si la taille du substituant n'est pas déterminante pour générer ce type d'espèce, le rôle de protection relatif à l'encombrement stérique se révèle tout aussi important.

Cette étude montre donc la possibilité d'accéder à des complexes phosphinidènes de ruthénium de manière relativement aisée. Enfin, il est intéressant de souligner en vue d'applications en synthèse que l'on dispose d'une assez grande liberté sur le choix des caractéristiques des ligands et des substituants.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthèse des composés de départ

Pour l'attribution des signaux en RMN, la numérotation suivante est adoptée :



- **Mes\*PH<sub>2</sub>**

Cette synthèse se fait en trois étapes selon la méthode décrite dans la littérature [20].

- Mes\*Br

A une solution de Mes\*H (37.81 g ; 141.90 mmol) dans Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (200 mL), est ajouté un excès de Br<sub>2</sub> (12.8 mL ; 249.80 mmol) dans Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (200 mL). Le mélange est laissé sous agitation magnétique à 80°C pendant 4 jours. Lors du retour à température ambiante, un précipité blanc de Mes\*Br se forme. Le produit pur est obtenu après filtration et lavage au méthanol (4 x 150 mL).

Rendement : 86% (39.451 g), PF = 176°C.



**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.34$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.61$  (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $7.52$  (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

- **Mes\*PCl<sub>2</sub>**

BuLi (35.0 mL ; 56.0 mmol) est additionné goutte à goutte à la seringue à une solution de Mes\*Br (16.33 g ; 50.33 mmol) dans le THF (180 mL) à  $-78^\circ\text{C}$ . Le mélange jaune obtenu est ensuite additionné à une solution de PCl<sub>3</sub> (5.0 mL ; 57.30 mmol) dans le THF (10 mL) à  $-78^\circ\text{C}$ . Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures et 15 minutes à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide jaune obtenu est extrait à l'éther (3 x 20 mL). L'évaporation à sec de l'éther conduit à Mes\*PCl<sub>2</sub> sous forme de poudre jaune.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 151.88$  (s) ppm

- **Mes\*PH<sub>2</sub>**

Mes\*PCl<sub>2</sub> est dissout dans le THF (180 mL) et la solution est ajoutée à une suspension de LiAlH<sub>4</sub> (3 g) dans le THF (150 mL) à  $-4^\circ\text{C}$ . Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures 30 minutes. Il est ensuite traité par une solution de HCl dilué (120 mL ; 20%) puis par 30 mL d'eau distillée. Après décantation, la phase organique est extraite au pentane (3 x 60 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pendant 48 heures et filtrée sur célite. Le solvant est évaporé et le produit est obtenu sous forme de poudre blanche après recristallisation dans le pentane (45 mL).

Rendement : 72% (9.990 g), PF =  $145^\circ\text{C}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -130.45$  (t;  $^1J_{\text{PH}} = 207.5$  Hz) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.31$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.57$  (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $4.26$  (d ;  $^1J_{\text{HP}} = 207.5$  Hz; 2H ; PH<sub>2</sub>) ;  $7.55$  (d ;  $^4J_{\text{HP}} = 2.2$  Hz; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

• **FcCH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>**

Cette synthèse se fait en trois étapes selon la méthode décrite dans la littérature.

- **FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>.I [21]**

Une solution de MeI (2.4 mL ; 38.55 mmol) dans le méthanol (2.4 mL) est additionnée à une solution de FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (5 mL ; 25.25 mmol) dans le même solvant à 0°C. Le mélange est porté à reflux pendant 10 minutes. Ensuite, on laisse la solution revenir lentement à température ambiante. L'addition d'éther (50 mL) entraîne une précipitation immédiate de FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>.I. Le solide orangé, obtenu après filtration, est lavé à l'éther et le produit est isolé sous forme de poudre jaune.

Rendement : 97% (9.432 g), PF = 223°C.

- FcCH<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> [22]

On prépare un mélange de P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>.Cl (11 mL ; 77.92 mmol) et de KOH (3.32 g ; 59.21 mmol) dans le méthanol (20 mL) qu'on laisse sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure et 30 minutes. Ce dernier est additionné goutte à goutte à une solution de FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>.I (9.66 g ; 25.07 mmol) dans le méthanol (20 mL). Le mélange est porté à reflux (80°C) pendant 20 heures puis ramené lentement à température ambiante. On additionne ensuite de l'eau distillée (8 mL), de l'éther (25 mL) et de la triéthylamine (9 mL), et le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure. Le précipité jaune formé est éliminé par filtration. L'ajout d'eau distillée (100 mL) et d'éther (100 mL) donne deux phases qui sont ensuite séparées. Après l'extraction à l'éther (3 x 10 mL), le lavage à l'eau distillée (3 x 100 mL) et l'évaporation du solvant, on obtient un solide orange. Le produit est ensuite isolé sous forme de poudre orange par recristallisation dans un mélange dichlorométhane/méthanol (1/1).

Rendement : 76% (5.510 g), PF = 107°C.

- FcCH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub> [23]

Un mélange de FcCH<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (1.05 g ; 3.60 mmol) et de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.68 g ; 0.56 mmol) dans une suspension d'eau distillée (15 mL) et d'éther de pétrole (15 mL) est porté au reflux pendant trois heures. On laisse revenir la solution à température ambiante et les deux phases sont ensuite séparées. La phase organique est lavée à l'eau distillée (3 x 20 mL) et le solvant est évaporé. Le produit est obtenu sous forme de cristaux orange après sublimation.

Rendement : 52% (0.434 g), PF = 46°C.

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = - 130.15 (t ; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 190.1 Hz) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 2.23$  (dt ;  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz ;  $^2J_{\text{HP}} = 2.0$  Hz ; 2H ;  $\text{CH}_2$ ) ; 2.85 (td ;  $^1J_{\text{HP}} = 190.1$  Hz ;  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz ; 2H ;  $\text{PH}_2$ ) ; 3.90 (s ; 4H ;  $\text{C}_b\text{H}$  et  $\text{C}_c\text{H}$ ) ; 3.98 (s ; 5H ;  $\text{C}_d\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 14.58$  (d ;  $^1J_{\text{CP}} = 9.0$  Hz ;  $\text{CH}_2$ ) ; 67.47 (s ;  $\text{C}_c$ ) ; 67.97 (s ;  $\text{C}_b$ ) ; 68.80 (s ;  $\text{C}_d$ ) ; 89.15 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz ;  $\text{C}_a$ ) ppm.

- **$[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})]_2$**

Cette synthèse a été faite selon une méthode décrite dans la littérature [24]. On porte à reflux, pendant quatre heures, un mélange de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4.029 g ; 19.42 mmol) et d' $\alpha$ -terpinène (20.2 mL ; 120.10 mmol) dans l'éthanol (200 mL). Après refroidissement du mélange, on filtre la solution pour récupérer un solide rouge. Les traces d' $\alpha$ -terpinène restantes sont éliminées en lavant le solide au pentane (3 x 30 mL) et le produit est obtenu sous forme de poudre rouge après séchage sous vide.

Rendement : 60% (3.338 g), PF = 250°C (décomposition).

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.26$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 2.14 (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 2.90 (m ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 5.32 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ; 5.46 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 19.00$  (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 22.20 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 30.65 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 80.54 (s ;  $\text{C}_3$ ) ; 81.33 (s ;  $\text{C}_2$ ) ; 96.79 (s ;  $\text{C}_4$ ) ; 101.24 (s ;  $\text{C}_1$ ) ppm.

- **$[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-1,3,5-tri-}i\text{-propylbenzène})]_2$**

Ce composé a été synthétisé selon le mode opératoire décrit dans la littérature [25]. On porte à reflux (235°C) un mélange de  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})]_2$  (0.55 g ; 0.90 mmol) et de 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène (30 mL ; 123.50 mmol) pendant 25 minutes. La solution passe rapidement du rouge vif au marron-rouge foncé. Après refroidissement à température ambiante, la solution est conservée une nuit au réfrigérateur. Le précipité rouge obtenu est filtré sur fritté puis lavé au pentane (3 x 20 mL). Le produit est ensuite extrait avec du

dichlorométhane. Le filtrat est ensuite évaporé pour récupérer le dimère  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-1,3,5-tri-iso-propylbenzène})]_2$  sous forme de cristaux rouges.

Rendement : 60% (0.406 g), PF = 305°C (décomposition).

**RMN  $^1\text{H}$  (250.133 MHz):**  $\delta = 1.26$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz ; 36H ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ; 3.04 (m ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz ; 6H ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ; 5.12 (s ; 6H ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (62.896 MHz):**  $\delta = 24.02$  (s ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ; 31.43 (s ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ; 73.38 (s ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ; 106.86 (s ;  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{PH}_2\text{R})$  et  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})$**

Ce mode opératoire s'inspire de celui décrit dans la littérature [26]. On prépare un mélange de  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-arène})]_2$  (3.11 mmole) ( $\text{Ar} = \text{benzène}, p\text{-cymène}$  ou 1,3,5-tri-iso-propylbenzène) et de deux équivalents de L (6.65 mmole) ( $\text{L} = \text{PCy}_3, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, t\text{-BuNC}, \text{Mes}^*\text{PH}_2, \text{PhPH}_2, \text{FcCH}_2\text{PH}_2$ ) ou) dans le dichlorométhane (150 mL). Ce dernier est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure. Le solvant est évaporé et le solide rouge lavé au pentane. Les produits sont obtenus sous forme de poudre rouge.

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benzène})(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$**

Rendement : 84% (2.098 g), PF = 190°C (décomposition).

RMN dans  $\text{CDCl}_3$

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -23.01$  (t ;  $^1J_{\text{PH}} = 391.3$  Hz) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.36$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ; 1.57 (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ; 5.16 (s ; 6H ;  $\text{CH}_{\text{benzène}}$ ) ; 6.30 (d ;  $^1J_{\text{PH}} = 391.3$  Hz ; 2H ;  $\text{PH}_2$ ) ; 7.60 (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

- **RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-benzène)(PCy<sub>3</sub>)**

Rendement : 88% (1.039 g), PF = 195°C (décomposition).

RMN dans CDCl<sub>3</sub>

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = 30.25 (s) ppm

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):** δ = 1.37 (m; 12H; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>); 1.79 (m; 12H; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>); 2.11 (m; 6H; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>); 2.45 (m; 3H; C<sub>a</sub>H); 5.70 (s; 6H; CH<sub>benzène</sub>) ppm

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (50.323 MHz):** δ = 26.48 (s; C<sub>d</sub>); 27.63 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.2 Hz; C<sub>c</sub>); 29.92 (s; C<sub>b</sub>); 35.90 (d; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 19.4 Hz; C<sub>a</sub>); 87.26 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz; C<sub>benzène</sub>) ppm

- **RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PH<sub>2</sub>Mes\*)**

Rendement: 90% (1.321 g), PF = 168°C

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = -26.89 (t; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 388.7 Hz) ppm

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):** δ = 1.08 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.18 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz; 6H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.25 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.50 (s; 18H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.93 (m; 1H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.49 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz; 2H; C<sub>3</sub>H); 5.10 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz; 2H; C<sub>2</sub>H); 6.49 (d; <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 388.7 Hz; 2H; PH<sub>2</sub>); 7.51 (s; 2H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (50.323 MHz):** δ = 17.56 (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 22.43 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 30.81 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.25 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 33.38 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.17 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.55 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 84.16 (s; C<sub>3</sub>); 86.94 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.6 Hz; C<sub>2</sub>); 98.38 (s; C<sub>4</sub>); 111.61 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4 Hz; C<sub>1</sub>); 122.84 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.2 Hz; C<sub>m</sub>); 151.93 (s; C<sub>p</sub>); 155.62 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.6 Hz; C<sub>o</sub>) ppm

- **RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PH<sub>2</sub>Ph)**

Rendement: 89% (0.544 g), PF = 174°C

RMN dans CDCl<sub>3</sub>

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = -30.32 (t; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 389.1 Hz) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.0$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz; 6H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 1.86 (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 2.51 (m; 1H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 4.95 (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz; 2H;  $\text{C}_3\text{H}$ ); 5.11 (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz; 2H;  $\text{C}_2\text{H}$ ); 5.50 (d;  $^1J_{\text{HP}} = 389.1$  Hz; 2H;  $\text{PH}_2$ ); 7.23 (m; 3H;  $\text{C}_o\text{H}$  et  $\text{C}_p\text{H}$ ); 7.62 (m; 2H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 18.25$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 21.96 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 30.74 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 85.96 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz;  $\text{C}_2$ ); 86.50 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz;  $\text{C}_3$ ); 100.83 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz;  $\text{C}_4$ ); 105.76 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz;  $\text{C}_1$ ); 126.72 (s;  $\text{C}_i$ ); 128.92 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}_o$ ); 131.07 (d;  $^4J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz;  $\text{C}_p$ ); 132.48 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz;  $\text{C}_m$ ) ppm.

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{Fc})$**

Rendement : 86% (0.088 g), PF = 190°C

RMN dans  $\text{CDCl}_3$

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -28.05$  (t ;  $^1J_{\text{PH}} = 358.6$  Hz) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.21$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 6H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 2.16 (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 2.72 (m ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 3.14 (dt ;  $^2J_{\text{HP}} = 7.8$  Hz ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz ; 2H ;  $\text{CH}_2$ ); 4.14 (s ; 5H ;  $\text{C}_d\text{H}$ ); 4.18 (s ; 4H ;  $\text{C}_b\text{H}$  et  $\text{C}_c\text{H}$ ); 4.81 (dt ;  $^1J_{\text{HP}} = 358.6$  Hz ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz ; 2H ;  $\text{PH}_2$ ); 5.20 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.3$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ); 5.32 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.3$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 18.57$  (d ;  $^1J_{\text{CP}} = 28.7$  Hz ;  $\text{CH}_2$ ); 18.60 (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 22.34 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 30.93 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 68.29 (s ;  $\text{C}_c$ ); 68.60 (s ;  $\text{C}_b$ ); 69.17 (s ;  $\text{C}_d$ ); 83.83 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 5.6$  Hz ;  $\text{C}_a$ ); 85.59 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 5.6$  Hz ;  $\text{C}_3$ ); 85.98 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz ;  $\text{C}_2$ ); 102.82 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz ;  $\text{C}_4$ ); 105.77 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz ;  $\text{C}_1$ ) ppm.

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)$**

Rendement : 96% (0.259 g), PF = 173°C

RMN dans  $\text{CDCl}_3$

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 24.86$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.23$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 6H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 1.38 (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ); 1.70 (m; 12H;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ); 1.90 (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 2.25 (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ); 2.53 (m; 3H;  $\text{C}_a\text{H}$ ); 2.94 (m; 1H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 5.32 (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz; 2H;  $\text{C}_3\text{H}$ ); 5.46 (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz; 2H;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 17.99$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 22.58 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 26.61 (s;  $\text{C}_d$ ); 27.69 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}_c$ ); 29.82 (s;  $\text{C}_b$ ); 30.69 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 35.91 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 18.5$  Hz;  $\text{C}_a$ ); 83.99 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 4.6$  Hz;  $\text{C}_3$ ); 88.44 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz;  $\text{C}_2$ ); 94.49 (s;  $\text{C}_4$ ); 106.99 (s;  $\text{C}_1$ ) ppm

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PPh}_3)$**

Rendement : 96% (0.348 g), PF = 170°C (décomposition)

RMN dans  $\text{CDCl}_3$

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 24.36$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.09$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 6H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 1.86 (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 2.85 (m; 1H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 4.98 (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz; 2H;  $\text{C}_3\text{H}$ ); 5.19 (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz; 2H;  $\text{C}_2\text{H}$ ); 7.38 (s; 9H;  $\text{C}_b\text{H}$  et  $\text{C}_d\text{H}$ ); 7.83 (m; 6H;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 17.82$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 21.92 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 30.30 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 87.22 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 4.6$  Hz;  $\text{C}_2$ ); 89.09 (s;  $\text{C}_3$ ); 95.91 (s;  $\text{C}_4$ ); 111.25 (s;  $\text{C}_1$ ); 128.03 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}_b$ ); 130.27 (s;  $\text{C}_d$ ); 133.39 (s;  $\text{C}_a$ ); 134.39 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}_c$ ) ppm.

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{P(OMe)}_3)$**

Rendement : 95% (0.467 g), PF = 198°C (décomposition)

RMN dans  $\text{CDCl}_3$

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 117.32$  (m ;  $^3J_{\text{PH}} = 10.6$  Hz) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.23$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 2.17 (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 2.91 (m ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 3.79 (d ;  $^3J_{\text{HP}} = 10.6$  Hz ; 9H ;  $\text{OCH}_3$ ) ; 5.40 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ; 5.54 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 18.41$  (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $22.03$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $31.02$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $54.28$  (d ;  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.6$  Hz ;  $\text{OCH}_3$ ) ;  $88.87$  (d ;  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.6$  Hz ;  $\text{C}_3$ ) ;  $89.18$  (d ;  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.6$  Hz ;  $\text{C}_2$ ) ;  $101.13$  (s ;  $\text{C}_4$ ) ;  $109.84$  (s ;  $\text{C}_1$ ) ppm.

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{CN}(t\text{-Bu}))$**

Rendement : 96% (0.154 g), PF = 178°C

RMN dans  $\text{CDCl}_3$

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.29$  (d ;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $1.53$  (s ; 9H ;  $\text{CN-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $2.28$  (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $2.82$  (m ;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$  Hz ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $5.39$  (AB ;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.4$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ;  $5.55$  (AB ;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.4$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 10\text{k}$

Si tu veux ne  $8.87$  (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $22.58$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $30.69$  (s ;  $\text{CN-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $31.42$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $58.57$  (s ;  $\text{CN-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $87.32$  (s ;  $\text{C}_3$ ) ;  $87.53$  (s ;  $\text{C}_2$ ) ;  $106.33$  (s ;  $\text{C}_4$ ) ;  $107.78$  (s ;  $\text{C}_1$ ) ppm.

- **$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-1,3,5-tri-}i\text{-propylbenzène})(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$**

Rendement : 83% (0.160 g), PF = 204°C (décomposition)

RMN dans  $\text{CDCl}_3$

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -37.87$  (t ;  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 386.0$  Hz) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.08$  (d ;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$  Hz ; 18H ;  $\text{CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $1.35$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $1.58$  (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $2.54$  (m ; 3H ;  $\text{CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $4.95$  (s ; 3H ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ;  $6.15$  (d ;  $^1\text{J}_{\text{HP}} = 386.0$  Hz ; 2H ;  $\text{PH}_2$ ) ;  $7.53$  (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (62.896 MHz):**  $\delta = 23.05$  (s ;  $\text{CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $30.96$  (s ;  $\text{CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $31.81$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $33.94$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $36.15$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $39.10$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $74.60$  (s ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ;  $116.16$  (s ;  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ;  $123.59$  (d ;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 9.3$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ;  $155.86$  (s ;  $\text{C}_p$ ) ;  $156.63$  (s ;  $\text{C}_o$ ) ppm.



## Synthèse des complexes phosphinidènes

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé trois méthodes pour accéder aux complexes phosphinidènes.

### Méthode 1 : Déshydrohalogénéation des complexes $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$ par DBU (utilisée pour 44, 45a-d, 45g, 45j, 45k et 46a-c)

A un mélange de L (0.45 mmol) (avec L =  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$ ,  $\text{P}(m\text{-tolyl})_3$ ,  $\text{P}(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $t\text{-BuNC}$ ) et de DBU (0.91 mmol) dans le toluène (6 mL), est additionnée une solution rouge de  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$  (0.46 mmol) (avec Ar = benzène, *p*-cymène et 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène) dans le dichlorométhane (4 mL). Le mélange qui prend rapidement une couleur verte foncée, est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes. L'évaporation du solvant donne un solide vert foncé. Le résidu est traité au pentane puis filtré pour l'élimination du précipité blanc de  $\text{DBU.HCl}$ . Après évaporation du solvant, le complexe est obtenu sous forme de poudre verte et recristallisé dans le pentane.

### Méthode 2 : Déshydrohalogénéation du mélange $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})$ et de $\text{RPH}_2$ par DBU (utilisée pour 44, 45a-b, 45j-k, 50, et 51)

On prépare, dans un Schlenk, un mélange de  $\text{RPH}_2$  (0.98 mmol) (avec R =  $\text{Mes}^*$ , Ph et  $\text{Fc-CH}_2$ ) et de deux équivalents de DBU (1.97 mmol) dans le toluène (10 mL). A ce dernier, on additionne, à la canule, une solution rouge de  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})$  (1.03 mmol) (avec Ar = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et L =  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $t\text{-BuNC}$ ) dans le dichlorométhane (8 mL). Le mélange prend lentement une coloration verte et est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant trois ou 24 heures en fonction de l'aryle utilisé (3 heures pour Ar = *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et 24 heures pour Ar = benzène). Le solvant est évaporé et le pentane (15 mL) est additionné. Puis, on filtre pour

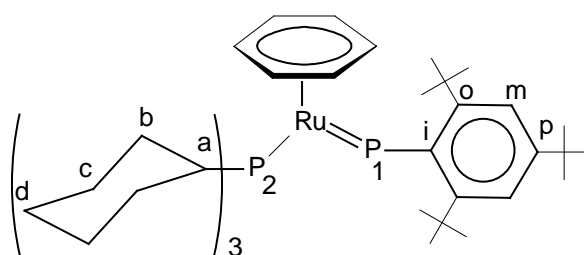
éliminer le précipité blanc de DBU.HCl. Le filtrat est ensuite évaporé à sec et le produit obtenu sous forme de poudre verte. Les produits sont recristallisés dans le pentane.

### Méthode 3 : Transmétallation (utilisée pour 45a)

Cette voie a été utilisée uniquement pour la synthèse du complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**45a**).

L'addition de butyllithium (0.45 mL; 0.72 mmol) sur la solution incolore de  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  (0.187 g; 0.67 mmol) à  $-78^\circ\text{C}$  dans le THF (6 mL) conduit à un mélange jaune de lithien  $\text{Mes}^*\text{PHLi}$ . La solution est laissée à température ambiante pendant une heure et le solvant est évaporé à sec. A ce solide jaune, on additionne du toluène (6 mL). La solution jaune obtenue est ensuite additionnée, goutte à goutte, sur la solution rouge de  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)$  (0.184 g; 0.31 mmol) dans le dichlorométhane (4 mL) à  $-50^\circ\text{C}$ . Le mélange marron, qui prend lentement une couleur verte foncé, est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant deux heures. Le solvant est ensuite évaporé et 2 mL de pentane sont ensuite additionnés. Après filtration et élimination de LiCl, le complexe phosphinidène **45a** est obtenu par recristallisation dans le pentane sous forme de poudre verte avec un rendement de 51% (0.125 g).

- $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**44**) (méthodes 1 et 2)



La recristallisation dans le pentane de ce complexe a permis l'obtention des cristaux verts de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ainsi que la liste des distances et angles sont fournies en annexe. Rendement : 42% (0.187 g).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 38.09$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 7.6$  Hz;  $\text{P}_2$ ); 819.06 (d;  $^2J_{\text{PP}} = 7.6$  Hz;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.31$  (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ); 1.57 (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.69 (s; 18H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.83 (m; 12H;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ); 2.07 (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ); 2.58 (m; 3H;  $\text{C}_a\text{H}$ ); 4.69 (s; 6H;  $\text{CH}_{\text{benzène}}$ ); 7.56 (s; 2H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

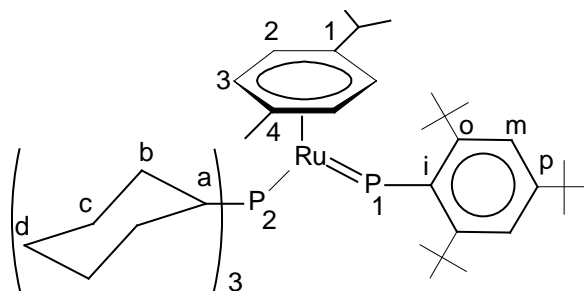
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 27.41$  (s;  $\text{C}_d$ ); 28.32 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}_c$ ); 30.46 (s;  $\text{C}_b$ ); 31.88 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 32.35 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 34.93 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 36.26 (dd;  $^1J_{\text{CP}} = 19.4$  Hz;  $^3J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz;  $\text{C}_a$ ); 38.14 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 81.90 (s;  $\text{C}_{\text{benzène}}$ ); 119.69 (s;  $\text{C}_m$ ); 145.69 (s;  $\text{C}_p$ ); 145.95 (s;  $\text{C}_o$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 68.54 ; H, 9.31

% trouvés : C, 67.89 ; H, 9.05

- **$\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (45a) (méthodes 1, 2 et 3)**



La recristallisation dans un mélange hexaméthylsiloxane/éther (10/1) a permis l'obtention des cristaux verts de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ainsi que la liste des distances et angles sont fournies en annexe. Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 95% (0.780 g), PF = 168°C (décomposition)

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 35.27$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 15.3$  Hz;  $\text{P}_2$ ); 812.94 (d;  $^2J_{\text{PP}} = 15.3$  Hz;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 1.05$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz; 6H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 1.31 (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ); 1.57 (s; 9H,  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.74 (s; 18H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.76 (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 1.93 (m;

6H; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>); 2.11 (m; 12H; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>); 2.56 (m; 4H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et C<sub>a</sub>H); 4.71 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz; 2H; C<sub>3</sub>H); 4.79 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz; 2H; C<sub>2</sub>H); 7.56 (d; <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3.9 Hz; 2H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.613 MHz):** δ = 18.74 (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 24.42 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 27.37 (s; C<sub>d</sub>); 28.35 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.2 Hz; C<sub>c</sub>); 30.33 (s; C<sub>b</sub>); 31.29 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.95 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32.80 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.93 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 36.84 (s; C<sub>a</sub>); 38.77 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 81.46 (s; C<sub>3</sub>); 86.07 (s; C<sub>2</sub>); 89.58 (s; C<sub>4</sub>); 103.53 (s; C<sub>1</sub>); 119.09 (s; C<sub>m</sub>); 145.35 (s; C<sub>p</sub>); 145.99 (s; C<sub>o</sub>); 176.52 (C<sub>i</sub>)\* ppm.

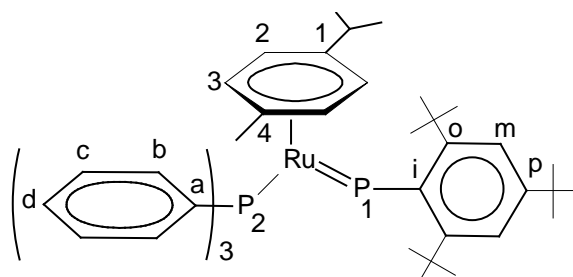
\* déplacement chimique déterminé sur les spectres RMN 2D.

**Analyse élémentaire :** C<sub>46</sub>H<sub>76</sub>P<sub>2</sub>Ru

% calculés : C, 69.75 ; H, 9.67

% trouvés : C, 69.65 ; H, 9.47

• **Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45b) (méthodes 1 et 2)**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 94% (0.177 g), PF = 120°C (décomposition)

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = 38.75 (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 45.8 Hz; P<sub>2</sub>); 835.36 (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 45.8 Hz; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.13 MHz):** δ = 0.93 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz; 6H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.54 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.63 (s; 18H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.77 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.42 (m; 1H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.58 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz; 2H; C<sub>3</sub>H); 4.61 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz; 2H; C<sub>2</sub>H); 7.12 (s<sub>large</sub>; 9H; C<sub>b</sub>H et C<sub>d</sub>H); 7.54 (s<sub>large</sub>; 2H; C<sub>m</sub>H); 7.94 (m; 6H; C<sub>c</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.613 MHz):** δ = 18.94 (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 24.36 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 30.79 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.95 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32.84 (d; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.4 Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.91 (s; C<sub>p</sub>-C-

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.66 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 84.65 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz; C<sub>2</sub>); 87.22 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz; C<sub>3</sub>); 91.47 (s; C<sub>4</sub>); 105.02 (s; C<sub>1</sub>); 119.39 (s; C<sub>m</sub>); 127.73 (s; C<sub>b</sub>); 129.14 (s; C<sub>d</sub>); 135.30 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.1 Hz; C<sub>c</sub>); 139.64 (d; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 38.8 Hz; C<sub>a</sub>); 145.67 (s; C<sub>p</sub>); 145.85 (s; C<sub>o</sub>); 183.59 (C<sub>i</sub>) ppm.

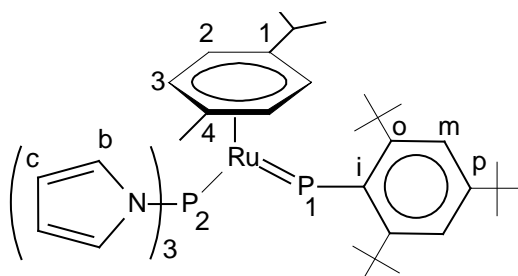
\* déplacement chimique déterminé sur les spectres RMN 2D.

**Analyse élémentaire : C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>P<sub>2</sub>Ru**

% calculés : C, 71.38 ; H, 7.55

% trouvés : C, 71.48 ; H, 7.73

• **Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45c) (méthode 1)**



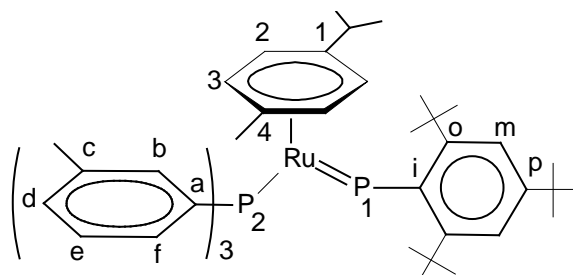
Le produit a été obtenu sous forme d'une pâte verte.

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = 95.16 (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15.3 Hz; P<sub>2</sub>); 886.77 (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15.3 Hz; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):** δ = 0.83 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz; 3H; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 1.16 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz; 3H; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 1.30 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.48 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.56 (s; 18H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.64 (m; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz; 1H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.67 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz; 2H; C<sub>3</sub>H); 4.79 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz; 2H; C<sub>2</sub>H); 6.33 (s<sub>large</sub>; 6H; C<sub>c</sub>H); 7.18 (s<sub>large</sub>; 6H; C<sub>b</sub>H); 7.54 (d; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz; 2H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (50.323 MHz):** δ = 19.16 (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 24.12 (s; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 24.36 (s; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 30.81 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.53 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.82 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.87 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.57 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 89.29 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.6 Hz; C<sub>3</sub>); 91.56 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.7 Hz; C<sub>2</sub>); 97.85 (s; C<sub>4</sub>); 110.69 (s; C<sub>1</sub>); 111.82 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.6 Hz; C<sub>c</sub>); 119.64 (s; C<sub>m</sub>); 125.50 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.3 Hz; C<sub>b</sub>); 146.14 (s; C<sub>p</sub>); 146.73 (s; C<sub>o</sub>); 154.43 (d; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4 Hz; C<sub>i</sub>) ppm.

• **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(*m*-tolyl)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45d) (méthode 1)**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 92% (0.246 g)

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 38.78$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 45.8$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ;  $832.77$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 45.8$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 0.99$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $1.55$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $1.63$  (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $1.82$  (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $2.15$  (s ; 9H ;  $\text{C}_c\text{-CH}_3$ ) ;  $2.59$  (m ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $4.59$  (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ;  $4.71$  (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ;  $6.97$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_d\text{H}$ ) ;  $7.10$  (t ;  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_e\text{H}$ ) ;  $7.52$  (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ;  $7.71$  (t ;  $^3J_{\text{HP}} = 8.4$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_f\text{H}$ ) ;  $7.97$  (d ;  $^3J_{\text{HP}} = 10.6$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_b\text{H}$ ) ppm.

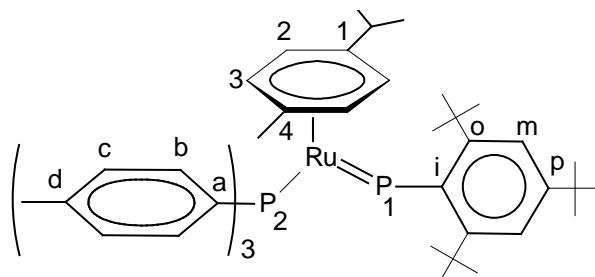
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 18.98$  (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $21.68$  (s ;  $\text{C}_c\text{-CH}_3$ ) ;  $24.40$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ;  $30.88$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $31.97$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $32.78$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $34.91$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $38.71$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $84.62$  (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz ;  $\text{C}_3$ ) ;  $87.30$  (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz ;  $\text{C}_2$ ) ;  $91.03$  (s ;  $\text{C}_4$ ) ;  $104.67$  (s ;  $\text{C}_1$ ) ;  $119.22$  (s ;  $\text{C}_m$ ) ;  $127.60$  (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 9.4$  Hz ;  $\text{C}_e$ ) ;  $129.92$  (s ;  $\text{C}_d$ ) ;  $132.10$  (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz ;  $\text{C}_f$ ) ;  $136.34$  (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 13.9$  Hz ;  $\text{C}_b$ ) ;  $137.04$  (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz ;  $\text{C}_c$ ) ;  $139.67$  (d ;  $^1J_{\text{CP}} = 37.9$  Hz ;  $\text{C}_a$ ) ;  $145.50$  (s ;  $\text{C}_p$ ) ;  $145.85$  (s ;  $\text{C}_o$ ) ;  $154.44$  (d ;  $^1J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz ;  $\text{C}_i$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{P}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 72.12 ; H, 7.90

% trouvés : C, 71.98 ; H, 7.83

- **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45e)**

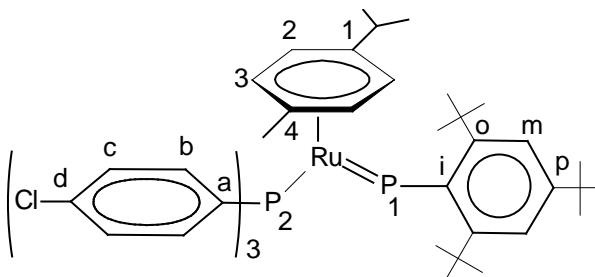


Ce complexe n'a pas été isolé. L'étude RMN a été réalisée sur une solution de ce complexe synthétisé en utilisant la méthode d'échange de ligand (PCy<sub>3</sub> par P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 36.40$  (d ;  $^2J_{PP} = 45.8$  Hz ; P<sub>2</sub>) ;  $831.97$  (d ;  $^2J_{PP} = 45.8$  Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta = 0.98$  (d ;  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.56 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.67 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.83 (s ; 3H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 2.10 (s ; 9H ; C<sub>d</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 2.57 (m ; 1H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 4.62 (AB ;  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz ; 2H ; C<sub>3</sub>H) ; 4.66 (AB ;  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz ; 2H ; C<sub>2</sub>H) ; 7.06 (d ;  $^3J_{HP} = 7.2$  Hz ; 6H ; C<sub>b</sub>H) ; 7.55 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ; 7.92 (s<sub>large</sub> ; 6H ; C<sub>c</sub>H) ppm.

- **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(*p*-ClPh)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45f)**

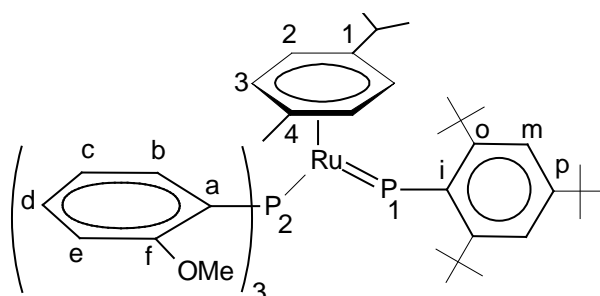


Ce complexe n'a pas été isolé. L'étude RMN a été réalisée sur une solution de ce complexe synthétisé en utilisant la méthode d'échange de ligand (PCy<sub>3</sub> par P(*p*-ClPh)<sub>3</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 37.15$  (d ;  $^2J_{PP} = 45.8$  Hz ; P<sub>2</sub>) ;  $843.17$  (d ;  $^2J_{PP} = 45.8$  Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 0.86$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 1.51 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.57 (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.88 (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 2.32 (m ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 4.48 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ; 4.52 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ; 7.19 (d ;  $^3J_{\text{HP}} = 7.4$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_b\text{H}$ ) ; 7.55 (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ; 7.62 ( $s_{\text{large}}$  ; 6H ;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ppm.

• **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(*o*-MeOPh) $_3$ )(=PMes\*) (45g) (méthode 1)**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbonés, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 70% (0.494 g)

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 26.56$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 68.7$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ; 816.10 (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 68.7$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 1.07$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 1.17 (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 1.35 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.55 (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.57 (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.82 (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 2.73 (m ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 3.16 (s ; 9H ; O-CH $_3$ ) ; 4.71 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ; 4.89 (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ; 6.50 (m ; 3H ;  $\text{C}_b\text{H}$ ) ; 6.85 (t ;  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_c\text{H}$  et  $\text{C}_d\text{H}$ ) ; 7.05 (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ; 7.50 (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ; 8.05 (m ; 3H ;  $\text{C}_e\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 19.73$  (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 24.10 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 24.38 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 30.88 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ; 31.58 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 32.02 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 32.99 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 34.87 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 38.66 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 38.92 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 55.09 (s ; O-CH $_3$ ) ; 82.65 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz ;  $\text{C}_3$ ) ; 85.23 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz ;  $\text{C}_2$ ) ; 92.83 (s ;  $\text{C}_4$ ) ; 104.94 (s ;  $\text{C}_1$ ) ; 110.36 (s ;  $\text{C}_b$ ) ; 111.49 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 119.70 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 121.30 (s ;  $\text{C}_d$ ) ; 130.12 (s ;  $\text{C}_c$ ) ; 134.40 (s ;  $\text{C}_e$ ) ; 144.76 (s ;  $\text{C}_o$ ) ; 145.35 (s ;  $\text{C}_p$ ) ; 145.99 (s ;  $\text{C}_o$ ) ; 160.54 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz ;  $\text{C}_f$ ) ; 162.13 (d ;  $^1J_{\text{CP}} = 16.7$  Hz ;  $\text{C}_a$ ) ppm

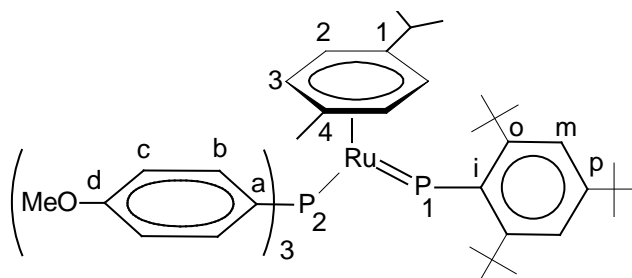
**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$



% calculés : C, 68.11 ; H, 7.47

% trouvés : C, 68.38 ; H, 7.52

• **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(*p*-MeOPh)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45h)**

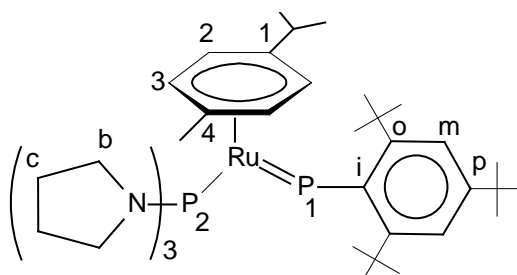


Ce complexe n'a pas été isolé. L'étude RMN a été réalisée sur une solution de ce complexe synthétisé en utilisant la méthode d'échange de ligand (PCy<sub>3</sub> par P(*p*-MeOPh)<sub>3</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 34.51$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 45.8 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 830.36 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 45.8 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta = 0.98$  (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.55 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.67 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.84 (s ; 3H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 2.54 (m ; 1H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 3.30 (s ; 9H ; C<sub>d</sub>-OCH<sub>3</sub>) ; 4.61 (AB ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz ; 2H ; C<sub>3</sub>H) ; 4.69 (AB ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz ; 2H ; C<sub>2</sub>H) ; 6.86 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 7.8 Hz ; 6H ; C<sub>b</sub>H) ; 7.54 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ; 7.92 (s<sub>large</sub> ; 6H ; C<sub>c</sub>H) ppm.

• **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45i)**

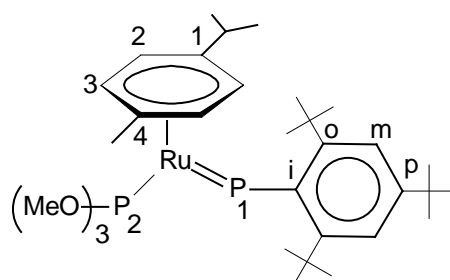


Ce complexe n'a pas été isolé. L'étude RMN a été réalisée sur une solution de ce complexe synthétisé en utilisant la méthode d'échange de ligand (PCy<sub>3</sub> par P(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 107.78$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 7.4 Hz ; P<sub>2</sub>) ;  $821.56$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 7.4 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta = 1.06$  (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $1.56$  (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $1.71$  (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $1.83$  (s ; 3H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ;  $2.67$  (m ; 1H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $3.12$  (d ; <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 4.1 Hz ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ;  $3.34$  (d ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 3.9 Hz ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ;  $4.77$  (AB ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz ; 2H ; C<sub>3</sub>H) ;  $4.85$  (AB ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz ; 2H ; C<sub>2</sub>H) ;  $7.52$  (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

- **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(OMe)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (45j) (méthodes 1 et 2)**



Rendement : 95% (0.051 g)

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 140.83$  (dq ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 30.5 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14.7 Hz ; P<sub>2</sub>) ;  $836.86$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 30.5 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (300.13 MHz):**  $\delta = 1.03$  (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $1.30$  (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $1.56$  (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $1.63$  (s ; 3H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ;  $3.43$  (m ; 1H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $3.66$  (d ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.7 Hz ; 9H ; P<sub>2</sub>-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $4.86$  (s ; 4H ; C<sub>2</sub>H et C<sub>3</sub>H) ;  $7.54$  (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

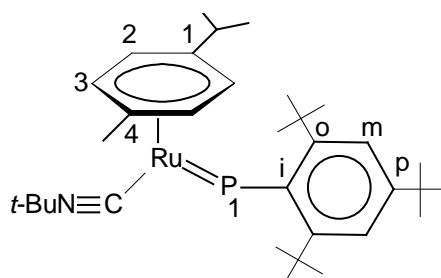
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.468 MHz):**  $\delta = 19.33$  (s ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ;  $23.52$  (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $30.91$  (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $31.29$  (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $31.59$  (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $32.31$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.5 Hz ; P<sub>2</sub>-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $36.62$  (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $38.24$  (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $84.13$  (s ; C<sub>3</sub>) ;  $85.79$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.5 Hz ; C<sub>2</sub>) ;  $99.59$  (s ; C<sub>4</sub>) ;  $109.83$  (s ; C<sub>1</sub>) ;  $119.57$  (s ; C<sub>m</sub>) ;  $145.29$  (s ; C<sub>p</sub>) ;  $148.79$  (s ; C<sub>o</sub>) ;  $160.00$  (s ; C<sub>i</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire :** C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru

% calculés : C, 58.57 ; H, 8.24

% trouvés : C, 58.09 ; H, 8.18

• **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(CN*t*-Bu)(=PMes\*) (45k)**



**Méthode 1 : isomère 1**

Rendement : 76% (0.331 g)

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 879.81$  (s) ppm

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.16$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 6H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.22 (s; 9H; N-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.45 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.70 (s; 18H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.17 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.73 (m; 1H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.29 (s; 4H; C<sub>2</sub>H et C<sub>3</sub>H); 7.54 (s; 2H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 19.27$  (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 21.07 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.34 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.49 (s; N-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 33.73 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 33.88 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.19 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.66 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 52.59 (s; N-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 85.22 (s; C<sub>3</sub>); 86.97 (s; C<sub>2</sub>); 95.72 (s; C<sub>4</sub>); 106.58 (s; C<sub>1</sub>); 119.02 (s; C<sub>m</sub>); 145.54 (s; C<sub>p</sub>); 153.95 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz; C<sub>o</sub>); 159.76 (s; P<sub>1</sub>-C=N) ppm.

**Analyse élémentaire :** C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>NPRu

% calculés : C, 66.63 ; H, 8.81

% trouvés : C, 66.75 ; H, 9.02

**Méthode 2 : isomère 2**

Rendement : 85% (0.329 g)

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 808.23$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.16$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 6H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 1.22 (s; 9H;  $\text{N-C-(CH}_3)_3$ ); 1.34 (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.56 (s; 18H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.68 (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 2.72 (m; 1H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 4.85 (s; 4H;  $\text{C}_2\text{H et C}_3\text{H}$ ); 7.53 (s; 2H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

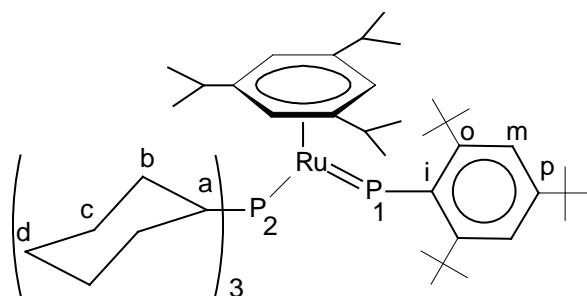
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 19.40$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 21.09 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 24.03 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 31.55 (s;  $\text{N-C-(CH}_3)_3$ ); 32.61 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 32.76 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 34.98 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 38.14 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 52.64 (s;  $\text{N-C-(CH}_3)_3$ ); 82.21 (s;  $\text{C}_3$ ); 85.46 (s;  $\text{C}_2$ ); 102.02 (s;  $\text{C}_4$ ); 109.92 (s;  $\text{C}_1$ ); 119.70 (s;  $\text{C}_m$ ); 149.14 (s;  $\text{C}_p$ ); 154.40 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz;  $\text{C}_o$ ); 160.02 (s;  $\text{P}_1\text{-C=N}$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{NPRu}$

% calculés : C, 66.63 ; H, 8.81

% trouvés : C, 66.31 ; H, 8.62

•  **$\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-iso-propylbenzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (46a) (méthode 1)**



Rendement : 90% (0.125 g)

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121.495 MHz):**  $\delta = 29.29$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 20.7$  Hz;  $\text{P}_2$ ); 803.33 (d;  $^2J_{\text{PP}} = 20.7$  Hz;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (300.13 MHz):**  $\delta = 1.12$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 18H;  $\text{CH-(CH}_3)_2$ ); 1.31 (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ); 1.54 (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.81 (s; 18H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 1.93 (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ); 2.11 (m; 12H;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ); 2.56 (m; 6H;  $\text{C}_a\text{H et CH-(CH}_3)_2$ ); 5.22 (s; 3H;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7.49 (s; 2H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.468 MHz):**  $\delta = 24.31$  (s;  $\text{CH-(CH}_3)_2$ ); 27.28 (s;  $\text{C}_d$ ); 28.62 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz;  $\text{C}_c$ ); 30.16 ( $s_{\text{large}}$ ;  $\text{C}_b$ ); 30.83 (s;  $\text{CH-(CH}_3)_2$ ); 32.01 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 32.28 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 18.6$  Hz;  $\text{C}_a$ ); 32.97 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 34.82 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 39.19 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );

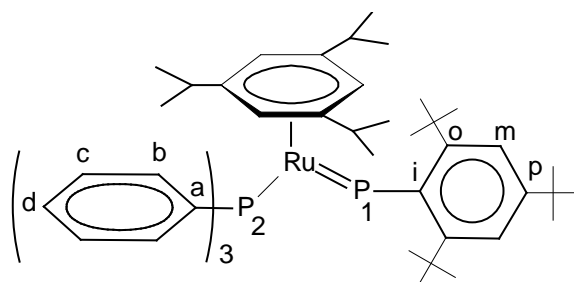
81.81 (s ; CH<sub>Ar</sub>) ; 102.40 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz ; C<sub>Ar</sub>) ; 120.36 (s ; C<sub>m</sub>) ; 145.51 (s ; C<sub>p</sub>) ; 147.24 (s ; C<sub>o</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire : C<sub>51</sub>H<sub>86</sub>P<sub>2</sub>Ru**

% calculés : C, 71.04 ; H, 10.05

% trouvés : C, 70.89 ; H, 9.98

• **Ru(η<sup>6</sup>-1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (46b) (méthode 1)**



La recristallisation dans le pentane de ce complexe a permis l'obtention des cristaux verts de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ainsi que la liste des distances et angles sont fournies en annexe.

Rendement : 84% (0.144 g), PF = 168°C

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = 37.15 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 49.6 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 830.51 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 49.6 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):** δ = 1.05 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz ; 18H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.52 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.67 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 2.20 (m ; 3H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 5.11 (s ; 3H ; CH<sub>Ar</sub>) ; 7.12 (s<sub>large</sub> ; 9H ; C<sub>b</sub>H et C<sub>d</sub>H) ; 7.48 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ; 8.02 (t ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz ; 6H ; C<sub>c</sub>H) ppm.

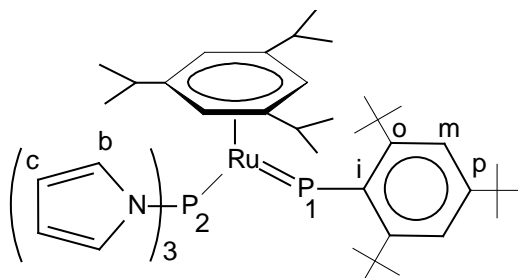
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (62.889 MHz):** δ = 24.77 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 31.10 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 32.62 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 33.14 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 35.55 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 39.53 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 84.83 (s ; CH<sub>Ar</sub>) ; 105.02 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.2 Hz ; C<sub>Ar</sub>) ; 121.14 (s ; C<sub>m</sub>) ; 128.16 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.5 Hz ; C<sub>b</sub>) ; 129.70 (s ; C<sub>d</sub>) ; 136.57 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz ; C<sub>c</sub>) ; 140.23 (d ; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 37.9 Hz ; C<sub>a</sub>) ; 146.45 (s ; C<sub>p</sub>) ; 147.17 (s ; C<sub>o</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire : C<sub>51</sub>H<sub>68</sub>P<sub>2</sub>Ru**

% calculés : C, 72.57 ; H, 8.12

% trouvés : C, 72.35 ; H, 7.95

- **Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)(=PMes\*) (46c) (méthode 1)**



La recristallisation dans le pentane de ce complexe a permis l'obtention des cristaux verts de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ainsi que la liste des distances et angles sont fournies en annexe.

Rendement : 95% (0.185 g)

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 92.94$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.3 Hz ; P<sub>2</sub>) ;  $894.84$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.3 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta = 0.95$  (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz ; 18H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $1.47$  (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $1.62$  (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $2.18$  (m ; 3H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $5.34$  (s ; 3H ; CH<sub>Ar</sub>) ;  $6.33$  (s<sub>large</sub> ; 6H ; C<sub>c</sub>H) ;  $7.29$  (s<sub>large</sub> ; 6H ; C<sub>b</sub>H) ;  $7.45$  (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

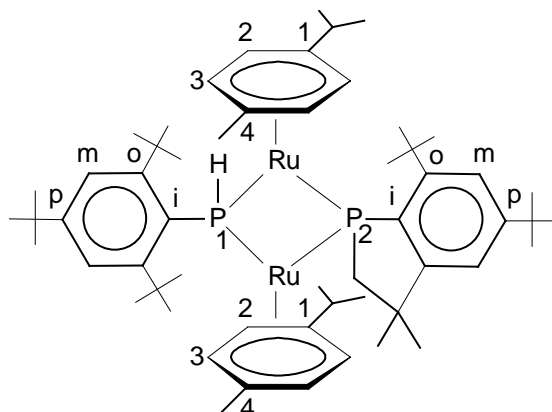
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (62.889 MHz):**  $\delta = 23.95$  (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $30.63$  (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ;  $31.65$  (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $32.69$  (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $34.92$  (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $38.89$  (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ;  $89.02$  (s ; CH<sub>Ar</sub>) ;  $110.61$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.3 Hz ; C<sub>Ar</sub>) ;  $111.60$  (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2 Hz ; C<sub>c</sub>) ;  $120.88$  (s ; C<sub>m</sub>) ;  $125.96$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz ; C<sub>b</sub>) ;  $146.64$  (s ; C<sub>p</sub>) ;  $147.91$  (s ; C<sub>o</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire :** C<sub>45</sub>H<sub>65</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru

% calculés : C, 66.15 ; H, 8.01 ; N, 5.18

% trouvés : C, 65.90 ; H, 8.20 ; N, 4.90

- Synthèse du complexe 47



Une solution rouge de  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PH}_2\text{Mes}^*)$  (0.205 g; 0.35 mmole) dans le dichlorométhane (5 mL) est additionnée à celle de DBU (0.105 mL; 0.70 mmole) dans le toluène (5 mL). Le mélange présente immédiatement une couleur marron et est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 10 minutes. Le solvant est évaporé. L'addition de pentane (10 mL) suivie d'une filtration permet d'éliminer le précipité blanc de  $\text{DBU.HCl}$ . Le produit est obtenu sous forme de poudre marron après évaporation à sec du solvant.

Rendement : 90% (0.322 g), PF = 215°C (décomposition)

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 48.54$  (dd;  $^1J_{\text{PH}} = 358.6$  Hz;  $^2J_{\text{PP}} = 76.3$  Hz;  $\text{P}_1$ );  $111.73$  (dd;  $^2J_{\text{PP}} = 76.3$  Hz;  $^3J_{\text{PH}} = 22.9$  Hz;  $\text{P}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (300.13 MHz):**  $\delta = 0.95$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $0.96$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.05$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.12$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.18$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-CH}_3$ );  $1.19$  (s; 18H;  $\text{C}_o\text{-C-CH}_3$ );  $1.20$  (s; 18H;  $\text{C}_p\text{-C-CH}_3$ );  $1.32$  (s; 3H;  $\text{P}_2\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$ );  $1.55$  (s; 3H;  $\text{P}_2\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$ );  $1.58$  (m; 2H;  $\text{P}_2\text{-CH}_2$ );  $1.95$  (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $2.07$  (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $2.36$  (m; 1H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $2.51$  (m; 1H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $4.09\text{-}4.59$  (m; 8H;  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{C}_3\text{H}$ );  $5.11$  (dd;  $^1J_{\text{HP}} = 358.6$  Hz;  $^3J_{\text{HP}} = 22.9$  Hz; 1H; PH);  $7.03$  (d;  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz; 1H;  $\text{C}_{\text{mAr}}\text{H}$ );  $7.18$  (d;  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz; 2H;  $\text{C}_{\text{mMes}^*}\text{H}$ );  $7.27$  (dd;  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz;  $^4J_{\text{HP}} = 3.6$  Hz; 1H;  $\text{C}_{\text{mAr}}\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.468 MHz):**  $\delta = 19.42$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $19.89$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $20.66$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $23.93$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $24.05$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $24.30$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $25.11$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $30.97$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$  Mes\*);  $31.20$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $31.32$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$  Ar);  $34.04$  (s;  $\text{P}_2\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$ );  $34.24$  (s;  $\text{P}_2\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3$ );  $34.41$  ( $s_{\text{large}}$ ;  $\text{P}_2\text{-CH}_2$ );  $34.66$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-}$

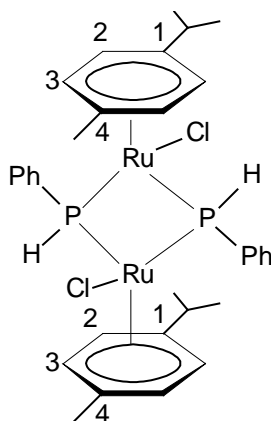
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.13 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Ar); 38.58 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Mes\*); 41.52 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 80.13 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.7 Hz; C<sub>2</sub>); 80.39 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.3 Hz; C<sub>3</sub>); 80.76 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.1 Hz; C<sub>3</sub>); 82.33 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.3 Hz; C<sub>2</sub>); 102.16 (s; C<sub>4</sub>); 105.16 (s; C<sub>1</sub>); 117.47 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz; C<sub>mAr</sub>); 120.29 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.6 Hz; C<sub>mMes\*</sub>); 120.50 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz; C<sub>mAr</sub>); 144.40 (s<sub>large</sub>; C<sub>iAr</sub>); 145.66 (d; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 3.8 Hz; C<sub>iMes\*</sub>); 146.10 (s; C<sub>pMes\*</sub>); 150.14 (s; C<sub>oMes\*</sub>); 150.22 (s; C<sub>pAr</sub>); 154.54 (s; C<sub>oAr</sub>); 155.49 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13.6 Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire :** C<sub>56</sub>H<sub>86</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>

% calculés : C, 65.72 ; H, 8.47

% trouvés : C, 65.44 ; H, 8.31

• **Synthèse du complexe [RuCl(μ-PHPH)(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)]<sub>2</sub> (48)**



Une solution rouge de RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PH<sub>2</sub>Ph) (0.159 g; 0.38 mmole) dans le dichlorométhane (5 mL) est additionnée à celle de DBU (0.057 mL; 0.38 mmole) dans le toluène (3 mL). Le mélange prend immédiatement une couleur marron et laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes. Le solvant est évaporé. L'addition de pentane (10 mL) suivie d'une filtration permet d'éliminer le précipité blanc de DBU.HCl. Le produit est obtenu sous forme de poudre noire après évaporation à sec du solvant.

Rendement : 78% (0.226 g), PF = 188°C (décomposition)

**RMN <sup>31</sup>P (202.456 MHz):** δ = -73.57 (AA'XX'; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 348.8 Hz ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 428.0 ; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 24.8 Hz ; P) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.13 MHz):** δ = 0.91 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.16 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.65 (s ; 6H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 2.71 (m ; 2H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 4.74



(m ; 8H ; C<sub>2</sub>H et C<sub>3</sub>H) ; 5.04 (dd ; <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 348.8 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 24.8 Hz ; 2H ; PH) ; 8.39 (m ; 10H ; CH<sub>Ph</sub>) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (96.294 MHz):** δ = 18.08 (s ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 23.07 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 24.34 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 30.39 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 85.08 (s ; C<sub>3</sub>) ; 86.69 (s ; C<sub>3</sub>) ; 88.42 (s ; C<sub>2</sub>) ; 89.76 (s ; C<sub>2</sub>) ; 101.54 (s ; C<sub>4</sub>) ; 112.97 (s ; C<sub>1</sub>) ; 127.78 (s ; C<sub>o</sub>) ; 128.37 (s ; C<sub>o</sub>) ; 128.81 (s ; C<sub>p</sub>) ; 134.07 (s ; C<sub>m</sub>) ; 134.52 (s ; C<sub>m</sub>) ; 140.30 (d ; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 5.6 Hz ; C<sub>i</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire :** C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>

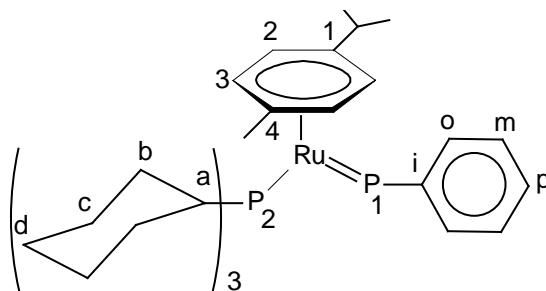
% calculés : C, 50.60 ; H, 5.31

% trouvés : C, 50.26 ; H, 5.27

### Synthèse des complexes Ru(η<sup>6</sup>-p-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PR) (R = Ph (50), FcCH<sub>2</sub> (51))

Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit pour la synthèses des complexes phosphinidènes **44**, **45a-k** (méthode 1).

- Ru(η<sup>6</sup>-p-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PPh) (**50**).



Rendement : 52% (0.309 g)

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = 38.09 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 7.6 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 786.86 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 7.6 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):** δ = 1.20 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.67 (m ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.13 (s ; 3H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 2.39 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.78 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ; 3.36 (m ; 4H ; C<sub>a</sub>H et C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 4.78 (AB ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz ; 2H ; C<sub>3</sub>H) ; 4.91 (AB ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz ; 2H ; C<sub>2</sub>H) ; 7.42 (m ; 3H ; C<sub>o</sub>H et C<sub>p</sub>H) ; 7.90 (m ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 18.52$  (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $24.51$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ;  $27.14$  (s ;  $\text{C}_d$ ) ;  $28.18$  (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz ;  $\text{C}_c$ ) ;  $31.62$  (s ;  $\text{C}_b$ ) ;  $32.02$  (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $36.04$  (d ;  $^1J_{\text{CP}} = 15.7$  Hz ;  $\text{C}_a$ ) ;  $82.43$  (s ;  $\text{C}_3$ ) ;  $85.39$  (s ;  $\text{C}_2$ ) ;  $88.51$  (s ;  $\text{C}_4$ ) ;  $101.60$  (s ;  $\text{C}_1$ ) ;  $126.65$  (s ;  $\text{C}_o$ ) ;  $127.28$  (s ;  $\text{C}_p$ ) ;  $129.40$  (s ;  $\text{C}_m$ ) ppm.

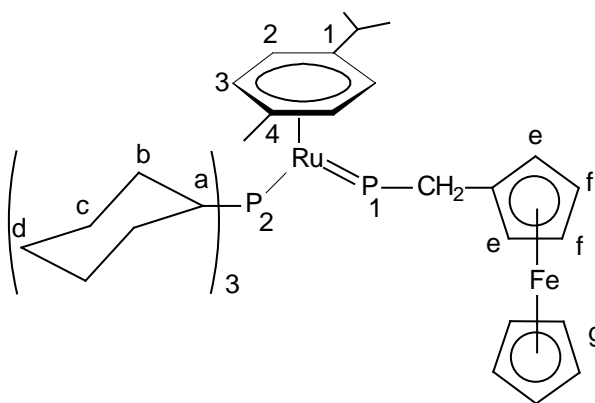
**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 65.47 ; H, 8.40

% trouvés : C, 65.21 ; H, 8.36

**SM (IE, 70eV, m/z, %) :** = 624 (M, 100) ; 490 (M -  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , 15) ; 344 (M -  $\text{PCy}_3$ , 12)

- **$\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PCH}_2\text{Fc})$  (51).**



Ce complexe n'a pas été isolé. L'étude RMN a été réalisée sur le mélange réactionnel.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 37.72$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 8.9$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ;  $841.38$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 8.9$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.21$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 6H ;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $1.32$  (m ; 12H ;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ) ;  $1.87$  (m ; 6H ;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ) ;  $2.02$  (m ; 12H ;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ) ;  $2.16$  (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $2.70$  (m ; 4H ;  $\text{C}_a\text{H}$  et  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $3.42$  (dt ;  $^2J_{\text{HP}} = 7.8$  Hz ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz ; 2H ;  $\text{CH}_2$ ) ;  $4.10$  (s ; 5H ;  $\text{C}_g\text{H}$ ) ;  $4.26$  (s ; 4H ;  $\text{C}_e\text{H}$  et  $\text{C}_f\text{H}$ ) ;  $5.20$  (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.3$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ;  $5.31$  (AB ;  $^3J_{\text{HH}} = 5.3$  Hz ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ppm.

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1:** B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, 20, 2657
- 2:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11914
- 3:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2002**, 21, 3196
- 4:** J. Ho, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1994**, 13, 1918
- 5:** Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, 12, 3158
- 6:** J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3643
- 7:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics* **2002**, 21, 3196
- 8:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2200
- 9:** R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3846
- 10:** A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445
- 11:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, M. L. Mckee, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4063
- 12:** C. J. Jameson dans *Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis*, J. G. Verkade et L. D. Quin (eds), VCH, Weinheim **1987**, Vol. 2, p. 205
- 13:** Travail réalisé en collaboration avec Cédric Boulho lors de son stage de Master deuxième année Recherche (**2005**) dans notre équipe
- 14:** S. A. Serron, S. P. Nolan, Y. A. Abramov, L. Brammer, J. L. Petersen, *Organometallics* **1998**, 17, 104
- 15:** K. G. Molloy, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7696
- 16:** C. Li, S. A. Serron, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, 15, 4020
- 17:** S. V. Maslennikov, D. S. Glueck, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, 15, 2483
- 18:** M. A. Bennett, Z. Lu, X. Wang, M. Bown, D. C. R. Hockless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10409
- 19:** P. Riviere, A. Castel, J. Satge, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 123
- 20:** A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakuslki, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 235
- 21:** J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 355

- 22:** N. J. Goodwin, W. Henderson, B. K. Nicholson, J. K. Sarfo, J. Fawcett, D. R. Russell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1997**, 22, 4377
- 23:** N. J. Goodwin, W. Henderson, B. K. Nicholson, J. Fawcett, D. R. Russell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1999**, 11, 1785
- 24:** M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, Inorg. Synth. **1982**, 21, 74
- 25:** J. W. Hull, W. L. Gladfelterpp, Organometallics **1984**, 3; 605
- 26:** A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, Macromolecules **1997**, 30, 3127

## CHAPITRE 3

### **Réactivité des complexes de ruthénium à ligand phosphinidène terminal**

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre 1, le caractère électrophile ou nucléophile dépend à la fois de la charge partielle portée par l'atome de phosphore (contrôle de charge) et de l'énergie des orbitales frontières du complexe phosphinidène (contrôle orbitalaire). Ce caractère découle essentiellement des propriétés électroniques des ligands ancillaires du métal qui déterminent la polarité de la liaison métal–phosphinidène. Toutefois, il est souvent délicat de déterminer à priori la nature électrophile ou nucléophile des complexes phosphinidènes et seule l'étude de la réactivité apporte des informations sur leur comportement.

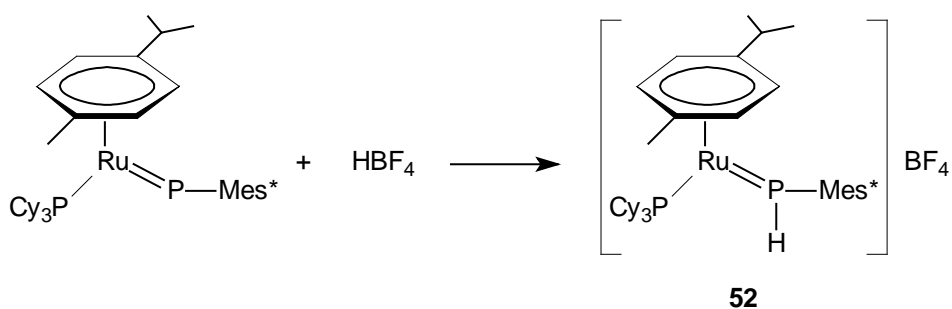
Dans ce chapitre, nous présenterons la réactivité des complexes phosphinidènes précédemment synthétisés  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$  (arène = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et  $\text{PR}_3 = \text{PCy}_3, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$ ) avec divers composés et nous étudierons l'influence des différents ligands (arène et L) sur celle-ci et sur les propriétés spectroscopiques et structurales des complexes obtenus. Afin de comparer le comportement de nos complexes avec celui des complexes déjà décrits dans la littérature, nous utiliserons plusieurs réactions tests présentées dans la partie consacrée à l'étude de la réactivité dans le chapitre 1.

## I : Réaction avec les électrophiles

### 1) Acide de Brönsted

Le complexe phosphinidène  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**45a**) présente un caractère basique puisqu'il réagit avec l'acide tétrafluoroborique et avec l'acide chlorhydrique. Toutefois, selon la nucléophilie de l'anion considéré, un comportement différent est observé.

Dans le premier cas, une réaction équimolaire, à température ambiante, conduit instantanément au complexe phosphénium  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PHMes}^*)]\text{BF}_4$  (**52**) avec un très bon rendement (86%) (Equation 1).

**Equation 1**

Ce composé, obtenu sous forme d'une poudre violette, a été caractérisé par RMN multinoyaux ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{13}\text{C}$ ) (Tableau 1). En RMN du phosphore 31, les deux phosphores PH et  $\text{PCy}_3$  résonnent sous forme de doublets dédoublés à 173.9 ppm et 45.4 ppm respectivement ( $^1J_{\text{PH}} = 336$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 84$  Hz et  $^3J_{\text{PH}} = 19$  Hz). En RMN du proton, un doublet dédoublé à 8.9 ppm ( $^1J_{\text{PH}} = 336$  Hz et  $^3J_{\text{PH}} = 19$  Hz), attribué à la résonance de PH, confirme la formation d'une liaison phosphore-hydrogène.

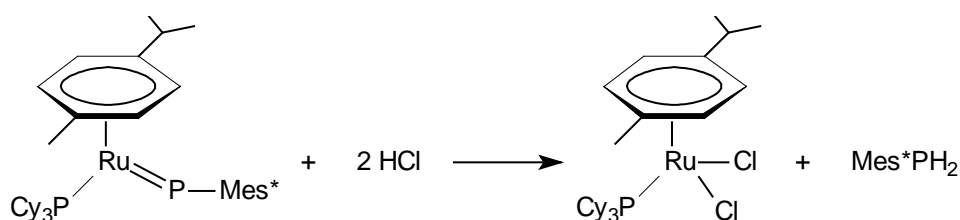
Dans le cas des complexes **44** et **46a** (Ar = benzène et 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène), on obtient le même type de complexe phosphénium avec des rendements similaires. Les déplacements chimiques observés en RMN du phosphore 31 sont légèrement inférieurs à ceux de la majorité des complexes phosphéniums décrits dans la littérature (214 ppm – 314 ppm) mais restent dans la gamme des exemples connus (150 ppm – 350 ppm) [1] (Tableau 1).

[Ru( $\eta^6$ -arène)(PCy <sub>3</sub> )(=PHMes*)]BF <sub>4</sub>					
arène	$\delta_{(=\text{P})}$ (ppm)	$\delta_{\text{H(PH)}}$ (ppm)	$^1J_{\text{PH}}$ (Hz)	$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)	$^3J_{\text{PH}}$ (Hz)
benzène <b>53</b>	190.9	9.0	343	84	17
<i>p</i> -cymène <b>52</b>	173.9	8.9	336	84	19
1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>54</b>	169.9	9.2	346	87	23

**Tableau 1**

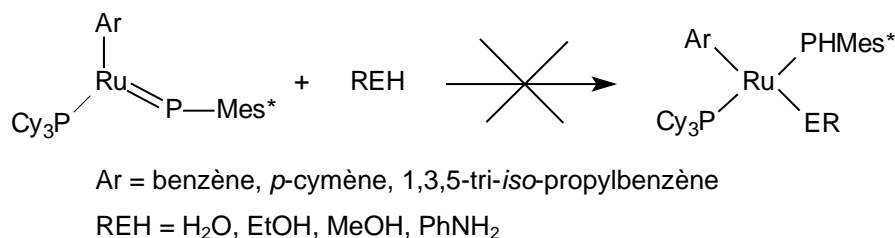
L'augmentation du nombre de groupements donneurs sur le ligand arène se traduit par le blindage progressif du déplacement chimique du phosphore PH avec une différence de 21 ppm entre le cas du benzène et du 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène. Parallèlement, la constante de couplage  $^3J_{PH}$  augmente avec la densité électronique sur le ruthénium. Par contre, en RMN du proton, les déplacements chimiques du fragment PH restent très proches et aucune tendance claire n'apparaît.

Lorsque la réaction est réalisée en présence d'acide chlorhydrique dilué dans les mêmes conditions, on régénère les produits de départ  $RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(PCy_3)$  et  $Mes^*PH_2$  vraisemblablement en raison du pouvoir coordinant des anions chlorures (Equation 2).



**Equation 2**

Cette différence due à la nucléophilie de l'anion a déjà été mise en évidence dans la réaction entre le complexe imido analogue  $ReMe_3(PMe_3)(=NPh)$  et les acides  $HBF_4$  et  $CH_3COOH$ . En effet, dans le premier cas, la protonation du complexe est obtenue tandis que la réaction avec l'acide acétique conduit à un composé dans lequel l'acétate est complexé [2]. Toutefois, la basicité du phosphinidène dans toute la série de nos complexes reste faible puisque aucune réaction n'est observée en présence de réactifs protiques tels que l'eau, l'aniline ou les alcools (MeOH et EtOH) (Equation 3).



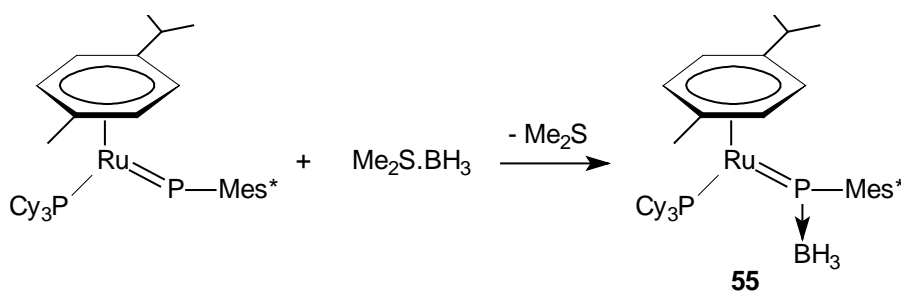
**Equation 3**



Cette absence de réaction suggère une diminution de la basicité par rapport à celle des complexes de zirconium [3]. Cette différence de comportement résulte probablement des propriétés électroniques des ligands et de la différence de polarité des liaisons Zr=P et Ru=P.

## 2) Acide de Lewis

La nucléophilie du complexe **45a** permet également à ce dernier de réagir avec les acides de Lewis tel que le borane  $\text{BH}_3$ . En effet, la réaction à température ambiante avec un excès du complexe de borane  $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$  entraîne la complexation du bore sur le phosphore du phosphinidène et l'élimination du diméthylsulfure (Equation 4). Le complexe correspondant est obtenu sous forme d'une huile violette.



**Equation 4**

Une huile violette similaire a également été obtenue dans les mêmes conditions à partir du complexe phosphinidène  $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{P-Mes}^*)$ . A notre connaissance, il n'existe dans la littérature que deux autres exemples de réaction de complexation impliquant un phosphinidène nucléophile. Cependant, il s'agit dans un cas d'un complexe dinucléaire avec un ligand phosphinidène pontant [4], tandis que l'autre exemple concerne l'adduit entre  $\text{P-Mes}^*$  et un diaminocarbène cyclique [5]. Il est intéressant de souligner que, pour ce dernier, deux molécules de  $\text{BH}_3$  viennent se complexer sur le phosphinidène.

La complexation du phosphinidène se traduit par une grande variation du déplacement chimique en RMN du phosphore 31 (506.3 ppm et 521.1 ppm respectivement pour  $\text{Ar} = p\text{-cymène}$  et benzène) (Tableau 2).

Ru( $\eta^6$ -arène)(PCy <sub>3</sub> )(=P(BH <sub>3</sub> )Mes*)			
arène	$\delta_{(-P)}$ (ppm)	$\delta_{(B)}$ (ppm)	$^2J_{PP}$ (Hz)
benzène <b>56</b>	521.1	18.3	69
<i>p</i> -cymène <b>55</b>	506.3	18.3	69

Tableau 2

Ce résultat est en accord avec les observations faites dans le cas du complexe dimère [Pt(dppe)( $\mu$ -PMes)]<sub>2</sub> pour lequel le déplacement chimique passe de -56.8 ppm à -162.3 ppm [4].

La seconde donnée caractéristique concerne la RMN du bore avec un signal à 18.3 ppm qui est dans la zone classique des bores tétracoordinés.

Cependant, la nature du borane a une influence importante. En effet, lorsque le borane utilisé est BF<sub>3</sub>, BPh<sub>3</sub> ou B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, aucune réaction n'est observée. Toutefois, la solution initialement verte évolue ensuite vers une coloration violette intense. Les spectres RMN du proton et du phosphore 31 montrent l'apparition de nouveaux signaux quasi-identiques à ceux des complexes cationiques **52**, **53** et **54**. La présence, en particulier, des résonances caractéristiques d'un groupe PH en RMN du proton et du phosphore 31 attestent de la formation d'une liaison P-H (Tableau 3). Toutes ces observations sont en accord avec l'apparition des cations de formule [Ru( $\eta^6$ -arène)(PCy<sub>3</sub>)(=PHMes\*)]<sup>+</sup>. La protonation des complexes résulte probablement de la présence résiduelle d'eau. En effet, il a été précédemment décrit, par exemple, que le complexe (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B.OH<sub>2</sub> possédait un pKa dans l'acétonitrile comparable à celui de l'acide chlorhydrique montrant ainsi le caractère acide fort de ce type d'adduit [6]. De la même façon, l'acidité de Lewis dans BF<sub>3</sub> est équivalente à celle de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, et par conséquent une acidité de Brønsted comparable est attendue pour F<sub>3</sub>B.OH<sub>2</sub> [6] (Schéma 1).

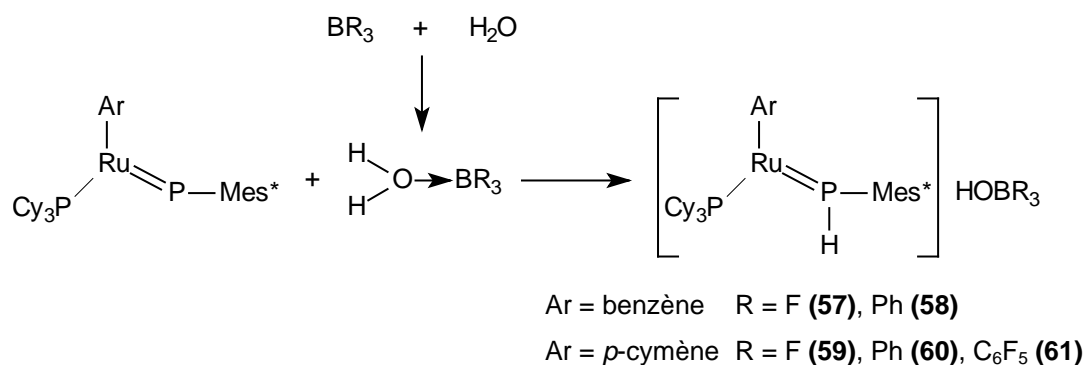


Schéma 1

En présence d'eau, ces complexes phosphéniums ont pu être isolés sous forme de poudre violette aussi bien dans le cas du benzène que du *p*-cymène avec de très bons rendements (compris entre 83% et 95%). Ils ont été caractérisés par RMN multinoyaux. Les déplacements chimiques du motif PH enregistrés en RMN du phosphore 31 et du proton pour les différents boranes utilisés sont rassemblés dans le tableau suivant.

[Ru( $\eta^6$ -arène)(PCy <sub>3</sub> )(=PHMes*)]HOBR <sub>3</sub>				
BR <sub>3</sub>	arène	$\delta_{(=\text{PH})}$ (ppm)	$\delta_{\text{H (arène)}}$ (ppm)	$^1J_{\text{PH}}$ (Hz)
BF <sub>3</sub>	benzène <b>57</b>	199.7	5.12	351
	<i>p</i> -cymène <b>59</b>	184.6	5.09/5.37	341
BPh <sub>3</sub>	benzène <b>58</b>	199.1	4.85	350
	<i>p</i> -cymène <b>60</b>	186.3	4.81	341
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<i>p</i> -cymène <b>61</b>	183.7	4.94/5.21	341

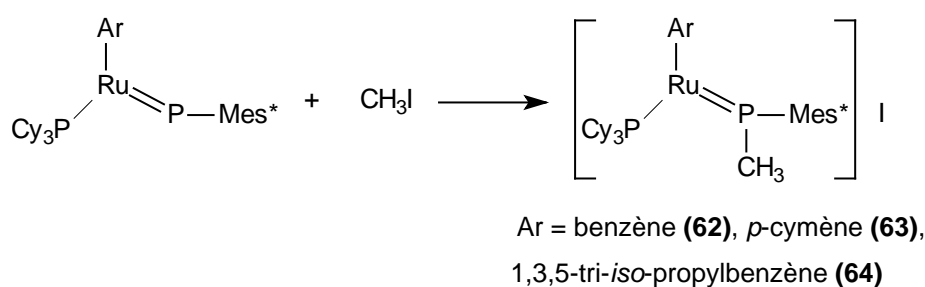
Tableau 3

Il est intéressant de souligner que les déplacements chimiques des protons des CH des groupements cyclohexyle et des hydrogènes benzéniques varient légèrement indiquant

vraisemblablement la présence d'interactions faibles avec les borates. Par ailleurs, il s'agit, à notre connaissance, de la première mise en évidence de la formation de l'adduit  $(C_6H_5)_3B.OH_2$ .

### 3) Halogénure d'alkyle

Les complexes phosphinidènes **44**, **45a** et **46a** réagissent également avec les halogénures d'alkyle. Ainsi, l'action à température ambiante de l'iodure de méthyle sur ces phosphinidènes conduit en une heure au produit d'alkylation avec des rendements supérieurs à 88% (Equation 5).



**Equation 5**

Ces composés ont été obtenus sous forme de poudre violette et caractérisés par RMN du phosphore 31 et du proton (Tableau 4).

[Ru( $\eta^6$ -arène)(PCy <sub>3</sub> )(=PHMes*)]I		
arène	$\delta_{(-P)}$ (ppm)	$\delta_{(CH_3)}$ (ppm)
benzène <b>62</b>	248.2	2.21
<i>p</i> -cymène <b>63</b>	240.4	2.13
1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>64</b>	224.0	2.29

**Tableau 4**

En RMN du phosphore, le déplacement chimique du motif PCH<sub>3</sub> est déblindé suggérant un caractère double résiduel de la liaison ruthénium–phosphore de manière analogue à ce qui est généralement décrit pour les complexes phosphéniums. En RMN du proton, PCH<sub>3</sub> résonne sous forme d'un doublet autour de 2.2 ppm. Cette valeur ne semble pas être influencée par les propriétés du ligand arène.

Le même type de réactivité est observée entre **45a** et le diiodométhane. Cependant, cette réaction est plus lente puisque lorsqu'elle est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, la conversion totale n'est obtenue qu'après 24 heures et conduit au produit d'alkylation correspondant [Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=P(CH<sub>2</sub>I)Mes\*)]I (**65**). Ce dernier a été caractérisé principalement en RMN du phosphore 31 avec un signal à 221.5 ppm attribué au ligand P(CH<sub>2</sub>I)Mes\*.

Avec un iodure d'alkyle plus encombré comme l'iodure d'*iso*-propyle, on n'observe pas de réaction avec les complexes phosphinidènes **44**, **45a** et **46a** même si le mélange réactionnel est laissé pendant plusieurs heures à 70°C. Ce résultat met en évidence le rôle important joué par les répulsions stériques dans la réactivité de ces complexes.

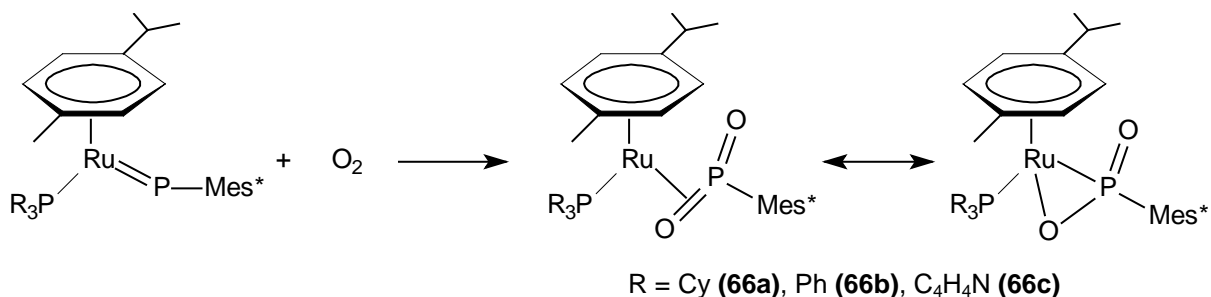
Les propriétés électroniques du phosphinidène sont également à prendre en compte puisqu'on n'observe aucune réaction entre l'iodure de méthyle et le complexe Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)(=PMes\*). Cette observation montre que, dans ce cas, les propriétés électroniques de la phosphine  $\pi$ -acceptrice P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> sont responsables de l'absence de réaction. En effet, le complexe phosphinidène n'est plus assez nucléophile pour réagir.

## II : Réaction avec les oxydants

Au travers des quelques exemples précédents, nous avons montré que les complexes phosphinidènes que nous avons synthétisés présentaient un caractère nucléophile. Cette caractéristique s'illustre également par une forte réactivité vis à vis des oxydants.

### 1) Synthèse de complexes métaphosphonates (ou dioxophosphoranes)

Les complexes phosphinidènes  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$  ( $\text{R} = \text{Cy, Ph, NC}_4\text{H}_4$ ) sont sensibles à l'oxygène. La réaction, à température ambiante, avec une quantité stœchiométrique de dioxygène conduit, après quatre heures, à la synthèse d'un complexe métaphosphonate  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  résultant de l'oxydation du phosphinidène (Equation 6).



**Equation 6**

Nous avons également utilisé une seconde méthode qui consiste en l'oxydation du complexe phosphinidène sous forme solide en l'exposant à l'air. Outre la facilité de la mise en œuvre, cette voie d'oxydation permet d'éviter la dégradation des complexes métaphosphonates qui est observée en solution lorsque ces derniers sont en présence d'un excès d'oxygène.

Il est intéressant de souligner qu'il s'agit du premier exemple de stabilisation d'un métaphosphonate [7]. En effet, en phase condensée, seules des réactions de piégeage basées sur l'addition de liaison de type E-H ( $\text{E} = \text{C, N, O}$ ) [8] ont permis par le passé de mettre en évidence cette espèce de basse coordination.

L'anion métaphosphate  $\text{PO}_3^-$  et les dioxophosphoranes, de manière générale, ont fait l'objet d'une attention toute particulière depuis 1955 en raison de leur implication à la fois en chimie synthétique (réactions de phosphorylation) [8] et en biochimie. En effet, ils se révèlent être des intermédiaires clés dans plusieurs processus biologiques et surtout dans l'hydrolyse de l'ATP [9-12]. Pour toutes ces raisons, l'obtention et la caractérisation de ces complexes présentent une importance certaine.

Ces complexes, obtenus quantitativement sous forme de poudres jaunes, ont été parfaitement caractérisés par spectroscopie et par diffraction des rayons X dans le cas de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-}$

cymène)(PCy<sub>3</sub>)(η<sup>2</sup>-OPOMes\*) (**66a**). Etant donné la similitude des différentes caractéristiques spectroscopiques, nous ne présenterons que la description détaillée du composé **66a** puis, nous comparerons brièvement les caractéristiques de ces différents complexes.

- Caractéristiques spectroscopiques

Parmi les différentes techniques spectroscopiques, l'infrarouge apporte des informations importantes puisque la présence de deux bandes d'absorption intenses à 1168 cm<sup>-1</sup> et 907 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des modes de vibration symétrique et asymétrique du fragment métaphosphonate PO<sub>2</sub>. Par ailleurs, si on compare ces résultats à ceux obtenus lors de l'étude en matrice de métaphosphonate RPO<sub>2</sub> (1448 cm<sup>-1</sup> et 1143 cm<sup>-1</sup>), ces fréquences sont nettement plus faibles et mettent en évidence un affaiblissement de la liaison P=O lors de la complexation.

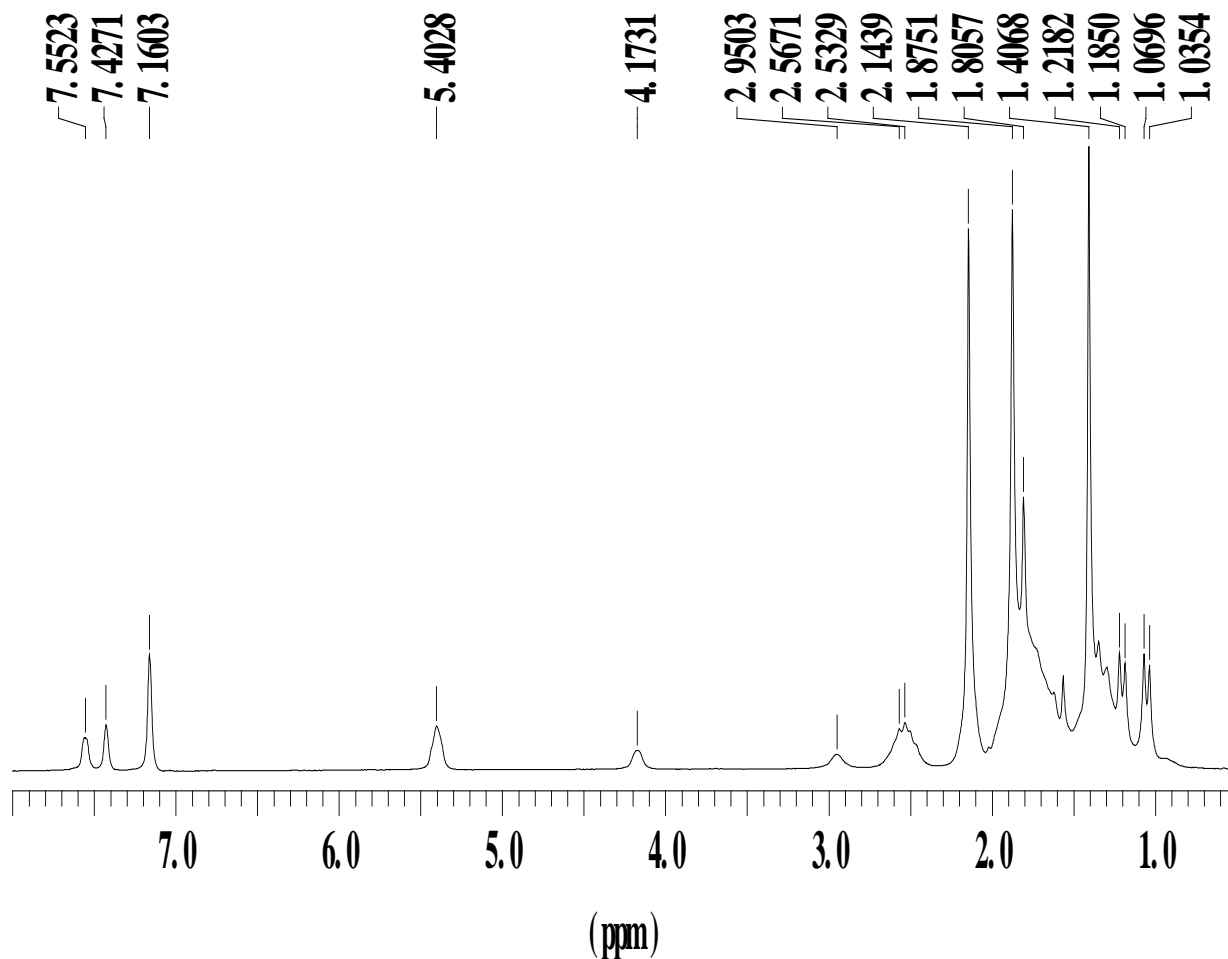
Ce composé a également été caractérisé par les RMN du phosphore 31, du proton et du carbone 13. Des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont aussi été effectuées pour une attribution complète des signaux des protons et des carbones.

En RMN du phosphore 31, nous avons deux doublets qui résonnent à 27.1 ppm et 40.8 ppm respectivement pour PO<sub>2</sub> et PCy<sub>3</sub> avec une constante de couplage J<sub>PP</sub> de 46 Hz.

La RMN du proton apporte également des informations supplémentaires très intéressantes. Les méthyles du substituant Mes\* en position *ortho* ne sont plus équivalents et donnent deux signaux distincts à 1.9 ppm et 2.1 ppm tout comme les hydrogènes en position *méta* qui résonnent sous forme de deux singulets à 7.4 ppm et 7.6 ppm. De même, la perte de l'équivalence des hydrogènes aromatiques du ligand *p*-cymène apparaît avec la présence de trois singulets larges d'intensités relatives 2: 1: 1 respectivement à 5.4 ppm, 4.2 ppm et 3.0 ppm. On remarque ainsi le très fort blindage de l'un de ces protons dont l'origine sera précisée dans l'analyse structurale du complexe. Ces résultats traduisent un blocage de la libre rotation du substituant Mes\* et du ligand *p*-cymène. Cela se traduit également par l'inéquivalence des méthyles portés par le groupement *iso*-propyle de ce même ligand avec la présence de deux doublets à 1.1 ppm et 1.2 ppm (Figure 1).

La RMN du carbone 13 vient confirmer les résultats de la RMN du proton avec l'inéquivalence de tous les carbones des ligands *p*-cymène et Mes\*PO<sub>2</sub>.

Contrairement aux autres complexes synthétisés jusqu'ici, la libre rotation du ligand *p*-cymène n'est plus possible, ce qui indique un fort encombrement stérique autour du ruthénium. Il est intéressant de souligner que cette structure reste figée même à haute température (110°C).

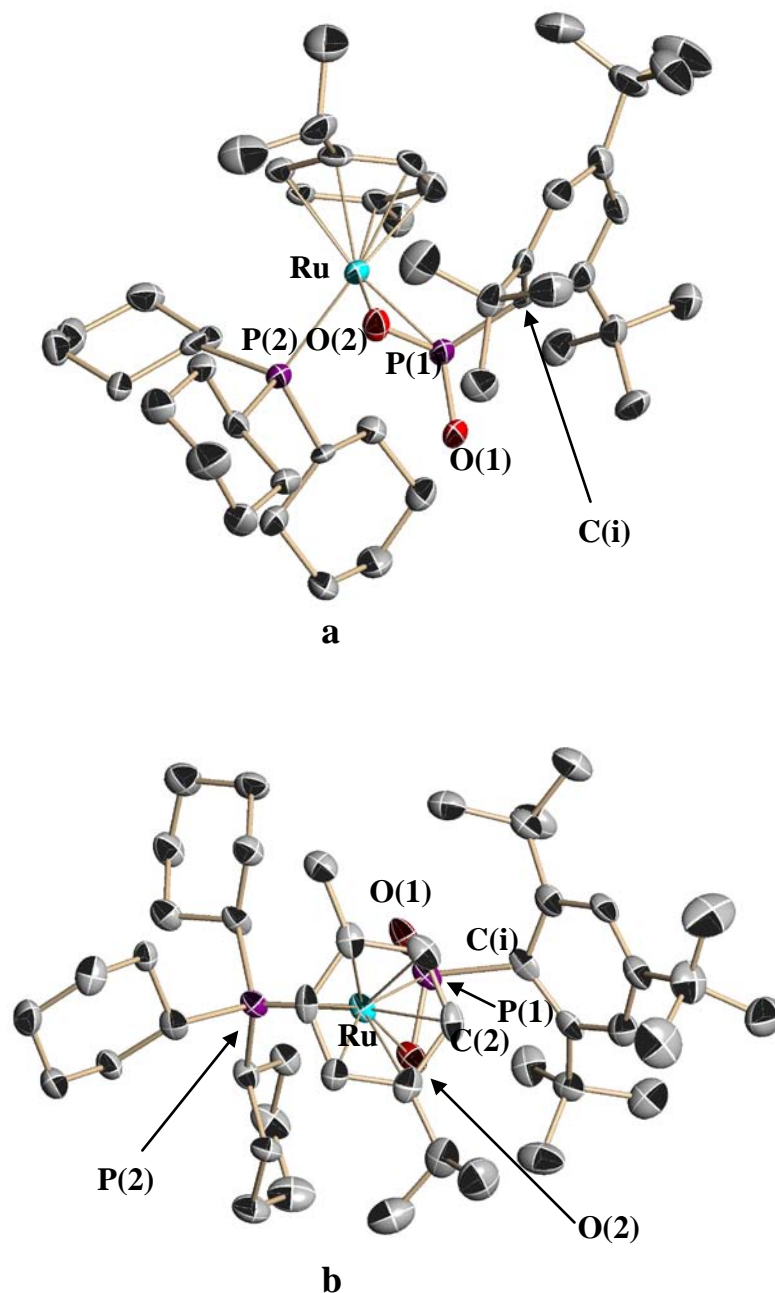


**Figure 1** : Spectre RMN proton du complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (**66a**)

- Structure cristallographique du composé  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (**66a**)

Les caractéristiques structurales de ce même complexe ont également été déterminées grâce à l'étude par diffraction des rayons X. La structure obtenue est représentée dans la figure 2, les distances ainsi que les angles les plus caractéristiques sont regroupés dans le tableau 5.





**Figure 2** : les deux vues de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (**66a**)

**a** : vue de côté ; **b** : vue de dessus

Cette structure montre une géométrie de type tabouret de piano à deux pieds, similaire à celle obtenue dans le cas des complexes phosphinidènes si on considère que la liaison PO occupe un site de coordination. En effet, le ligand métaphosphonate est complexé suivant un mode de

coordination  $\eta^2$  analogue à celui rencontré pour l'éthylène mais qui est totalement inédit dans la littérature pour une double liaison P=O.

Comme le suggéraient les résultats de RMN (rotation bloquée), la molécule présente un fort encombrement stérique. Les répulsions sont vraisemblablement à l'origine de la conformation des différents ligands. En effet, les substituants *iso*-propyle et méthyle de l'arène s'orientent afin de minimiser les répulsions stériques avec les ligands phosphorés. De même, on remarque une asymétrie dans la coordination de l'arène avec des distances Ru-C qui varient de 2.204(6) Å à 2.288(6) Å, les longueurs les plus courtes impliquant les carbones proches des ligands phosphorés (C(2), C(3) et C(5)).

Par ailleurs, la liaison Ru-P(1) (2.2963(17) Å) reste plus courte que la Ru-P(2) (2.3830(17) Å) suggérant la conservation d'un certain caractère double. Par contre, la liaison Ru-O (2.130(4) Å) présente une distance plus longue de celle décrite dans les complexes  $\eta^2$ -dioxygène du ruthénium (1.99-2.04 Å) [13]. Ces résultats semblent montrer que l'interaction Ru-P reste prédominante dans **66a**. En effet, l'angle P(1)-Ru-P(2) (89.91(6)°) est comparable à celui observé dans le complexe phosphinidène (85.95(14)°) et l'angle Ru-P(1)-C(i) reste pratiquement inchangé (109.6(2)° et 110.5(4)° respectivement pour Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) et Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*)).

L'une des principales caractéristiques est l'élongation significative de la liaison P-O(2) liée au métal (1.569(4) Å) par rapport à la liaison libre P-O(1) (1.491(5) Å) qui présente une longueur classique pour une double liaison P=O. Cependant, la distance P-O(2) reste plus courte que celle d'une simple liaison, généralement de l'ordre de 1.63 Å. Ceci indique la présence d'un caractère double résiduel significatif. L'élongation de la liaison P-O ainsi que la planéité du ligand *p*-cymène dans ce complexe sont en accord avec l'existence d'une forte retrodonation du fragment Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>) dans l'orbitale  $\pi$ -antiliante de la liaison PO complexée. En effet, des calculs réalisés sur des systèmes du type M(arène)L<sub>2</sub> ont montré qu'une géométrie plane pour le ligand arène était un argument en faveur d'une délocalisation électronique métal-ligand importante [14 ; 15].

Le mode de coordination  $\eta^2$  de la liaison PO induit une pyramidalisation du phosphore avec une somme des angles de 339.5° et donc une perte de la planéité du métaphosphonate comme précédemment décrit dans le cas de complexes oléfiniques [16] ou de complexes dérivés de bis(imino)- ou (imino)(amino)thiophosphorane [17 ; 18]. Il est intéressant de souligner que l'angle OPO est identique (120.1(2)°) à celui obtenu pour la structure calculée du métaphosphonate libre HPO<sub>2</sub> [19].

Signalons également la perte de planéité et donc d'aromaticité pour le Mes\*. Ce type de distorsion qui a déjà été souligné dans le cas des complexes phosphinidènes, résulte vraisemblablement ici aussi d'une forte répulsion entre les substituants *tert*-butyles en *ortho* et le reste de la molécule.

Les résultats de RMN ont mis en évidence l'absence de rotation dans le complexe et le fort blindage de l'un des hydrogènes du ligand *p*-cymène. Dans ce contexte, la structure cristallographique permet d'apporter des éléments qui expliquent ce phénomène. En effet, l'hydrogène C(2)H concerné et identifié par corrélation proton-carbone 13, se trouve dans le cône d'anisotropie du Mes\*. Ce type de blindage inhabituel souvent dénommé «  $\beta$ -phenyl effect » a précédemment été observé par exemple dans le cas de complexes demi-sandwich du type  $\text{MX}(\eta^6\text{-arène})(\text{LL}^*)$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$  ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$  ;  $\text{LL}^*$  = ligand salicylaldimine optiquement actif) dans lesquels ces interactions attractrices C-H/ $\pi$  n'existent que dans l'un des diastéréoisomères [20].

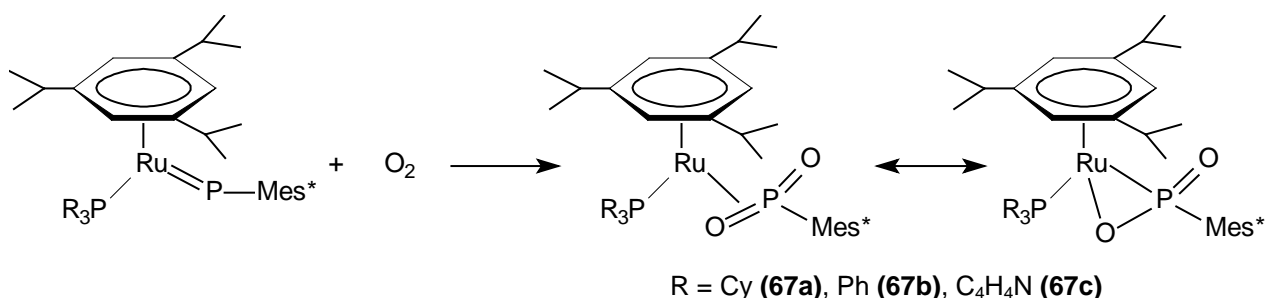
Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymène)(PCy <sub>3</sub> )( $\eta^2$ -OPOMes*) ( <b>66a</b> )			
Longueur de liaison (Å)		Longueur de liaison (Å)	
Ru-P(1)	2.296(2)	Ru-P(2)	2.383(2)
Ru-O(2)	2.130(4)	P(1)-C(i)	1.868(6)
P(1)-O(1)	1.491(5)	P(1)-O(2)	1.569(4)
Ru-C(1)	2.279(7)	Ru-C(4)	2.276(6)
Ru-C(2)	2.220(6)	Ru-C(6)	2.288(6)
Ru-C(3)	2.204(6)	Ru-C(5)	2.231(6)
Angle (°)		Angle (°)	
Ru-P(1)-C(i)	109.6(2)	O(1)-P(1)-O(2)	120.1(2)
P(1)-Ru-P(2)	89.91(6)	O(1)-P(1)-C(i)	115.2(3)
O(1)-P(1)-Ru	130.98(19)	O(2)-P(1)-C(i)	104.2(3)

Tableau 5

### - Influence des ligands L et arène

A partir des complexes phosphinidènes précédemment isolés et caractérisés, nous avons également préparé toute une série de complexes métaphosphonates  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (arène = *p*-cymène, R = Cy (**66a**), Ph (**66b**),  $\text{NC}_4\text{H}_4$  (**66c**); Ar = 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène, R = Cy (**67a**), Ph (**67b**),  $\text{NC}_4\text{H}_4$  (**67c**)) avec des rendements quasi-quantitatifs en utilisant les mêmes conditions opératoires.

Il est intéressant de souligner que la nature du ligand arène possède une grande influence. En effet, dans le cas du 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène, plus encombrant et plus donneur, la réaction est plus lente et n'est complète (en solution) qu'après 24 heures, au lieu de quatre pour le *p*-cymène, et conduit aux complexes **67a-c** (Equation 7).



**Equation 7**

La protection stérique supplémentaire des substituants *iso*-propyle semble être à l'origine de cette baisse de réactivité vis à vis de l'oxygène. Cependant, lorsque l'arène utilisé est le benzène, les complexes métaphosphonates ne sont pas obtenus. L'origine de ce résultat surprenant reste à éclaircir car les effets électroniques ne semblent pas être en cause. En effet, l'analyse des propriétés spectroscopiques a montré que le blindage du signal du phosphinidène, qui peut être utilisé comme un indicateur du transfert de charge partiel du métal sur le phosphinidène, reste modéré lorsqu'on introduit des substituants alkyle sur l'arène.

Les caractéristiques spectroscopiques des complexes métaphosphonates **66a-c** et **67a-c** sont influencées, comme dans le cas des complexes phosphinidènes correspondants, par la nature des ligands (arène et phosphine) (Tableaux 6 et 7). Ils présentent un spectre infra rouge avec deux bandes d'absorption caractéristiques aux environs de  $1180\text{ cm}^{-1}$  et  $910\text{ cm}^{-1}$  correspondant

respectivement aux bandes d'élongation symétrique et asymétrique. La position de la bande d'élongation symétrique semble plus sensible aux propriétés électroniques des ligands que son analogue asymétrique. Par ailleurs, l'influence de la phosphine a un effet prédominant par rapport à celui de l'arène. L'augmentation du caractère donneur des ligands et donc de la densité électronique sur le métal se traduit essentiellement par une diminution de la fréquence de vibration  $\nu_{\text{sym(OPO)}}$  et de l'écart entre les deux bandes qui passe de  $282 \text{ cm}^{-1}$  à environ  $260 \text{ cm}^{-1}$  lorsqu'on passe de  $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  à  $\text{PCy}_3$  (Tableau 6).

Ru( $\eta^6$ -arène)(PR <sub>3</sub> )( $\eta^2$ -OPOMes*)				
PR <sub>3</sub>	arène	$\nu_{\text{sym(OPO)}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{asym(OPO)}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\nu_{\text{sym-asym}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
PCy <sub>3</sub>	<i>p</i> -cymène <b>66a</b>	1168	907	261
	tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>67a</b>	1172	916	256
PPh <sub>3</sub>	<i>p</i> -cymène <b>66b</b>	1189	919	270
	tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>67b</b>	1189	912	277
P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>p</i> -cymène <b>66c</b>	1201	919	282
	tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>67c</b>	1204	922	282

Tableau 6

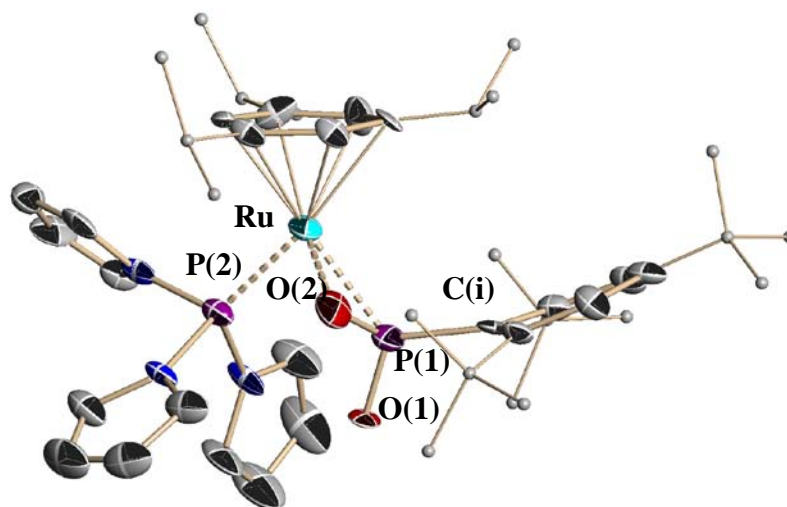
En RMN du phosphore 31, on observe une tendance inverse à celle initialement attendue. En effet, l'augmentation du caractère donneur des phosphines se traduit par un déblindage du signal correspondant au métaphosphonate (Tableau 7).

Ru( $\eta^6$ -arène)(PR <sub>3</sub> )( $\eta^2$ -OPOMes*)			
arène	PR <sub>3</sub>	$\delta_{(PO_2)}$ (ppm)	$^2J_{PP}$ (Hz)
<i>p</i> -cymène	PCy <sub>3</sub> <b>66a</b>	27.1	46
	PPh <sub>3</sub> <b>66b</b>	25.7	55
	P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>66c</b>	25.3	57
tri- <i>iso</i> -propylbenzène	PCy <sub>3</sub> <b>67a</b>	25.1	53
	PPh <sub>3</sub> <b>67b</b>	21.0	61
	P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>67c</b>	20.4	61

Tableau 7

Par contre, l'évolution observée pour les constantes de couplage  $J_{PP}$  peut être rationalisée en terme d'encombrement stérique. En effet, l'augmentation de l'angle entre deux atomes qui couplent se traduit généralement par un renforcement du couplage [21]. Nos résultats sont en accord avec ce résultat puisque, dans le cas du *p*-cymène comme dans celui du 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène, la diminution de la taille de la phosphine (PCy<sub>3</sub> à PPh<sub>3</sub>) implique une augmentation de l'angle P-Ru-P et donc de  $J_{PP}$ . Les phosphines PPh<sub>3</sub> et P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sont isostériques et les complexes correspondants possèdent des constantes de couplage similaires.

Au niveau structural, outre le complexe Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (**66a**), le complexe métaphosphonate Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (**67c**) a également pu être analysé par diffraction de rayons X et la structure obtenue est présentée à la figure 3. Ces deux composés présentent la même géométrie globale de type tabouret de piano.



**Figure 3** : Structure RX de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-tri-}i\text{-propylbenzène})(\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (**67c**)

La présence d'un ligand arène plus encombrant se traduit toutefois par plusieurs modifications notables :

- l'éloignement du cycle par rapport au ruthénium (1.747 Å dans le cas de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$ , 1.784 Å pour  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-tri-}i\text{-propylbenzène})(\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$ ).
- une ouverture de l'angle Ru-P-C (109.6(2)° à 120.6(2)° respectivement pour **66a** et **67c**).
- une diminution de l'angle P-Ru-P (89.91(6)° à 86.56(7)°) malgré la présence d'une phosphine beaucoup moins encombrante dans **67c** ( $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$ ).

La géométrie du fragment  $\text{PO}_2$  du métaphosphonate reste quasiment inchangée avec la pyramidalisation du phosphore (somme des angles égale à 338.4°) et l'angle OPO de 120.5(3)°. Par ailleurs, la position du ligand métaphosphonate par rapport au ruthénium est comparable à celle d'une liaison Ru-P(1) légèrement plus longue (2.2963(17) Å dans **66a**) mais une distance Ru-O égale à celle observée pour **66a**.

Il est cependant intéressant de souligner que la distance Ru-phosphine varie de manière sensible par comparaison à celle observée dans le cas du complexe analogue  $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)$  (2.282(2) Å) [22]. L'origine de ce raccourcissement provient très vraisemblablement des caractéristiques de  $\text{PMes}^*$ .  $\text{PMes}^*$  et  $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  sont donc tous deux bons  $\sigma$ -donneurs et très bons  $\pi$ -accepteurs, ce qui conduit à un renforcement de l'interaction métal-triaryloxyphosphine et donc à une distance plus courte que celle des liaisons datives Ru- $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  classiques. Par ailleurs,

la longueur de la liaison P-O complexée au métal est plus grande dans **67c** mais cette distance reste tout de même plus courte qu'une liaison simple.

Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène)(P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )( $\eta^2$ -OPOMes*) ( <b>67c</b> )			
Longueur de liaison (Å)		Angle (°)	
P(1)-O(1)	1.464(7)	O(1)-P(1)-O(2)	120.5(3)
P(1)-O(2)	1.698(10)	Ru-P(1)-C(i)	120.6(2)
P(1)-C(i)	1.839(9)	P(1)-Ru-P(2)	86.56(7)
Ru-P(1)	2.308(3)	Somme des angles PO <sub>2</sub>	338.4
Ru-P(2)	2.233(3)		
Ru-O(2)	2.119(10)		

**Tableau 8**

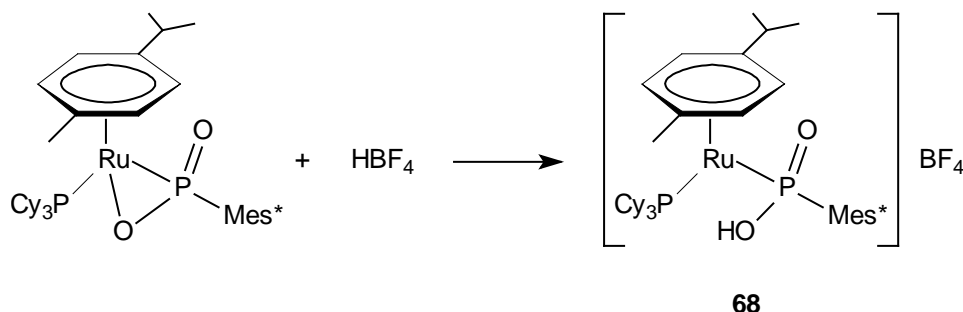
Le succès de notre approche réside dans l'utilisation d'un fragment organométallique riche en électron pour stabiliser et fortement atténuer la grande électrophilie du métaphosphonate. En effet, les dioxophosphoranes sont connus pour réagir instantanément avec les alcools, les amines ou les fonctions OH de surfaces de divers supports solides [8]. L'atome de phosphore joue le rôle de centre électrophile et attaque les nucléophiles portant des hydrogènes labiles (EtOH, PhNH<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>SiOH). Il peut se complexer avec les atomes d'oxygène ou conduire à des substitutions électrophiles sur des carbones riches en électrons.

- **Etude de la réactivité du complexe métaphosphonate Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (**66a**)**

La complexation par le fragment Ru( $\eta^6$ -arène)(PR<sub>3</sub>) semble modifier totalement la réactivité du métaphosphonate. En effet, le complexe **66a** ne réagit pas avec les agents de piégeage généralement utilisés (EtOH, PhNH<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>SiOH) mais au contraire avec des électrophiles comme HBF<sub>4</sub> et MeOTf.



La réaction à température ambiante du complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  avec une quantité stœchiométrique d'acide tétrafluoroborique permet d'obtenir un nouveau complexe (Equation 8).

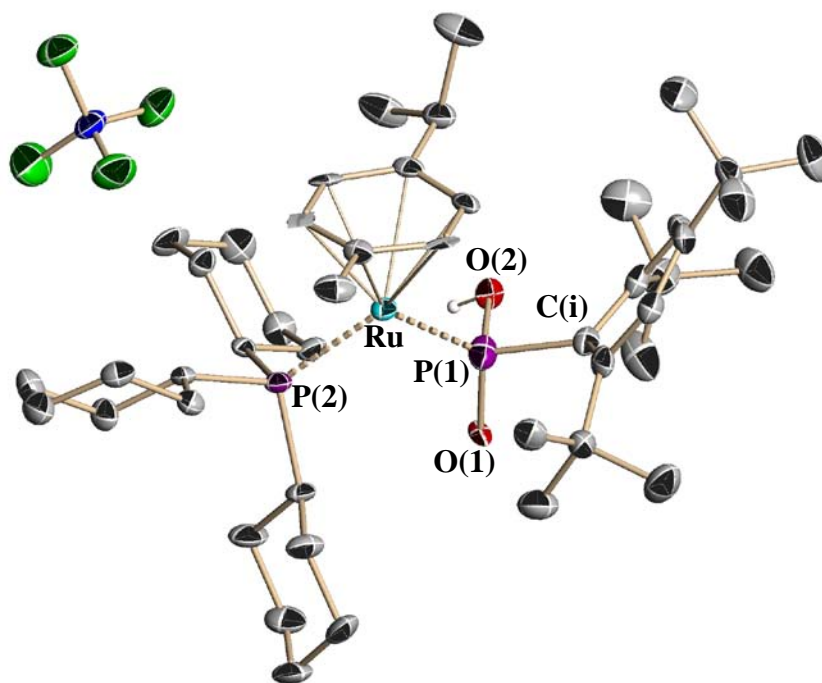


**Equation 8**

Le spectre de RMN du phosphore 31 montre la présence d'un doublet à 67.0 ppm et d'un doublet dédoublé à 63.0 ppm respectivement pour les deux types de phosphore  $\text{PCy}_3$  et  $\text{PO}_2\text{H}$ . Les constantes de couplage  $J_{\text{PP}}$  et  $J_{\text{PH}}$  sont respectivement de 46 Hz et 22 Hz montrant que les deux phosphores sont toujours liés au ruthénium.

Malgré l'instabilité de ce complexe, des cristaux ont pu être obtenus et la structure par diffraction des rayons X vient confirmer la formulation proposée (Figure 4). Les principaux angles et longueurs de liaison sont présentés dans le tableau 9.

Ce composé présente une géométrie de type tabouret de piano à deux pieds fortement distordue. La protonation se traduit par un changement de mode de coordination du fragment métaphosphonate protoné et par une modification de la position relative des ligands. En effet, la totalité des structures des complexes phosphinidène ou métaphosphonate se caractérise par l'existence d'un plan  $\text{PRuP}$  (formé par les deux ligands phosphorés et l'atome de ruthénium) quasiment perpendiculaire au plan de l'arène. La distance entre ce plan  $\text{PRuP}$  et le centroïde de l'arène illustre ce phénomène. En effet, elle est de 0.102 Å dans le complexe **66a** alors que pour **68**, elle est de 0.683 Å. Il faut également souligner que le cycle *p*-cymène s'éloigne de façon significative du ruthénium (1.836 Å) par rapport au complexe métaphosphonate analogue (1.747 Å).



**Figure 4 :** Structure RX de  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\text{PO}(\text{OH})\text{Mes}^*)]\text{BF}_4$  (**68**)

Par ailleurs, l'entité  $\text{PO}(\text{OH})\text{Mes}^*$  présente des caractéristiques géométriques tout à fait surprenantes. En effet, si le ligand  $\text{PO}(\text{OH})\text{Mes}^*$  possède l'apparence d'une phosphine classique, l'analyse détaillée des angles et des distances montre qu'il en est tout autrement. Le phosphore possède un environnement tétraédrique très distordu avec en particulier des angles C-P-OH et O-P-OH respectivement de  $99.1(2)^\circ$  et  $94.9(2)^\circ$ . De plus, malgré l'existence d'une liaison OH impliquant l'atome O(2), les deux distances P-O sont très similaires ( $1.572(4) \text{ \AA}$  et  $1.596(4) \text{ \AA}$ ), comparables à celle de la liaison complexée dans le complexe métaphosphonate et reste donc légèrement inférieure à la longueur d'une liaison simple P-O. Il est également intéressant de souligner que la liaison P-C(Mes<sup>\*</sup>) est ici un peu plus courte ( $1.826(6) \text{ \AA}$ ) que celle du complexe métaphosphonate ( $1.868(6) \text{ \AA}$ ).

Parallèlement, si la distance Ru-PCy<sub>3</sub> reste comparable à celle de **66a**, la liaison Ru-PO(OH)Mes<sup>\*</sup> ( $2.184(2) \text{ \AA}$ ) est elle plus courte que celle observée dans le complexe phosphinidène

correspondant  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**45a**) (2.201(4) Å). L'absence dans la littérature d'exemples de complexes présentant ce type de ligand empêche toute comparaison.

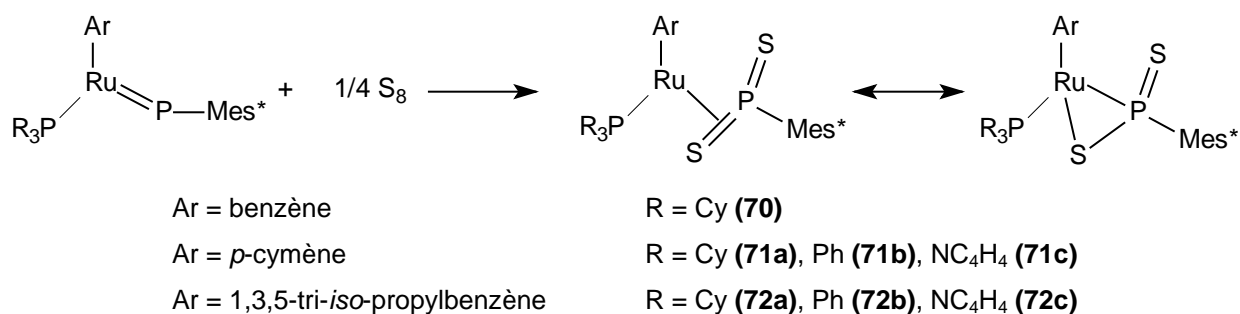
Ru( $\eta^6\text{-}p\text{-cymène}$ )(PCy <sub>3</sub> )(PO(OH)Mes*) ( <b>68</b> )			
Longueur de liaison (Å)		Angle (°)	
P(1)-O(1)	1.572(4)	O(1)-P(1)-O(2)	94.9(2)
P(1)-O(2)	1.596(4)	Ru-P(1)-C(i)	116.6(2)
P(1)-C(i)	1.826(6)	P(1)-Ru-P(2)	96.87(6)
Ru-P(1)	2.184(2)		
Ru-P(2)	2.3625(15)		

**Tableau 9**

Dans le cas de la réaction avec le triflate de méthyle MeOTf, l'alkylation a lieu de manière analogue à la protonation, sur l'un des atomes d'oxygène et conduit au complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\text{PO}(\text{OMe})\text{Mes}^*)$  (**69**). Le spectre de RMN du phosphore <sup>31</sup> présente également une analogie certaine, avec la présence de deux doublets à 41.4 ppm et 40.2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 61 Hz). En RMN du proton, le méthyle résonne sous forme de doublet à 3.46 ppm (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.4 Hz).

## 2) Synthèse de complexes dithiooxophosphoranes

L'étude de la réactivité des complexes phosphinidènes  $\text{Ru}(\eta^6\text{-Ar})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$  (Ar = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et R = Cy, Ph, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) a également été réalisée avec le soufre. L'addition en quantité stœchiométrique à température ambiante conduit de façon instantanée à la formation des complexes dithiooxophosphoranes  $\text{Ru}(\eta^6\text{-Ar})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-SPSMes}^*)$  correspondants, analogues des composés métaphosphonates (Equation 9).



### Equation 9

Ces complexes, obtenus quantitativement sous forme de poudre violette, ont parfaitement été caractérisés en RMN multinoyaux. Les résultats de RMN du phosphore 31 sont regroupés dans le tableau 10.

Ru( $\eta^6$ -arène)(PR <sub>3</sub> )( $\eta^2$ -SPSMes*)			
arène	PR <sub>3</sub>	$\delta_{(PS_2)}$ (ppm)	J <sub>PP</sub> (Hz)
<i>p</i> -cymène	PCy <sub>3</sub> <b>70</b>	344.9	69
	PCy <sub>3</sub> <b>71a</b>	337.0	69
	PPh <sub>3</sub> <b>71b</b>	347.0	76
1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène	P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>71c</b>	378.6	92
	PCy <sub>3</sub> <b>72a</b>	332.3	69
	PPh <sub>3</sub> <b>72b</b>	348.4	76
	P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <b>72c</b>	382.5	88

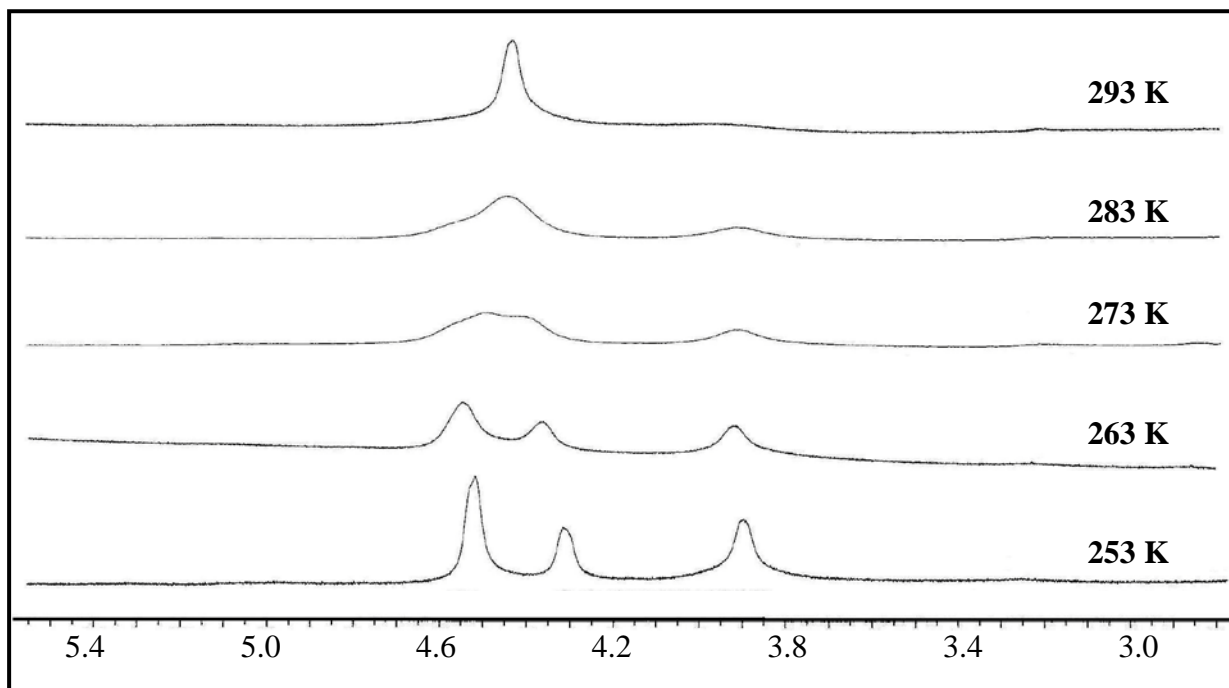
Tableau 10

On observe des déplacements chimiques caractéristiques des phosphores des dithiooxophosphoranes  $RPS_2$ . En effet, contrairement au cas des métaphosphonates, il existe des dithiooxophosphoranes libres et stables dont le déplacement chimique est proche de ceux observés pour nos complexes. Ainsi par exemple,  $Mes^*PS_2$  se caractérise par une résonance à 298.2 ppm en RMN du phosphore 31 [23]. La nature des ligands L et arène entraîne une variation notable des résonances en RMN du phosphore 31. De manière analogue à ce qui a été observé précédemment pour les complexes phosphinidènes, l'augmentation de la basicité de la phosphine se traduit par le blindage progressif du déplacement chimique du phosphore de  $PS_2Mes^*$ .

Concernant la constante de couplage  $J_{PP}$ , l'évolution observée est la même que celle présentée pour les complexes métaphosphonates avec une prédominance des effets stériques. Cela se traduit par une augmentation de  $J_{PP}$  lorsque la taille de la phosphine diminue (Tableau 10).

En RMN du proton, les hydrogènes aromatiques du ligand *p*-cymène dans le complexe  $Ru(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(PCy_3)(\eta^2\text{-SPSMes}^*)$  sont équivalents et résonnent sous forme d'un singulet à 4.5 ppm. Ce résultat montre que, contrairement à son analogue métaphosphonate, le ligand *p*-cymène est en libre rotation malgré l'encombrement stérique autour du ruthénium. Ce phénomène provient probablement de la plus grande taille du soufre par rapport à celle de l'oxygène, qui pourrait entraîner un certain éloignement du substituant  $Mes^*$  avec le ligand arène.

Cependant, cette libre rotation du *p*-cymène disparaît lorsqu'on abaisse la température. L'étude par RMN du proton à température variable (253-293 K) montre que ce processus se caractérise par une barrière d'activation de 50.3 kJ.mol<sup>-1</sup>. Deux décoalescences successives sont observées pour donner le même type de spectre que pour les complexes métaphosphonates avec des massifs d'intensités relatives 2: 1: 1 (Figure 5). Mais dans ce cas, le déplacement chimique de l'hydrogène le plus blindé l'est beaucoup moins par rapport au métaphosphonate analogue, ce qui est tout à fait en accord avec le fait que le ligand dithiooxophosphorane est situé plus loin du ligand arène et que son influence est donc moins grande.

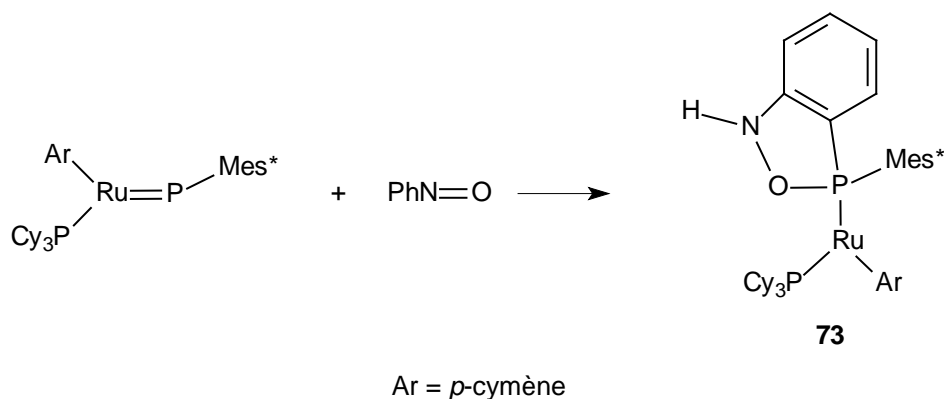


**Figure 5** : Spectres RMN du proton du composé  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-SPSMes}^*)$  (**71a**) à température variable

### 3) Nitrosobenzène

Le nitrosobenzène possède un comportement amphiphile puisqu'il peut aussi bien réagir avec les nucléophiles que comme un nucléophile. Il peut également se complexer sur un centre métallique ou être impliqué dans des processus monoélectroniques [24]. La réactivité de ce dernier vis à vis de complexes phosphinidènes n'a jamais été explorée jusqu'ici.

La réaction à température ambiante de trois équivalents de nitrosobenzène avec **45a** conduit à un mélange de deux produits. Seul l'un des deux isomères a pu être isolé avec un faible rendement (16%) sous forme de poudre grise (Equation 10). Les résonances observées en RMN pour ce complexe présentent une forte analogie avec ceux des complexes benzodiazaphospholes de cobalt et de rhénium présentés au chapitre 1 (Equation 26 du chapitre 1) [25].



### Equation 10

En effet, en RMN du proton, les quatre hydrogènes du cycle aromatique de l'entité benzoazaophosphole ne sont pas équivalents, chacun présentant une résonance propre. Par ailleurs, les hydrogènes aromatiques du *p*-cymène résonnent sous forme de quatre singulets suggérant, de manière analogue aux complexes métaphosphonates, un fort encombrement stérique autour du ruthénium. Cette observation est confirmée par l'absence de réaction des complexes phosphinidènes avec Mes\*NO. En RMN du phosphore 31, le phosphore engagé dans le cycle et PCy<sub>3</sub> résonnent sous forme de deux doublets respectivement à 5.7 ppm et 29.1 ppm avec une constante de couplage J<sub>PP</sub> de 46 Hz. De plus, les microanalyses ainsi que les études par spectroscopie de masse en ionisation chimique sont en accord avec la formule proposée.

L'addition du nitrosobenzène avec le complexe Ru(η<sup>6</sup>-benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) conduit, dans les mêmes conditions opératoires, à un résultat similaire (Tableau 11).

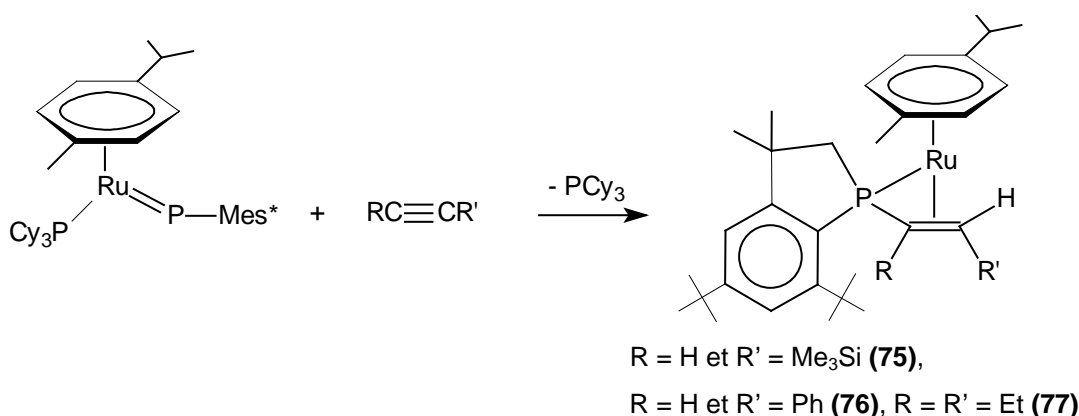
arène	δ <sub>(Mes*PO)</sub> (ppm)	δ <sub>(PCy<sub>3</sub>)</sub> (ppm)	<sup>2</sup> J <sub>PP</sub> (Hz)
benzène <b>74</b>	2.1	28.8	50
<i>p</i> -cymène <b>73</b>	5.7	29.1	46

**Tableau 11**

### III : Réaction avec les alcynes

L'un des objectifs de ce travail résidait dans l'utilisation des phosphinidènes en synthèse. La réactivité que nous venons de présenter met essentiellement en relief le caractère nucléophile de ces composés. Toutefois, le complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**45a**) réagit aussi à température ambiante avec les alcynes, espèces riches en électrons.

Ainsi, la réaction de **45a** avec le triméthylsilylacétylène, le phénylacétylène ou le 3-hexyne permet d'obtenir respectivement les composés **75**, **76** et **77**, présentant un ligand phosphavinyle avec un mode de liaison de type  $\eta^3$ , trois centres et quatre électrons (Equation 11).



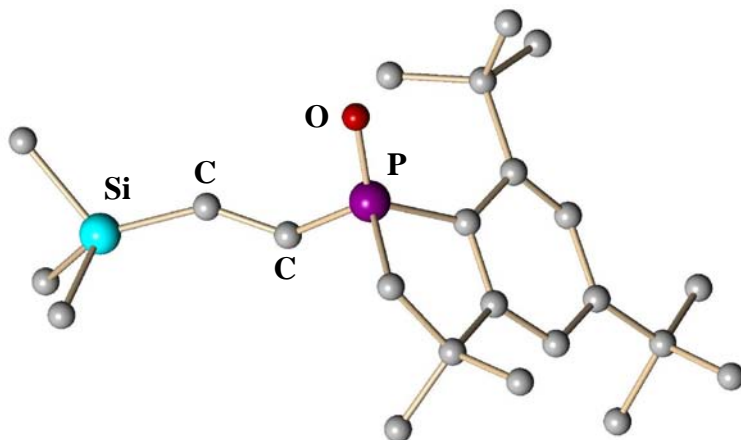
**Equation 11**

Ces composés présentent en RMN du proton des résonances caractéristiques d'un fragment phosphaindane avec quatre signaux pour les méthyles d'intensités respectives 3: 3: 1: 1 et par un multiplet pour le groupement  $\text{CH}_2$ . Par ailleurs, les protons vinyliques résonnent sous forme d'un doublet et d'un doublet dédoublé dans la zone 2.5-3.3 ppm avec des constantes  $J_{\text{HH}}$  (trans) de 5 Hz à 7 Hz. Ces deux informations (blindage des signaux éthyléniques, constantes de couplage réduites) confirment la présence d'une liaison de coordination entre la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  et le centre métallique. En RMN du phosphore 31, les résonances apparaissent sous forme de multiplets dans des zones de déplacements chimiques classiques pour une trialkylphosphine (- 2.8 ppm, - 10.4 ppm et 1.2 ppm respectivement pour les composés **75**, **76** et **77**).

Lors d'une tentative de recristallisation du complexe **75**, nous sommes parvenus à isoler des cristaux d'un oxyde de phosphine résultant de son oxydation. Malgré la qualité médiocre de ces

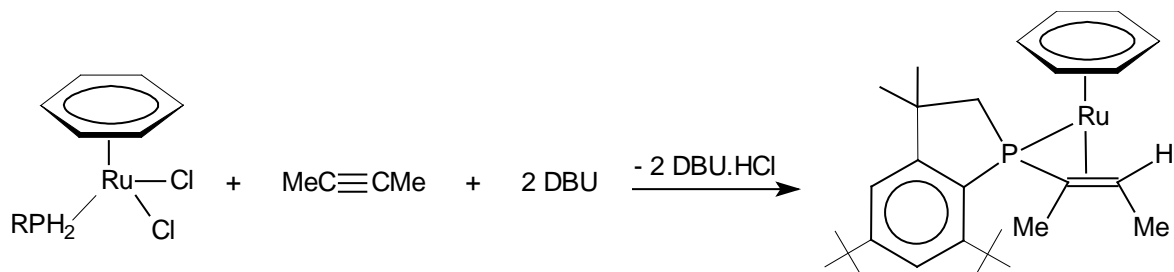


cristaux, nous avons pu confirmer sans ambiguïté la connectivité des atomes ainsi que la nature E de l'oléfine obtenue (Figure 6).



**Figure 6** : structure RX du composé d'oxydation

De plus, l'équipe de Lammertsma [26] a récemment préparé un complexe analogue dans lequel l'arène est le benzène et  $R = R' = \text{Me}$ . Il est intéressant de souligner que, dans ce cas, le complexe phosphoallyle a été obtenu selon une voie de synthèse différente (Equation 12).



**Equation 12**

La structure cristalline qui a été déterminée pour ce composé met en évidence la coordination du phosphore et du fragment vinylique. En outre, la longueur de la liaison P-C(fragment vinylique) qui est similaire à celle décrite pour des complexes phosphoallyles, a conduit à une formulation du fragment vinylphosphaïne comme un ligand phosphoallyle.

Dans le cas des alcynes dissymétriques  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $R = \text{Ph}$  et  $\text{SiMe}_3$ ), la réaction est régiosélective puisque nous n'observons qu'un seul isomère. L'analyse RMN avec en particulier les constantes de couplage  $J_{\text{HH}}$  et  $J_{\text{PH}}$ , ainsi que la structure par diffraction des rayons X (Figure 6) confirment qu'il s'agit de l'isomère dans lequel le substituant R est positionné en trans par rapport à l'atome de phosphore. La régiospécificité de cette réaction est en accord avec les observations faites

précédemment pour des complexes phosphinidènes de zirconium et leurs analogues azotés. Ces résultats avaient été rationalisés en terme de répulsions stériques [27-29].

Afin d'évaluer la généralité de notre mode opératoire, nous avons décidé de faire réagir le complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  avec ces mêmes alcynes. De manière surprenante, aucune réaction n'a été observée même si l'on chauffe plusieurs heures à 80°C alors que, comme nous venons de le décrire,  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  réagit rapidement à température ambiante pour conduire aux complexes phosphavinyles correspondants et à la libération de  $\text{PCy}_3$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les complexes phosphinidènes présentent des propriétés spectroscopiques et structurales très similaires quel que soit l'arène utilisé. Dans le but d'identifier les phénomènes à l'origine de la différence de réactivité entre  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  et  $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$ , nous avons décidé d'étudier plus en détail le mécanisme de cette réaction.

Pour qu'il y ait réaction avec les alcynes, le comportement nucléophile des complexes phosphinidènes suppose le passage par une activation préalable des composés acétyléniques par coordination. Deux mécanismes peuvent être proposés :

- Un mécanisme dissociatif dans lequel la dissociation de la phosphine  $\text{PCy}_3$  permet de générer un intermédiaire à 16 électrons  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(=\text{PMes}^*)$ . Cette hypothèse fait écho à la chimie du complexe nucléophile  $\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)(=\text{PMes}^*)$  dont l'élimination de la phosphine  $\text{PMe}_3$  est à la base d'une riche réactivité [30].
- Un mécanisme associatif dans lequel la libération d'un site de coordination peut être obtenue par un réarrangement sigmatropique  $\eta^6 \rightarrow \eta^4$  comme cela a déjà été décrit dans le cas de complexes analogues de ruthénium en présence de phosphines ou de phosphites [31].

Le suivi des réactions par RMN s'est avéré difficile à mettre en œuvre en raison de la rapidité de la réaction et du fait qu'aucun des intermédiaires potentiels ne soient observables. Nous avons donc envisagé l'étude de la complexation de phosphines comme système modèle pour la coordination de l'alcyne. Cette approche a été précédemment utilisée avec succès pour l'étude de la substitution des phosphines par les oléfines dans les complexes développés par l'équipe de Grubbs [32].

Les deux mécanismes possibles dans le cas de la substitution de phosphines sont décrits ci-dessous :

- Mécanisme dissociatif

Dans un premier temps, l'élimination de  $\text{PCy}_3$  dans le complexe **45a** conduit à un complexe intermédiaire à 16 électrons avec une constante d'équilibre  $K_1$ . Ce dernier va ensuite réagir avec

$\text{PR}_3$  et on obtient les complexes  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$  attendus avec une constante  $K_2$  (Schéma 2).

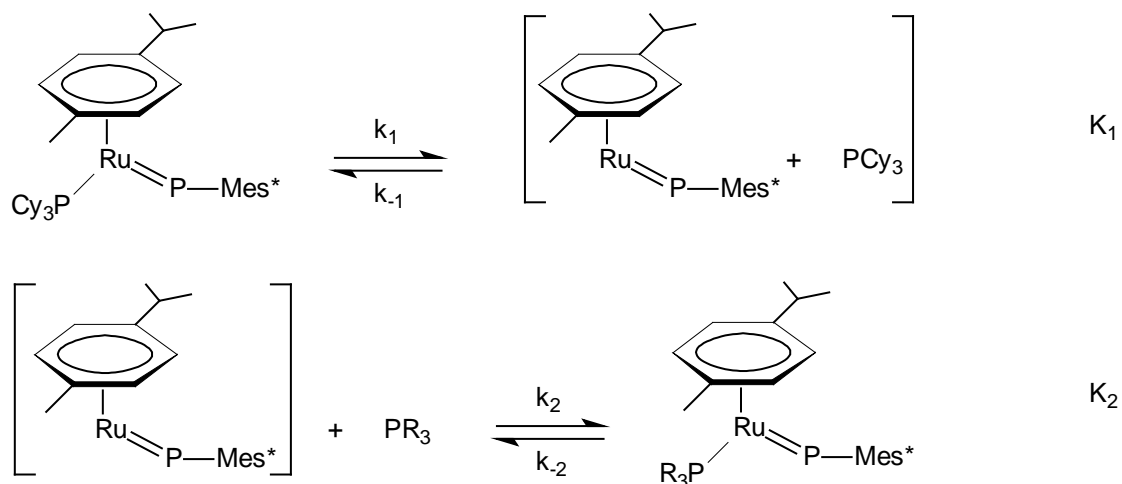


Schéma 2

- Mécanisme associatif

L'addition de  $\text{PR}_3$  sur **45a** conduit à un complexe intermédiaire dans lequel les deux phosphines ( $\text{PCy}_3$  et  $\text{PR}_3$ ) sont complexées au ruthénium. Dans ce dernier cas, l'arène présente un mode de coordination de type  $\eta^4$  avant de retrouver une hapticité  $\eta^6$  une fois la phosphine  $\text{PCy}_3$  éliminée (Schéma 3).

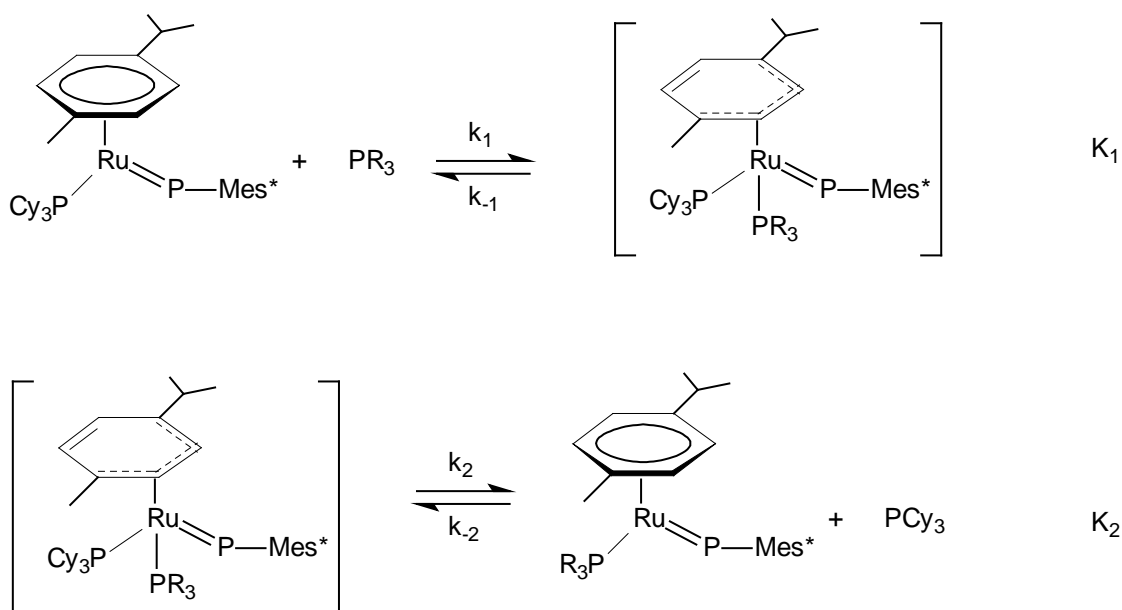
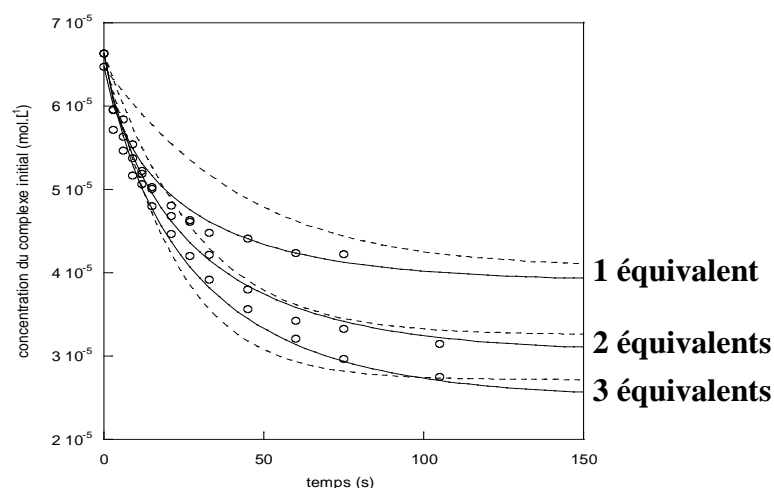


Schéma 3

Afin de déterminer le mécanisme de cette réaction, nous avons réalisé une étude cinétique. Ce travail a été effectué en collaboration avec Véronique Pimienta du laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP). Le suivi a été réalisé par RMN du proton en intégrant les signaux caractéristiques (protons benzéniques du *p*-cymène) des complexes  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  et  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$ . Dans le cas de  $\text{PPh}_3$ , la réaction a été réalisée en présence de un, deux et trois équivalents molaires. Sur la figure 7, sont représentées les points expérimentaux et les courbes modélisées de la concentration de **45a** en fonction de du temps.

L'ajustement numérique simultané des trois courbes cinétiques obtenues pour des concentrations de  $\text{PPh}_3$  variables (un, deux et trois équivalents), nous permet de trancher en faveur du mécanisme dissociatif (Figure 7).



**Figure 7** : courbes cinétiques obtenues lors de la réaction d'échange en présence de 1, 2 et 3 équivalents de  $\text{PPh}_3$  : — modèle dissociatif ; ---- modèle associatif.

Cette étude nous apporte également des informations importantes sur les différents paramètres cinétiques de cette réaction d'échange. En effet, la vitesse de libération de  $\text{PCy}_3$  ( $k_1 = 3.34 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$ ), celle de  $\text{PPh}_3$  ( $k_2 = 8.51 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$ ), le rapport des vitesses de réaction des phosphines ( $k_1/k_2 = 8.98$ ) et la constante d'équilibre globale  $K$  ( $K = K_1 \cdot K_2$ ) sont directement accessibles.

Les résultats extraits de la figure 7 montrent que les valeurs numériques des constantes de vitesses impliquant  $\text{PCy}_3$  sont supérieures à celles de  $\text{PPh}_3$  : l'élimination de  $\text{PCy}_3$  dans  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-}$

cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) est plus rapide que la perte de PPh<sub>3</sub> dans Ru(η<sup>6</sup>-p-cymène)(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub> = 8.98). De même, la complexation de PCy<sub>3</sub> sur le complexe à 16 électrons Ru(η<sup>6</sup>-p-cymène)(=PMes\*) est plus rapide que pour PPh<sub>3</sub> (k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub> = 3.93).

Afin de mieux appréhender l'influence respective des effets électroniques et stériques des phosphines, nous avons réalisé une étude détaillée de la réaction d'échange de phosphine avec :

1) des phosphines isostériques (angle de cône : 145°) présentant des propriétés électroniques différentes : PPh<sub>3</sub>, P(*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

2) des phosphines possédant une basicité comparable (pK<sub>a</sub> 3) mais avec des encombrements stériques différents : PPh<sub>3</sub>, P(*m*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(*o*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Les résultats de ces travaux sont regroupés dans le tableau suivant.

PR <sub>3</sub>	K	k <sub>1</sub> /k <sub>2</sub> coord.	k <sub>1</sub> /k <sub>2</sub> décoord.	k <sub>2</sub> (mol <sup>-1</sup> .L.s)	pK <sub>a</sub>	ν <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> ) *	θ (°)
P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	78	0.9	72.6	4.60.10 <sup>-4</sup>	n.d.	2090.4	145
P( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.85	1.6	1.4	2.42.10 <sup>-2</sup>	1.03	2072.8	145
PPh <sub>3</sub>	0.44	9.0	3.9	8.51.10 <sup>-3</sup>	2.73	2068.9	145
P( <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.24	13.1	3.2	1.06.10 <sup>-2</sup>	4.59	2066.1	145
P( <i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.86	6.8	7.8	4.26.10 <sup>-3</sup>	3.30	2067.2	165
P( <i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0	∞	-	-	3.08	2066.6	194

\* ν<sub>CO</sub> du complexe Ni(CO)<sub>3</sub>L dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Tableau 12**

Concernant les quatre phosphines isostériques, une tendance apparaît pour le rapport entre les vitesses de coordination des phosphines (k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub>) : moins la phosphine est basique, plus la complexation est rapide. En effet, lorsqu'on passe de P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> à P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, le rapport des vitesses de complexation entre PCy<sub>3</sub> (k<sub>1</sub>) et PR<sub>3</sub> (k<sub>2</sub>) augmente de 0.9 à 13.1. Dans le cas des vitesses de décoordination (k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub>), la situation semble moins nette. En effet, les variations entre les

valeurs  $k_1/k_{-2}$  pour  $P(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $P(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$  ne semblent pas significatives en comparaison à celle trouvée pour  $P(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  pour laquelle une grande constante est obtenue ( $K = 78$ ). Dans ce dernier cas, ce résultat est en accord avec la structure par diffraction des rayons X obtenue pour  $\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-}i\text{so-propylbenzène})(P(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)(=\text{PMes}^*)$  dans laquelle la distance  $\text{Ru-P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  est très courte et traduit une forte interaction.

Dans le cas des phosphines possédant des propriétés électroniques comparables, l'influence de l'encombrement stérique est parfaitement claire lorsqu'on compare les résultats pour  $\text{PPh}_3$  ( $\theta = 145^\circ$ ),  $P(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$  ( $\theta = 165^\circ$ ) et  $P(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$  ( $\theta = 194^\circ$ ). Plus la phosphine est encombrante, plus sa décoordination est rapide. Par ailleurs, l'encombrement stérique ralentit la complexation qui devient impossible dans le cas de  $P(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$  ( $\theta = 194^\circ$ ), plus encombrante que  $\text{PCy}_3$  ( $\theta = 170^\circ$ ).

En résumé, l'influence des paramètres stériques semble être prédominante. Les propriétés électroniques ne présentent un effet notable que lorsqu'elles sont très marquées, comme dans le cas par exemple de  $P(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$ , connue pour être l'une des phosphines les plus  $\pi$ -acceptrices [33].

Ces résultats ont des implications directes dans les réactions avec les alcynes. Ainsi, le complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(P(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3)(=\text{PMes}^*)$  réagit quasiment instantanément à température ambiante avec le triméthylsilylacétylène pour donner le complexe **75**. La taille de  $P(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$  ( $\theta = 205^\circ$ ) facilite vraisemblablement l'accès aux composés intermédiaires à 16 électrons.

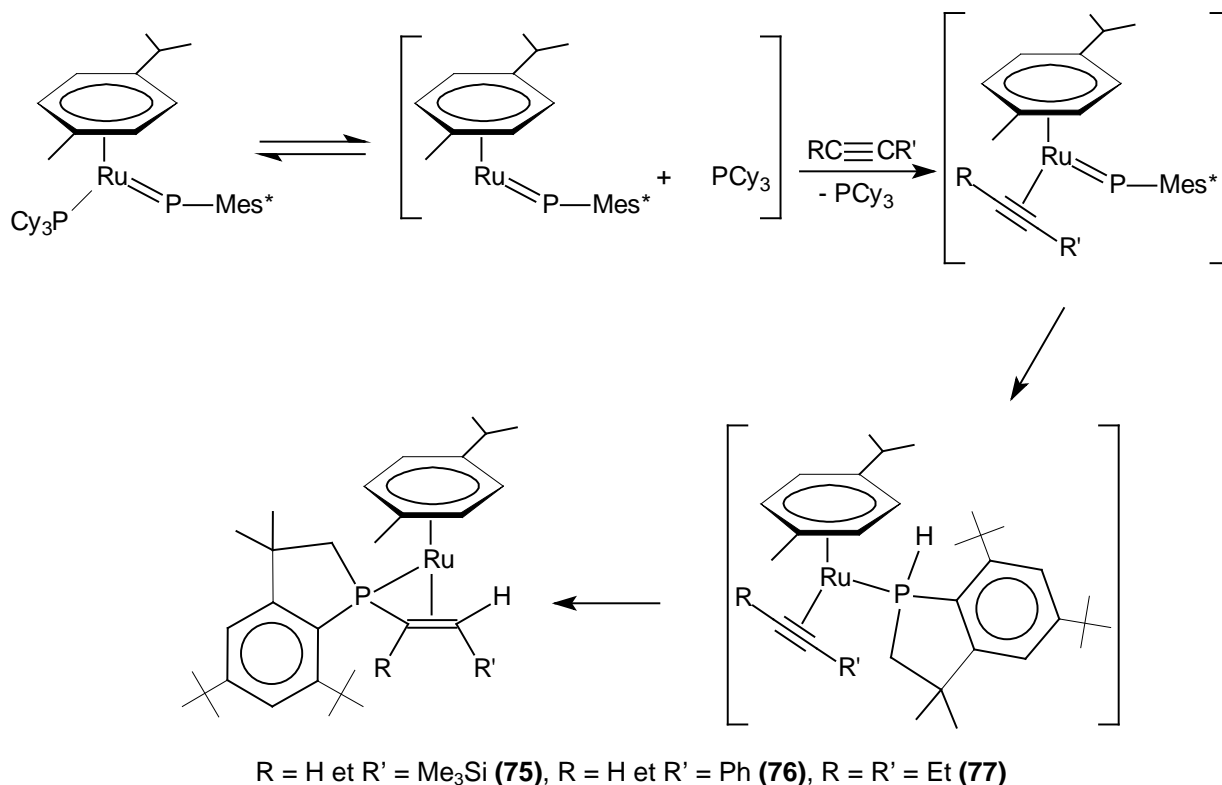
Un résultat équivalent peut également être obtenu en utilisant un ligand arène plus encombrant comme le 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène. Par contre, il est intéressant de souligner que l'utilisation de  $P(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  permet d'inhiber la réactivité des complexes possédant le 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène comme arène. Ainsi, la réaction du complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-}i\text{so-propylbenzène})(P(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)(=\text{PMes}^*)$  (**46c**) avec des alcynes n'est complète qu'après 24 heures à  $50^\circ\text{C}$ . Un choix judicieux des ligands arène et de la phosphine permet donc d'optimiser les conditions de réaction. Ainsi, la réaction à température ambiante de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-}i\text{so-propylbenzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (**46a**) avec le triméthylsilylacétylène ou le phénylacétylène conduit à la formation immédiate respectivement des composés **78** et **79** analogues de **75** et **76**.

L'augmentation de la densité électronique sur le ruthénium à travers le ligand arène blinde légèrement les signaux, en RMN du phosphore 31, pour les composés **78** et **79** par comparaison à leurs analogues **75** et **76**. On observe également une augmentation des valeurs des constantes de couplage  $J_{\text{PH}}$  pour ces mêmes composés (Tableau 13).

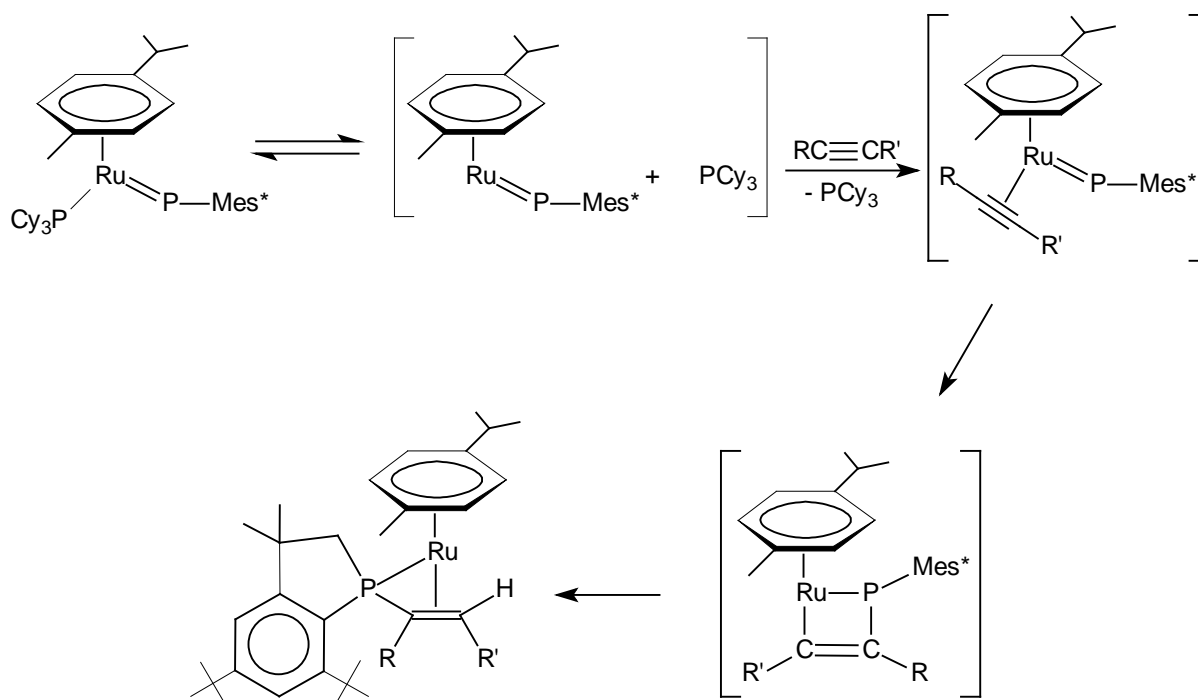
alcyne	arène	$\delta_{(P)}$ (ppm)	$^2J_{PH}$ (Hz)
$Me_3SiC\equiv CH$	<i>p</i> -cymène <b>75</b>	-2.8	22
	1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>78</b>	-3.3	26
$PhC\equiv CH$	<i>p</i> -cymène <b>76</b>	-10.4	15
	1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène <b>79</b>	-11.8	18

**Tableau 13**

Cette étude nous a donc apporté quelques éléments de réponse sur le mécanisme de la réaction avec les alcynes. En effet, la première étape implique la décoordination de la phosphine  $PCy_3$  libérant ainsi un site sur le métal pour permettre la complexation de l'alcyne. Bien que nous n'ayons aucune preuve directe, un mécanisme probable impliquerait ensuite l'insertion intramoléculaire du phosphinidène dans une liaison C-H d'un des groupements *tert*-butyle du Mes\*. En effet, ce type d'activation C-H est communément observé soit comme réaction secondaire, soit comme réaction de dégradation de complexes phosphinidènes [34]. Enfin, une hydrophosphination intramoléculaire de l'alcyne conduit aux complexes **75**, **76** ou **77** (Equation 13). Des travaux récents ont montré que l'hydrophosphination d'alcynes pouvait être facilement réalisée (30 minutes à 50°C) en présence de phosphines secondaires complexées par  $BH_3$  [35] ou par un complexe de métal de transition [36]. Dans notre cas, la phosphine ainsi que l'alcyne sont complexés et cette réaction intramoléculaire apparaît donc tout à fait envisageable.


**Equation 13**

Toutefois, des mécanismes alternatifs ne peuvent pas être écartés. L'équipe de Lammertsma a proposé le passage, après la complexation de l'alcyne, par un métallocycle analogue à celui rencontré dans les complexes de zirconium (Equation 41 du chapitre 1) [28] avant l'activation C-H de l'une des liaisons CH du Mes\* [26] (Equation 14).


**Equation 14**



## IV : Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude de la réactivité de la famille de complexes phosphinidènes de ruthénium  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$ . Cette série de composés se caractérise principalement par un comportement ambiphile. En effet, ils présentent un caractère nucléophile marqué comme l'illustre la réactivité vis à vis d'une large gamme d'électrophiles (acides de Lewis et de Brønsted, oxydants) même si la nucléophilie du phosphinidène semble atténuée par comparaison aux complexes de zirconium. De plus, comme nous l'avons montré par une étude cinétique détaillée, la labilité de la phosphine ouvre des perspectives pour des réactions avec des espèces riches en électrons puisque la libération d'un site de coordination permet l'activation d'alcynes.

Il est également intéressant de souligner que nous disposons maintenant d'une famille de composés dont la réactivité peut être finement modulée en fonction des propriétés stériques et électroniques de ses ligands.

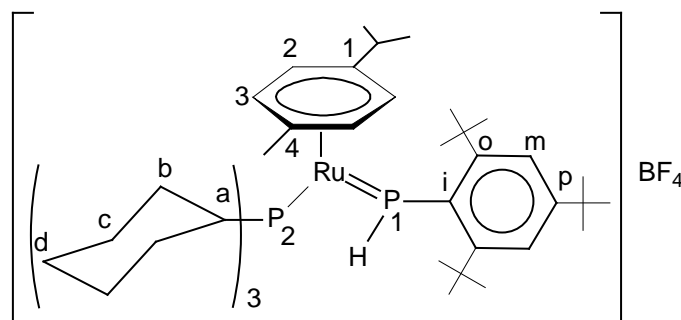
Enfin, cette étude a montré que l'oxydation des phosphinidènes dans la sphère de coordination d'un métal constituait une nouvelle approche qui a permis pour la première fois, la stabilisation d'une espèce hautement réactive, les dioxophosphoranes. Par ailleurs, ce nouveau ligand présente un mode de coordination totalement inédit qui induit une réactivité inverse par rapport à celle décrite jusqu'à aujourd'hui.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthèse des complexes $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PCy}_3)(=\text{PHMes}^*)]\text{BF}_4$ (52-54)

Dans un tube de Schlenk, on prépare une solution verte de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (0.17 mmole) (avec arène = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène) dans du toluène (5 mL).  $\text{HBF}_4$  (0.18 mmole) est ensuite ajouté à la seringue. On observe un changement immédiat de coloration (violet). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 10 minutes à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide est lavé au pentane (10 mL) conduisant à une poudre violette.

- $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PHMes}^*)]\text{BF}_4$  (52)



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 88% (0.131 g), PF = 117°C.

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 45.39$  (dd; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 83.9 Hz; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 18.9 Hz; P<sub>2</sub>); 173.94 (dd; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 335.7 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 83.9 Hz; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.13 MHz):**  $\delta = 1.07$  (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz; 6H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.36 (m; 12H; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>); 1.46 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.51 (s; 18H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.76 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.95 (m; 6H; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>); 2.25 (m; 12H; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>); 2.77 (m; 3H; C<sub>a</sub>H); 3.03 (m; 1H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.32 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz; 2H; C<sub>3</sub>H); 5.79 (AB; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz; 2H; C<sub>2</sub>H); 7.61 (s; 2H; C<sub>m</sub>H); 8.86 (dd; <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 335.7 Hz; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 18.9 Hz; P<sub>2</sub>H) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 18.00$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ); 23.74 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 26.97 (s;  $\text{C}_d$ ); 27.47 (d;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}_c$ ); 30.39 (s;  $\text{C}_b$ ); 31.34 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 31.51 (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ); 32.70 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 33.71 (d;  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}_a$ ); 35.46 (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 38.88 (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ); 84.87 (s;  $\text{C}_3$ ); 89.45 (s;  $\text{C}_2$ ); 100.31 (s;  $\text{C}_4$ ); 113.03 (s;  $\text{C}_1$ ); 122.81 (d;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 8.3$  Hz;  $\text{C}_m$ ); 152.70 (s;  $\text{C}_o$ ); 153.00 (s;  $\text{C}_p$ ); 166.03 (s;  $\text{C}_i$ ) ppm.

**RMN  $^{19}\text{F}$  (188.298 MHz):**  $\delta: -73.40$  (s) ppm.

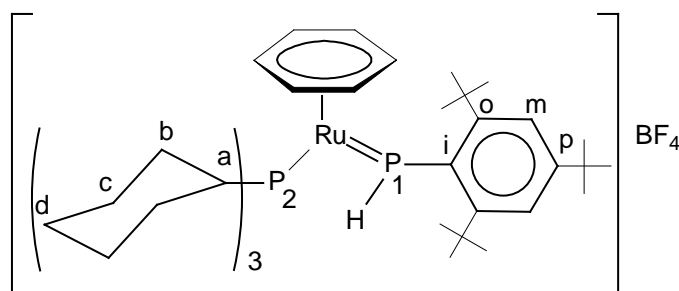
**RMN  $^{11}\text{B}$  (96.294 MHz):**  $\delta = -0.12$  (s) ppm

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{46}\text{H}_{77}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 62.79 ; H, 8.82

% trouvés : C, 62.31 ; H, 8.58

•  **$[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PHMes}^*)]\text{BF}_4$  (53)**



Rendement : 70% (0.048 g), PF = 126°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 48.31$  (dd ;  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 83.9$  Hz ;  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 16.7$  Hz;  $\text{P}_2$ ) ; 190.93 (dd ;  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 343.3$  Hz ;  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 83.9$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

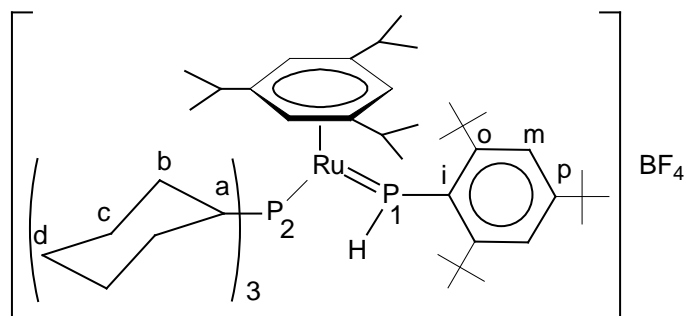
**RMN  $^1\text{H}$  (300.13 MHz):**  $\delta = 1.41$  (m ; 12H ;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ) ; 1.44 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.52 (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.82 (m ; 6H ;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ) ; 2.02 (m ; 12H ;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ) ; 2.53 (m ; 3H ;  $\text{C}_a\text{H}$ ) ; 5.30 (s ; 6H ;  $\text{CH}_{\text{benzène}}$ ) ; 7.53 (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ; 9.00 (dd ;  $^1\text{J}_{\text{HP}} = 343.3$  Hz ;  $^3\text{J}_{\text{HP}} = 16.7$  Hz ; 1H ; PH) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.468 MHz):**  $\delta = 26.56$  (s ;  $\text{C}_d$ ) ; 27.25 (d ;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 10.5$  Hz ;  $\text{C}_c$ ) ; 30.10 (s ;  $\text{C}_b$ ) ; 31.41 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 32.34 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 33.82 (d ;  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 7.2$  Hz ;  $\text{C}_a$ ) ; 36.45 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 38.27 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 87.06 (s ;  $\text{C}_{\text{benzène}}$ ) ; 122.27 (d ;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.8$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 152.39 (s ;  $\text{C}_o$ ) ; 152.95 (s ;  $\text{C}_p$ ) ; 165.76 (s ;  $\text{C}_i$ ) ppm.

**RMN  $^{19}\text{F}$  (188.298 MHz):**  $\delta = -71.90$  (s) ppm.

**RMN  $^{11}\text{B}$  (96.294 MHz):**  $\delta = -0.18$  (s) ppm.

• **[Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PHMes\*)]BF<sub>4</sub> (54)**



Ce composé n'a pas été isolé. Les données RMN ont été enregistrées lors de la réaction réalisée dans un tube RMN avec Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (0.016 g ; 0.02 mmole) et HBF<sub>4</sub> (1.9  $\mu$ L ; 0.02 mmole) dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

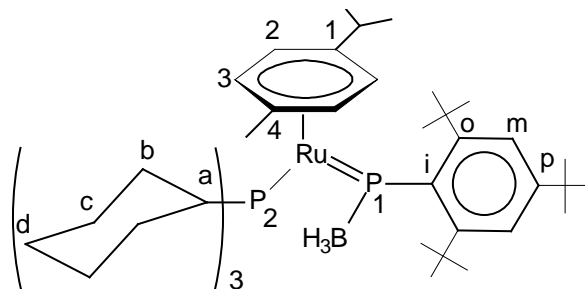
**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta$  = 41.21 (dd ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 87.0 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 23.2 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 169.89 (dd ; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 346.0 Hz ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 87.0 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta$  = 1.11 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz ; 18H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.26 (m ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.35 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.56 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.88 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H) ; 2.05 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H) ; 2.53 (m ; 6H ; C<sub>a</sub>H et CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 5.69 (s ; 3H ; CH<sub>Ar</sub>) ; 7.46 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ; 9.18 (dd ; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 346.0 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 23.2 Hz ; 1H ; PH) ppm.

**Synthèse des complexes Ru( $\eta^6$ -arène)(PCy<sub>3</sub>)(=P(BH<sub>3</sub>)Mes\*) (55 ; 56)**

A une solution verte de complexe phosphinidène Ru( $\eta^6$ -arène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (0.11 mmole) (avec arène = benzène, *p*-cymène) dans le toluène (5 mL), on ajoute un excès de Me<sub>2</sub>S.BH<sub>3</sub> (22.80 mmole : solution à 2M dans le toluène). Le mélange change immédiatement de couleur (violet) et la solution est laissée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 15 minutes. Le solvant est évaporé et le produit obtenu sous forme d'une huile violette qui n'a pas pu être purifiée.

• **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=P(BH<sub>3</sub>)Mes\*) (55)**



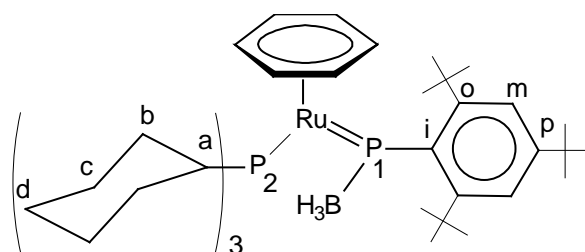
**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 48.69$  (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.7 Hz; P<sub>2</sub>); 506.27 (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.7 Hz; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta = 1.05$  (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz; 6H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.35 (m; 12H; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>); 1.46 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.54 (m; 12H; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>); 1.83 (s; 18H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.02 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.16 (m; 6H; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>); 2.70 (m; 4H; C<sub>a</sub>H et C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.55 (m; 4H; C<sub>2</sub>H et C<sub>3</sub>H); 7.65 (s; 2H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.478 MHz):**  $\delta = 19.23$  (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 25.68 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 28.28 (s; C<sub>d</sub>); 30.49 (s<sub>large</sub>; C<sub>c</sub>); 30.77 (s; C<sub>b</sub>); 31.09 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.45 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 33.51 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.90 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.31 (s<sub>large</sub>; C<sub>a</sub>); 40.11 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 81.01 (s; C<sub>3</sub>); 85.63 (s; C<sub>2</sub>); 89.12 (s; C<sub>4</sub>); 103.05 (s; C<sub>1</sub>); 119.25 (s; C<sub>m</sub>); 144.85 (s; C<sub>p</sub>); 145.51 (s; C<sub>o</sub>) ppm.

**RMN <sup>11</sup>B (96.294 MHz):**  $\delta = 18.33$  (s<sub>large</sub>) ppm

• **Ru( $\eta^6$ -benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=P(BH<sub>3</sub>)Mes\*) (56)**



**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta = 48.40$  (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.7 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 521.06 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.7 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

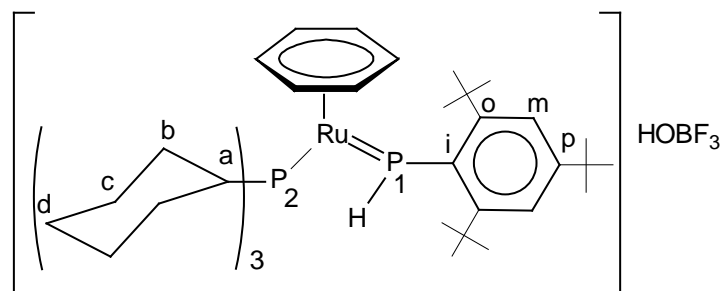
**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta = 1.33$  (m ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.47 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.59 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.71 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.99 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>) 2.56 (m ; 3H ; C<sub>a</sub>H) ; 4.64 (s ; 6H ; CH<sub>benzène</sub>) ; 7.54 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.468 MHz):**  $\delta = 27.20$  (s ;  $\text{C}_d$ ) ;  $29.12$  ( $s_{\text{large}}$  ;  $\text{C}_c$ ) ;  $29.80$  (s ;  $\text{C}_b$ ) ;  $30.22$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C-}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ) ;  $31.41$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C-}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ) ;  $33.90$  ( $s_{\text{large}}$  ;  $\text{C}_a$ ) ;  $37.01$  (s ;  $\text{C}_p\text{-}\underline{\text{C}}\text{-}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $41.04$  (s ;  $\text{C}_o\text{-}\underline{\text{C}}\text{-}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $80.43$  (s ;  $\text{C}_{\text{benzène}}$ ) ;  $118.26$  (s ;  $\text{C}_m$ ) ;  $144.53$  (s ;  $\text{C}_p$ ) ;  $146.05$  (s ;  $\text{C}_o$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$  (96.29 MHz):**  $\delta = 18.29$  ( $s_{\text{large}}$ ) ppm.

### Synthèse des complexes $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PCy}_3)(=\text{PHMes}^*)]\text{HOBR}_3$ (57-61)

- $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PHMes}^*)]\text{HOBF}_3$  (57)



A une solution verte de complexe phosphinidène  $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (0.131 g ; 0.18 mmole) dans le toluène (10 mL), on ajoute à la seringue deux équivalents de  $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$  (0.05 mL ; 0.39 mmole). Le mélange se colore (15 minutes) en violet et la solution est laissée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes. Le solvant est évaporé et le produit obtenu sous forme d'une poudre violette après lavage au pentane (2 x 10 mL) et séchage sous vide.

Rendement : 80% (0.118 g), PF =  $145^\circ\text{C}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 48.17$  (dd ;  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 83.9$  Hz ;  $^3\text{J}_{\text{HP}} = 16.9$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ;  $199.69$  (dd ;  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 350.9$  Hz ;  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 83.9$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (300.13 MHz):**  $\delta = 1.18$  (m ; 12H ;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ) ;  $1.32$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.41$  (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.86$  (m ; 6H ;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ) ;  $2.38$  (m ; 12H ;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ) ;  $3.72$  (m ; 3H ;  $\text{C}_a\text{H}$ ) ;  $5.12$  (s ; 6H ;  $\text{CH}_{\text{benzène}}$ ) ;  $7.42$  (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ;  $9.00$  (dd ;  $^1\text{J}_{\text{HP}} = 350.9$  Hz ;  $^3\text{J}_{\text{HP}} = 16.9$  Hz ; 1H ; PH) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.468 MHz):**  $\delta = 26.58$  (s ;  $\text{C}_d$ ) ;  $27.42$  (d ;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 10.9$  Hz ;  $\text{C}_c$ ) ;  $30.19$  (s ;  $\text{C}_b$ ) ;  $31.43$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C-}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ) ;  $32.45$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C-}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ) ;  $34.41$  (s ;  $\text{C}_p\text{-}\underline{\text{C}}\text{-}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $35.07$  ( $s_{\text{large}}$  ;  $\text{C}_a$ ) ;  $38.58$

(s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 86.84 (s ; C<sub>benzène</sub>) ; 122.38 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.5 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 152.38 (s ; C<sub>o</sub>) ; 153.48 (s ; C<sub>p</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F (188.298 MHz): δ = - 77.46 (s) ppm.

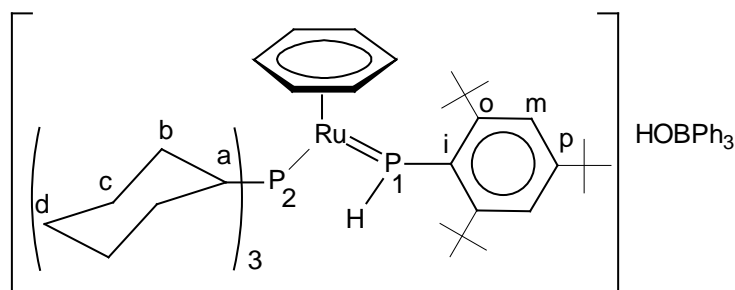
<sup>11</sup>B (96.29 MHz): δ = - 1.03 (s) ppm.

**Analyse élémentaire :** C<sub>42</sub>H<sub>69</sub>BF<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru

% calculés : C, 61.23 ; H, 8.44

% trouvés : C, 60.95 ; H, 8.37

• [Ru(η<sup>6</sup>-benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PHMes\*)]HOBPh<sub>3</sub> (58)



Les réactifs Ru(η<sup>6</sup>-benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (0.057 g ; 0.08 mmole) et BPh<sub>3</sub> (0.094 g ; 0.39 mmole) sont introduits dans un tube de Schlenk. On ajoute 5 mL de toluène. La couleur du mélange évolue lentement (15 minutes) du vert au violet. La solution est laissée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes. Le solvant est évaporé et le solide lavé au pentane (2 x 5 mL). Le produit est obtenu sous forme d'une poudre violette après séchage sous vide.

Rendement : 83% (0.063 g), PF = 167°C.

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = 48.07 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 83.9 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 18.7 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 199.13 (dd ; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 350.0 Hz ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 83.9 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

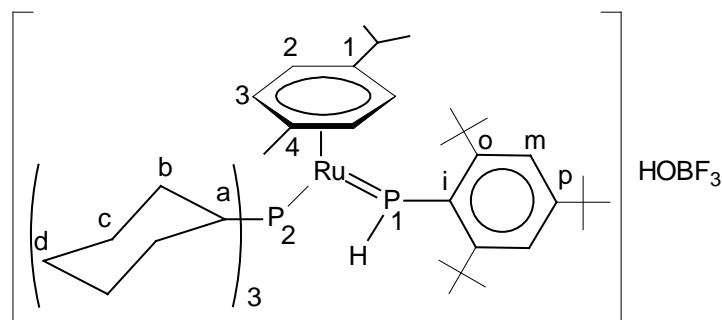
**RMN <sup>1</sup>H (300.13 MHz):** δ = 1.27 (m ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.38 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.45 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.75 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.21 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.75 (m ; 3H ; C<sub>a</sub>H) ; 4.85 (s ; 6H ; CH<sub>benzène</sub>) ; 7.02 (m ; 9H ; C<sub>b</sub>H<sub>Ph</sub> et C<sub>d</sub>H<sub>Ph</sub>) ; 7.42 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ; 7.94 (m ; 6H ; C<sub>c</sub>H<sub>Ph</sub>) ; 8.99 (dd ; <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 350.0 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 18.7 Hz ; 1H ; PH) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.468 MHz):** δ = 26.40 (s ; C<sub>d</sub>) ; 27.51 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.2 Hz ; C<sub>c</sub>) ; 30.14 (s ; C<sub>b</sub>) ; 31.17 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 32.45 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 33.86 (d ; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 48.5 Hz ; C<sub>a</sub>) ; 35.28 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 38.47 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 86.64 (s ; C<sub>benzène</sub>) ; 122.51 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.8 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 127.15 (s ;

$C_{bPh}$ ) ; 128.28 (s ;  $C_{aPh}$ ) ; 132.65 (s ;  $C_{dPh}$ ) ; 135.02 (s ;  $C_{cPh}$ ) ; 152.32 (s ;  $C_o$ ) ; 153.55 (s ;  $C_p$ ) ; 160.77 (s ;  $C_i$ ) ppm.

**RMN  $^{11}B$  (96.29 MHz):**  $\delta = 1.52$  (s) ppm.

• **[Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PHMes\*)]HOBF<sub>3</sub> (59)**



Le mode opératoire est le même que celui décrit pour [Ru( $\eta^6$ -benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PHMes\*)]HOBF<sub>3</sub> avec 0.13 mmole (0.10 g) de Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) et 0.24 mmole (0.03 mL) de Et<sub>2</sub>O.BF<sub>3</sub>. Le complexe **59** est obtenu sous forme de poudre violette.

Rendement : 89% (0.098 g), PF = 139°C.

**RMN  $^{31}P$  (81.015 MHz):**  $\delta = 45.34$  (dd ;  $^2J_{PP} = 83.9$  Hz ;  $^3J_{PH} = 16.6$  Hz ; P<sub>2</sub>) ; 184.62 (dd ;  $^1J_{PH} = 340.6$  Hz ;  $^2J_{PP} = 83.9$  Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN  $^1H$  (300.13 MHz):**  $\delta = 1.06$  (d ;  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.22 (m ; 12H ; C<sub>e</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.34 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.49 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.83 (s ; 3H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 1.93 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.30 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ; 3.42 (m ;  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz ; 1H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 3.71 (m ; 3H ; C<sub>a</sub>H) ; 5.09 (AB ;  $^3J_{HH} = 5.4$  Hz ; 2H ; C<sub>3</sub>H) ; 5.37 (AB ;  $^3J_{HH} = 5.4$  Hz ; 2H ; C<sub>2</sub>H) ; 7.47 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ; 9.01 (dd ;  $^1J_{HP} = 340.6$  Hz ;  $^3J_{HP} = 16.6$  Hz ; 1H ; PH) ppm.

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 18.06$  (s ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 23.70 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 26.44 (s ; C<sub>d</sub>) ; 27.37 (d ;  $^3J_{CP} = 10.2$  Hz ; C<sub>c</sub>) ; 30.08 (s ; C<sub>b</sub>) ; 30.73 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 31.16 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 32.65 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 35.26 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 36.25 (s<sub>large</sub> ; C<sub>a</sub>) ; 38.72 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 84.09 (s ; C<sub>3</sub>) ; 88.22 (s ; C<sub>2</sub>) ; 99.67 (d ;  $^2J_{CP} = 5.5$  Hz ; C<sub>4</sub>) ; 113.08 (d ;  $^2J_{CP} = 4.6$  Hz ; C<sub>1</sub>) ; 122.30 (d ;  $^3J_{CP} = 8.3$  Hz ; C<sub>m</sub>) ; 152.40 (s ; C<sub>o</sub>) ; 153.00 (s ; C<sub>p</sub>) ppm.

**RMN  $^{19}F$  (188.298 MHz):**  $\delta = -77.09$  (s) ppm.

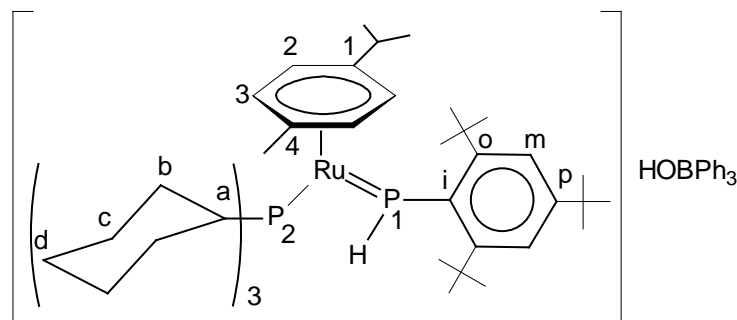
**RMN  $^{11}B$  (96.29 MHz):**  $\delta = -0.92$  (s) ppm.



**Analyse élémentaire :** C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>BF<sub>3</sub>OP<sub>2</sub>Ru

% calculés : C, 62.93 ; H, 8.95

% trouvés : C, 62.26 ; H, 8.67

• **[Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PHMes\*)]HOBPh<sub>3</sub> (60)**

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour [Ru(η<sup>6</sup>-benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PHMes\*)]HOBPh<sub>3</sub> avec 0.31 mmole (0.244 g) de Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) et 1.24 mmole (0.296 g) de BPh<sub>3</sub>. Le complexe **60** est obtenu sous forme de poudre violette.

Rendement : 87% (0.288 g), PF = 198°C.

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):** δ = 45.15 (dd ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 83.9 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 19.0 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 186.32 (dd ; <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 341.1 Hz ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 83.9 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):** δ = 1.00 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz ; 6H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.26 (m ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.37 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.48 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.70 (s ; 3H ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 1.83 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.24 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.74 (m ; 4H ; C<sub>a</sub>H et C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 4.81 (m ; 4H ; C<sub>2</sub>H et C<sub>3</sub>H) ; 6.98 (m ; 9H ; C<sub>b</sub>H<sub>Ph</sub> et C<sub>d</sub>H<sub>Ph</sub>) ; 7.44 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ; 7.71 (m ; 6H ; C<sub>c</sub>H<sub>Ph</sub>) ; 9.00 (dd ; <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 341.1 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 19.0 Hz ; 1H ; PH) ppm.

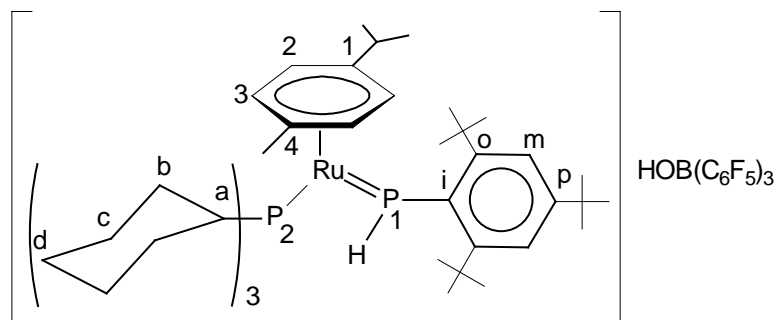
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (50.323 MHz):** δ = 18.19 (s ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 23.58 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 26.37 (s ; C<sub>d</sub>) ; 27.51 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.1 Hz ; C<sub>c</sub>) ; 30.01 (s ; C<sub>b</sub>) ; 30.94 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 31.20 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 32.64 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 34.22 (d ; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 50.9 Hz ; C<sub>a</sub>) ; 35.28 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 38.70 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 83.76 (s ; C<sub>3</sub>) ; 87.99 (s ; C<sub>2</sub>) ; 99.45 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz ; C<sub>4</sub>) ; 112.66 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz ; C<sub>1</sub>) ; 122.34 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.3 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 127.25 (s ; C<sub>b</sub>Ph) ; 128.29 (s ; C<sub>a</sub>Ph) ; 131.96 (s ; C<sub>d</sub>Ph) ; 134.90 (s ; C<sub>c</sub>Ph) ; 152.40 (s ; C<sub>o</sub>) ; 153.06 (s ; C<sub>p</sub>) ; 159.05 (s ; C<sub>i</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $C_{64}H_{93}BOP_2Ru$ 

% calculés : C, 73.05 ; H, 8.91

% trouvés : C, 73.26 ; H, 9.02

- $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(PCy_3)(=PHMes^*)]HOB(C_6F_5)_3$  (61)



Ce composé n'a pas été isolé. Les données RMN ont été enregistrées lors de la réaction réalisée dans un tube RMN avec  $Ru(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(PCy_3)(=PMes^*)$  (0.043 g ; 0.05 mmole) et  $B(C_6F_5)_3$  (0.057 g ; 0.11 mmole) dans  $C_6D_6$ .

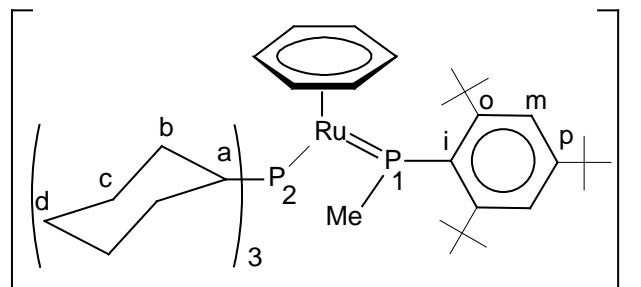
**RMN  $^{31}P$  (81.015 MHz):**  $\delta = 45.11$  (dd ;  $^2J_{PP} = 83.6$  Hz ;  $^3J_{HP} = 18.9$  Hz ;  $P_2$ ) ;  $183.74$  (dd ;  $^1J_{PH} = 340.7$  Hz ;  $^2J_{PP} = 83.6$  Hz ;  $P_1$ ) ppm.

**RMN  $^1H$  (200.132 MHz):**  $\delta = 0.95$  (d ;  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz ; 6H ;  $C_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $1.17$  (m ; 12H ;  $C_eH_2$ ) ;  $1.38$  (s ; 9H ;  $C_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $1.44$  (s ; 18H ;  $C_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $1.57$  (s ; 3H ;  $C_4\text{-CH}_3$ ) ;  $1.70$  (m ; 6H ;  $C_dH_2$ ) ;  $2.09$  (m ; 12H ;  $C_bH_2$ ) ;  $2.54$  (m ; 4H ;  $C_aH$  et  $C_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ ) ;  $4.94$  (AB ;  $^3J_{HH} = 5.8$  Hz ; 2H ;  $C_3H$ ) ;  $5.21$  (AB ;  $^3J_{HH} = 5.8$  Hz ; 2H ;  $C_2H$ ) ;  $7.54$  (s ; 2H ;  $C_mH$ ) ;  $8.93$  (dd ;  $^1J_{HP} = 340.7$  Hz ;  $^3J_{HP} = 18.9$  Hz ; 1H ; PH) ppm.

**Synthèse des complexes  $[Ru(\eta^6\text{-arène})(PCy_3)(=PMeMes^*)]I$  (62-64)**

A une solution verte de complexe phosphinidène  $Ru(\eta^6\text{-arène})(PCy_3)(=PMes^*)$  (0.83 mmole) (avec arène = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène) dans le toluène (10 mL) sont ajoutés 1.24 mmole d'iodure de méthyle. Le mélange vert, qui prend lentement une coloration violette, est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure. Le solvant est évaporé et le produit obtenu sous forme de poudre violette après lavage au pentane (2 x 10 mL).

•  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMeMes}^*)]\text{I}$  (62)



Rendement : 88% (0.093 g), PF = 144°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta$  = 51.89 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 76.3 Hz ;  $\text{P}_2$ ) ; 248.19 (dd ;  $^2J_{\text{PH}}$  = 10.2 Hz ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 76.3 Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta$  = 1.36 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.56 (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.85 (m ; 12H ;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ) ; 2.21 (d ;  $^2J_{\text{HP}}$  = 10.2 Hz ; 3H ;  $\text{P}_1\text{-CH}_3$ ) ; 2.33 (m ; 6H ;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ) ; 3.14 (m ; 12H ;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ) ; 3.67 (m ; 3H ;  $\text{C}_a\text{H}$ ) ; 5.31 (s ; 6H ;  $\text{CH}_{\text{benzène}}$ ) ; 7.51 (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

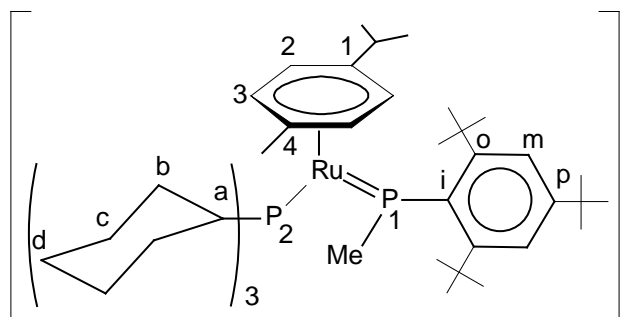
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta$  = 26.44 (s ;  $\text{C}_d$ ) ; 27.77 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.2 Hz ;  $\text{C}_c$ ) ; 30.36 (s ;  $\text{C}_b$ ) ; 31.11 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 31.52 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 34.29 ( $s_{\text{large}}$  ;  $\text{P}_1\text{-CH}_3$ ) ; 34.75 (d ;  $^1J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz ;  $\text{C}_a$ ) ; 35.17 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 39.31 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 87.42 (s ; d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz ;  $\text{C}_{\text{benzène}}$ ) ; 123.52 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.3 Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 146.12 (d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 15.7 Hz ;  $\text{C}_o$ ) ; 149.95 (s ;  $\text{C}_p$ ) ; 152.47 (d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 2.0 Hz ;  $\text{C}_o$ ) ; 166.56 (d ;  $^1J_{\text{CP}}$  = 44.4 Hz ;  $\text{C}_i$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{IP}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 58.83 ; H, 8.15

% trouvés : C, 58.42 ; H, 8.07

•  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMeMes}^*)]\text{I}$  (63)



Rendement : 95% (0.732 g), PF > 380°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 48.80$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 82.1$  Hz;  $\text{P}_2$ );  $240.38$  (dq;  $^2J_{\text{PP}} = 82.1$  Hz;  $^2J_{\text{PH}} = 9.7$  Hz;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.08$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.32$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.43$  (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.46$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.52$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.56$  (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $1.86$  (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ );  $2.13$  (d;  $^2J_{\text{HP}} = 9.7$  Hz; 3H;  $\text{P}_1\text{-CH}_3$ );  $2.26$  (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ );  $2.56$  (m; 12H;  $\text{C}_b\text{H}_2$ );  $3.27$  (m; 4H;  $\text{C}_a\text{H}$  et  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $3.73$  (s; 1H;  $\text{C}_2\text{H}$ );  $4.77$  (s; 1H;  $\text{C}_3\text{H}$ );  $5.43$  (s; 2H;  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{C}_3\text{H}$ );  $7.54$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ );  $7.65$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

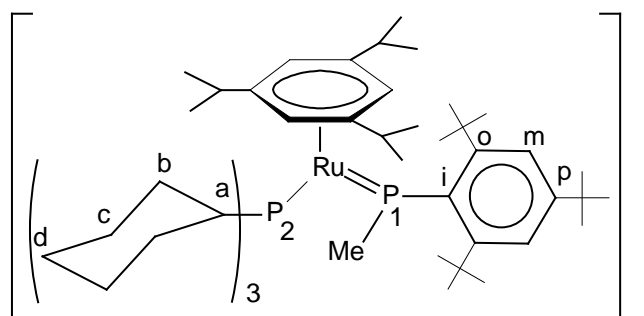
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 18.60$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $21.48$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $26.31$  (s;  $\text{C}_d$ );  $27.65$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}_c$ );  $30.25$  (s;  $\text{C}_b$ );  $30.58$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $31.09$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $31.26$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $32.41$  (d;  $^1J_{\text{CP}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}_a$ );  $34.64$  ( $s_{\text{large}}$ ;  $\text{P}_1\text{-CH}_3$ );  $35.10$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $39.67$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $79.54$  (s;  $\text{C}_3$ );  $83.99$  (s;  $\text{C}_2$ );  $100.97$  (d;  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz;  $\text{C}_4$ );  $112.96$  (d;  $^2J_{\text{CP}} = 5.6$  Hz;  $\text{C}_1$ );  $123.56$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}_m$ );  $144.94$  (d;  $^2J_{\text{CP}} = 13.9$  Hz;  $\text{C}_o$ );  $149.36$  (s;  $\text{C}_p$ );  $152.16$  (d;  $^2J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz;  $\text{C}_o$ );  $166.82$  (s;  $\text{C}_i$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{47}\text{H}_{79}\text{IP}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 60.44 ; H, 8.52

% trouvés : C, 59.95 ; H, 8.17

•  **$[\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-iso-propylbenzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMeMes}^*)]\text{I}$  (64)**

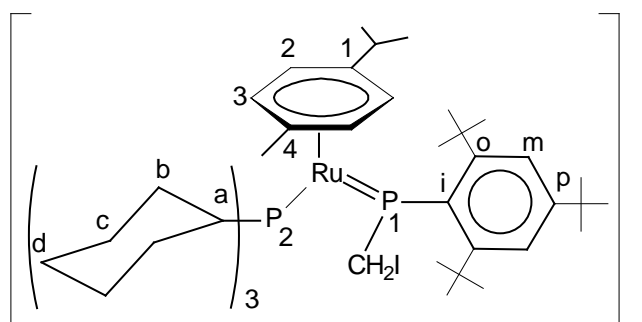


Ce composé n'a pas été isolé. Les données RMN ont été enregistrées lors de la réaction réalisée dans un tube RMN avec  $\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-iso-propylbenzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMeMes}^*)$  (0.015 g ; 0.02 mmole) et MeI (1  $\mu\text{L}$  ; 0.02 mmole) dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121.495 MHz):**  $\delta = 50.76$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 83.9$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ;  $224.02$  (dd ;  $^2J_{\text{PP}} = 83.9$  Hz ;  $^2J_{\text{PH}} = 9.1$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (300.13 MHz):**  $\delta = 1.08$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz ; 18H ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $1.28$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.30$  (m ; 12H ;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ;  $1.64$  (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.88$  (m ; 6H ;  $\text{C}_d\text{H}$ ) ;  $2.09$  (m ; 12H ;  $\text{C}_b\text{H}$ ) ;  $2.29$  (d ;  $^2J_{\text{HP}} = 9.1$  Hz ; 3H ;  $\text{P}_1\text{-CH}_3$ ) ;  $2.67$  (m ; 6H ;  $\text{C}_a\text{H}$  et  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $5.38$  (s ; 3H ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ;  $7.47$  (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

• **[Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=P(CH<sub>2</sub>I)Mes\*)]I (65)**



Ce composé n'a pas été isolé. Les données RMN ont été enregistrées lors de la réaction réalisée dans un tube RMN avec Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (0.014 g ; 0.02 mmole) et CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (1.4  $\mu\text{L}$  ; 0.02 mmole) dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 51.03$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 79.4$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ;  $221.45$  (dt ;  $^2J_{\text{PP}} = 79.4$  Hz ;  $^2J_{\text{PH}} = 18.3$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.07$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH}-(\text{CH}_3)$ ) ;  $1.18$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH}-\text{CH}_3$ ) ;  $1.35$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.40$  (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.47$  (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.59$  (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ;  $1.87$  (m ; 12H ;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ) ;  $2.16$  (d ;  $^2J_{\text{HP}} = 18.3$  Hz ; 2H ;  $\text{P}_1\text{-CH}_2\text{I}$ ) ;  $2.26$  (m ; 6H ;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ) ;  $2.56$  (m ; 12H ;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ) ;  $3.27$  (m ; 4H ;  $\text{C}_a\text{H}$  et  $\text{C}_1\text{-CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $4.20$  (s ; 1H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ;  $5.23$  (s ; 1H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ;  $5.41$  (s ; 2H ;  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{C}_3\text{H}$ ) ;  $7.42$  (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ;  $7.57$  (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

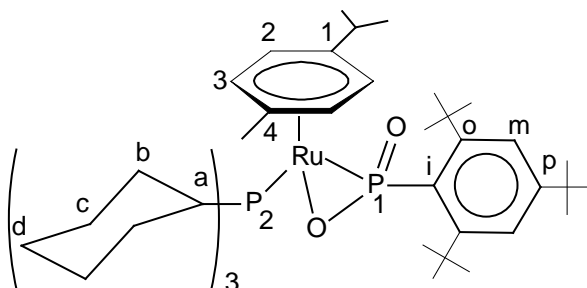
**Synthèse des complexes Ru( $\eta^6$ -arène)(PR<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (66a-c, 67a-b)**

Deux voies de synthèse ont été utilisées pour isoler ces complexes.

**Voie a :** La poudre verte de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$  (arène = *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et R = Cy, Ph,  $\text{NC}_4\text{H}_4$ ) est exposée à l'air toute la nuit. Les complexes sont obtenus sous forme de poudre jaune de façon quantitative.

**Voie b :** Cette méthode a été utilisée uniquement pour la synthèse du complexe  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (**66a**). A une solution verte de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (0.261 g ; 0.33 mmole) dans le toluène (10 mL), on introduit à la seringue 40 mL d'air. Le mélange prend lentement une coloration jaune. La solution est laissée sous agitation magnétique à température ambiante pendant quatre heures. Le solvant est évaporé et le complexe obtenu sous forme d'une poudre jaune. Rendement : 95% (0.262 g).

•  **$\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (**66a**) : voies a et b**



La recristallisation dans l'éther ( $-200^\circ\text{C}$ ) a permis l'obtention des cristaux jaunes de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ainsi que la liste des distances et angles sont fournies en annexe. Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement voie b : 95% (0.262 g), PF =  $176^\circ\text{C}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 27.07$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 45.8$  Hz;  $\text{P}_1$ );  $40.78$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 45.8$  Hz;  $\text{P}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 1.05$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.20$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.29$  (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ );  $1.41$  (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.56$  (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ );  $1.81$  (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $1.88$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.91$  (m; 12H;  $\text{C}_b\text{H}_2$ );  $2.14$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $2.53$  (m; 4H;  $\text{C}_a\text{H}$  et  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $2.95$  (s; 1H;  $\text{C}_2\text{H}$ );  $4.17$  (s; 1H;  $\text{C}_3\text{H}$ );  $5.40$  (s; 2H;  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{C}_3\text{H}$ );  $7.43$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ );  $7.55$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 19.05$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $20.45$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $25.26$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $27.34$  (s;  $\text{C}_d$ );  $28.41$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}_c$ );  $30.63$  (d;  $^2J_{\text{CP}} = 33.3$  Hz;  $\text{C}_b$ );  $31.14$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $31.56$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $33.70$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $33.75$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $34.90$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $37.31$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz;  $\text{C}_a$ );  $39.82$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $40.65$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $73.74$  (s;  $\text{C}_4$ );  $75.19$  (d;  $^2J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz;  $\text{C}_2$ );  $84.58$  (d;  $^2J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz;  $\text{C}_2$ );  $86.34$  (s;  $\text{C}_3$ );  $93.90$  (s;  $\text{C}_3$ );  $99.39$  (s;  $\text{C}_1$ );  $119.07$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz;  $\text{C}_m$ );  $121.66$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz;  $\text{C}_m$ );  $137.88$  (d;  $^1J_{\text{CP}} = 65.7$  Hz;  $\text{C}_i$ );  $147.72$  (d;  $^4J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz;  $\text{C}_p$ );  $153.59$  (s;  $\text{C}_o$ );  $153.92$  (s;  $\text{C}_o$ ) ppm.

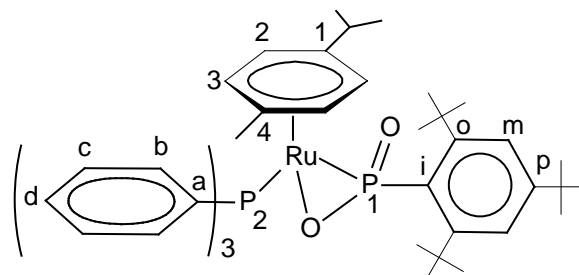
**IR ( $\nu_{\text{OPO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1168 (symétrique) ; 907 (asymétrique)

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 67.04 ; H, 9.30

% trouvés : C, 66.72 ; H, 9.45

• **Ru( $\eta^6\text{-p-cymène}$ )( $\text{PPh}_3$ )( $\eta^2\text{-OPOMes}^*$ ) (66b) : voie a**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

PF = 116°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 25.69$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.9$  Hz,  $\text{P}_1$ );  $38.50$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 54.9$  Hz,  $\text{P}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 1.01$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.16$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.37$  (s, 9H,  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.44$  (s, 3H,  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $1.83$  (s, 9H,  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.95$  (s, 9H,  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $2.45$  (m, 1H,  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $3.21$  (s, 1H,  $\text{C}_2\text{H}$ );  $3.54$  (s, 1H,  $\text{C}_3\text{H}$ );  $5.31$  (s, 1H,  $\text{C}_3\text{H}$ );  $5.37$  (s, 1H,  $\text{C}_2\text{H}$ );  $7.05$  (m, 9H,  $\text{C}_b\text{H}$  et  $\text{C}_d\text{H}$ );  $7.41$  (s, 1H,  $\text{C}_m\text{H}$ );  $7.51$  (s, 1H,  $\text{C}_m\text{H}$ );  $7.73$  (m, 3H,  $\text{C}_c\text{H}$ );  $7.95$  (m, 3H,  $\text{C}_c\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 18.28$  (s,  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $24.32$  (s,  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $25.00$  (s,  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $31.47$  (s,  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $31.75$  (s,  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $33.62$  (s,  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $33.79$  (s,  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_2$ );  $34.89$  (s,  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $39.64$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $40.56$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );

$\underline{C}-(\text{CH}_3)_3$ ; 78.65 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz,  $\text{C}_2$ ); 88.55 (s,  $\text{C}_3$ ); 89.02 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz,  $\text{C}_2$ ); 90.42 (s,  $\text{C}_4$ ); 94.19 (s,  $\text{C}_3$ ); 111.20 (s,  $\text{C}_1$ ); 119.25 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.9$  Hz,  $\text{C}_m$ ); 121.68 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz,  $\text{C}_m$ ); 127.69 (s,  $\text{C}_b$ ); 127.88 (s,  $\text{C}_b$ ); 129.37 (s,  $\text{C}_d$ ); 132.44 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz,  $\text{C}_c$ ); 134.77 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz,  $\text{C}_c$ ); 136.83 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 44.4$  Hz,  $\text{C}_a$ ); 148.00 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz,  $\text{C}_p$ ); 153.70 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 4.9$  Hz,  $\text{C}_i$ ); 153.93 (s,  $\text{C}_o$ ); 154.25 (s,  $\text{C}_o$ ) ppm

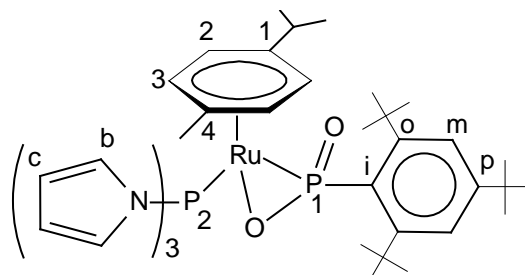
**IR ( $\nu_{\text{OPO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )** : 1189 (symétrique) ; 919 (asymétrique)

**Analyse élémentaire** :  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 68.55 ; H, 7.25

% trouvés : C, 68.20 ; H, 7.09

- **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (66c) : voie a**



PF = 147°C

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz)**:  $\delta = 25.27$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 56.7$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ; 104.06 (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 56.7$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz)**:  $\delta = 0.83$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 1.16 (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 1.32 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.57 (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 1.74 (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.97 (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 2.73 (m ; 1H ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 3.11 (s ; 1H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ; 3.33 (s ; 1H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ; 5.60 (s ; 1H ;  $\text{C}_3\text{H}$ ) ; 5.70 (s ; 1H ;  $\text{C}_2\text{H}$ ) ; 6.23 (s ; 6H ;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ; 7.05 ( $s_{\text{large}}$  ; 6H ;  $\text{C}_b\text{H}$ ) ; 7.34 (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ; 7.48 (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz)**:  $\delta = 19.07$  (s ;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ ) ; 20.72 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 24.36 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 31.40 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 31.88 (s ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ; 33.51 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 34.05 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 34.95 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 39.78 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 40.67 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 81.99 (s ;  $\text{C}_4$ ) ; 83.28 (s ;  $\text{C}_2$ ) ; 91.40 (s ;  $\text{C}_2$ ) ; 92.15 (s ;  $\text{C}_3$ ) ; 99.54 (s ;  $\text{C}_3$ ) ; 105.09 (s ;  $\text{C}_1$ ) ; 112.34 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz ;  $\text{C}_c$ ) ; 114.61 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz ;  $\text{C}_c$ ) ; 119.57 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 122.04 (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 12.0$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 123.20 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz ;  $\text{C}_b$ ) ; 124.90 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 7.4$  Hz ;  $\text{C}_b$ ) ; 135.91 (s ;  $\text{C}_i$ ) ; 149.25 (s ;  $\text{C}_p$ ) ; 154.23 (s ;  $\text{C}_o$ ) ; 154.51 (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz ;  $\text{C}_o$ ) ppm.

**IR ( $\nu_{\text{OPO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )** : 1201 (symétrique) ; 919 (asymétrique)

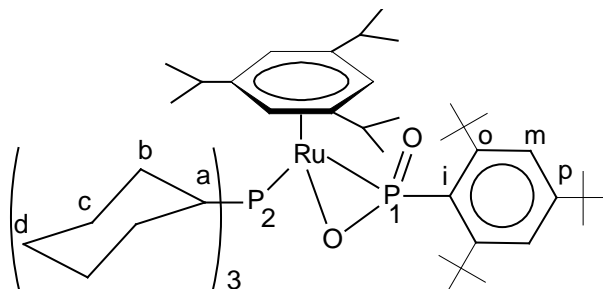


**Analyse élémentaire : C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru**

% calculés : C, 62.16 ; H, 7.17

% trouvés : C, 61.85 ; H, 7.12

- **Ru( $\eta^6$ -1,3,5-triisopropylbenzène)(PCy<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (67a) : voie a**



**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta$  = 25.12 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 53.4 Hz ; P<sub>1</sub>); 38.36 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 53.4 Hz ; P<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (200.132 MHz):**  $\delta$  = 1.02 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz ; 6H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.09 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz ; 6H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.18 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz ; 6H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.27 (m ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.40 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.56 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.72 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.91 (s ; 9H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 2.13 (s ; 9H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 2.57 (m ; 6H ; C<sub>a</sub>H et CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 5.06 (s ; 3H ; CH<sub>Ar</sub>) ; 7.46 (s ; 1H ; C<sub>m</sub>H) ; 7.55 (s ; 1H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.478 MHz):**  $\delta$  = 22.22 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 23.41 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 24.79 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 26.56 (s ; C<sub>d</sub>) ; 26.96 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz ; C<sub>c</sub>) ; 28.24 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.4 Hz ; C<sub>b</sub>) ; 29.21 (s ; C<sub>a</sub>) ; 31.64 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 31.72 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 35.38 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 35.58 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 36.29 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 37.52 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 38.89 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 72.95 (s ; CH<sub>Ar</sub>) ; 109.64 (s ; C<sub>Ar</sub>) ; 118.21 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 124.49 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.8 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 148.75 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz ; C<sub>o</sub>) ; 151.45 (s ; C<sub>p</sub>) ; 155.22 (s ; C<sub>o</sub>) ppm.

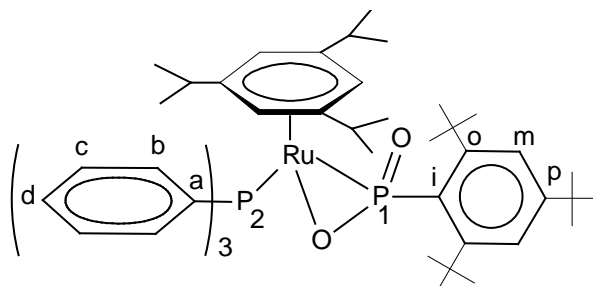
**IR (ν<sub>OPo</sub>, cm<sup>-1</sup>) :** 1172 (symétrique) ; 916 (asymétrique)

**Analyse élémentaire : C<sub>51</sub>H<sub>86</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru**

% calculés : C, 68.50 ; H, 9.69

% trouvés : C, 68.19 ; H, 9.52

- **Ru( $\eta^6$ -1,3,5-triisopropylbenzène)(PPh<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (67b) : voie a**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

PF = 126°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta$  = 20.95 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 61.0 Hz ; P<sub>1</sub>); 48.07 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 61.0 Hz ; P<sub>2</sub>) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta$  = 0.99 (d ;  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz ; 6H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.12 (d ;  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz ; 6H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.35 (d ;  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz ; 6H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.50 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.70 (s ; 9H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 2.33 (s ; 9H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 2.91 (m ; 3H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 5.43 (s ; 3H ; CH<sub>Ar</sub>) ; 7.29 (m ; 9H ; C<sub>b</sub>H et C<sub>d</sub>H) ; 7.55 (s ; 1H ; C<sub>m</sub>H) ; 7.71 (s ; 1H ; C<sub>m</sub>H) ; 7.96 (m ; 6H ; C<sub>c</sub>H) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (62.889 MHz):**  $\delta$  = 23.73 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 25.11 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 25.43 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 29.99 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 32.28 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 34.83 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 35.30 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 35.97 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 41.00 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 41.49 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 86.67 (s ; CH<sub>Ar</sub>) ; 106.98 (s ; C<sub>Ar</sub>) ; 121.80 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 13.7 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 124.73 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.5 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 127.84 (d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.5 Hz ; C<sub>b</sub>) ; 129.87 (s ; C<sub>d</sub>) ; 135.66 (d ;  $^1J_{\text{CP}}$  = 44.2 Hz ; C<sub>a</sub>) ; 137.07 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.5 Hz ; C<sub>c</sub>) ; 148.77 (d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 3.2 Hz ; C<sub>o</sub>) ; 151.76 (s ; C<sub>p</sub>) ; 157.20 (s ; C<sub>o</sub>) ppm.

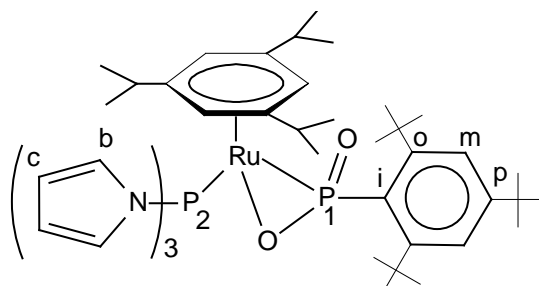
**IR (ν<sub>OPo</sub>, cm<sup>-1</sup>) :** 1189 (symétrique) ; 912 (asymétrique)

**Analyse élémentaire :** C<sub>51</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru

% calculés : C, 69.92 ; H, 7.82

% trouvés : C, 69.74 ; H, 7.80

- **Ru(η<sup>6</sup>-1,3,5-triisopropylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)(η<sup>2</sup>-OPOMes\*) (67c) : voie a**



La recristallisation dans le pentane a permis l'obtention des cristaux jaunes de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ainsi que la liste des distances et angles sont fournies en annexe.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 20.37$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 61.0$  Hz;  $\text{P}_1$ );  $107.03$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 61.0$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 0.82$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 6H ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $0.93$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz ; 6H ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $1.26$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz ; 6H ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $1.34$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $1.75$  (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $2.12$  (s ; 9H ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $2.67$  (m ; 3H ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $6.27$  ( $s_{\text{large}}$  ;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ;  $5.59$  (s ; 3H ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ;  $7.47$  ( $s_{\text{large}}$  ;  $\text{C}_b\text{H}$ ) ;  $7.54$  (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ;  $7.76$  (s ; 1H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.478 MHz):**  $\delta = 23.18$  (s ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $24.38$  (s ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $24.95$  (s ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $29.68$  (s ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ;  $31.54$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $34.30$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $34.69$  (s ;  $\text{C}_p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $35.39$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $40.48$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $41.05$  (s ;  $\text{C}_o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ) ;  $90.20$  (s ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ;  $111.33$  (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz ;  $\text{C}_c$ ) ;  $112.50$  (s ;  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ;  $121.30$  (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 14.4$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ;  $124.0$  (d ;  $^3J_{\text{CP}} = 10.7$  Hz ;  $\text{C}_m$ ) ;  $125.62$  (d ;  $^2J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz ;  $\text{C}_b$ ) ;  $151.27$  (s ;  $\text{C}_o$ ) ;  $151.78$  (s ;  $\text{C}_p$ ) ;  $156.77$  (s ;  $\text{C}_o$ ) ppm.

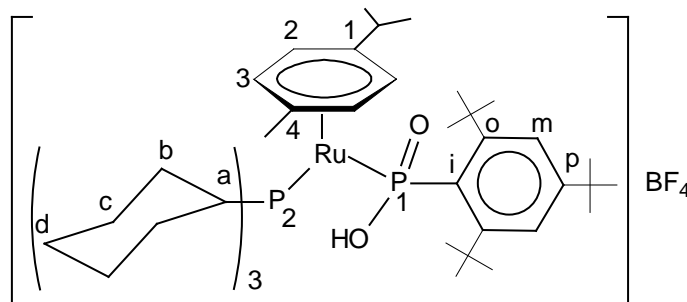
**IR ( $\nu_{\text{OPO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1204 (symétrique) ; 922 (asymétrique)

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{45}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$

% calculés : C, 64.10 ; H, 7.77

% trouvés : C, 63.65 ; H, 7.53

### Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\text{PO}(\text{OH})\text{Mes}^*)]\text{BF}_4$ (68)



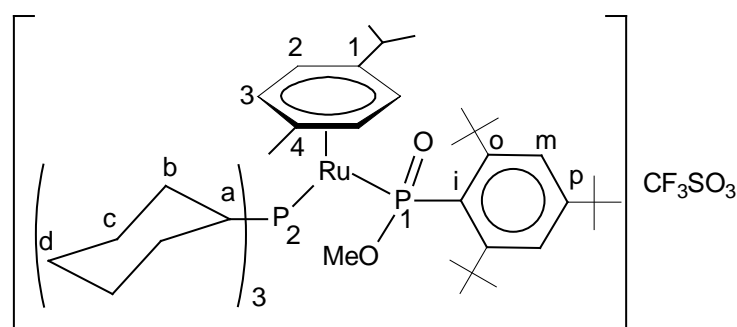
Dans un tube de Schlenk, on prépare une solution jaune de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (0.206 g ; 0.25 mmole) dans du toluène (10 mL).  $\text{HBF}_4$  (25  $\mu\text{L}$  ; 0.28 mmole) est ensuite ajouté à la seringue. Le mélange prend immédiatement une couleur orange. La solution est maintenue sous agitation magnétique à température ambiante pendant 10 minutes avant

l'évaporation du solvant. La recristallisation dans le toluène a permis l'obtention des cristaux oranges de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques ainsi que la liste des distances et angles sont fournies en annexe.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 63.00$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 45.8$  Hz;  $\text{P}_1$ );  $66.96$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 45.8$  Hz;  $\text{P}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 0.89$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.11$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.21$  (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ );  $1.38$  (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.55$  (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ );  $1.78$  (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $1.88$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.99$  (m; 12H;  $\text{C}_b\text{H}_2$ );  $2.16$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $2.68$  (m; 4H;  $\text{C}_a\text{H}$  et  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $5.05$ ;  $5.43$ ;  $5.89$ ;  $6.37$  (4H; 4s différents pour  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{C}_3\text{H}$ );  $7.38$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ );  $7.49$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

### Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\text{PO}(\text{OMe})\text{Mes}^*)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (69)



Ce composé n'a pas été isolé. Les données RMN ont été enregistrées lors de la réaction dans un tube RMN avec  $\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-OPOMes}^*)$  (0.035 g ; 0.04 mmole) et  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  (6  $\mu\text{L}$  ; 0.05 mmole).

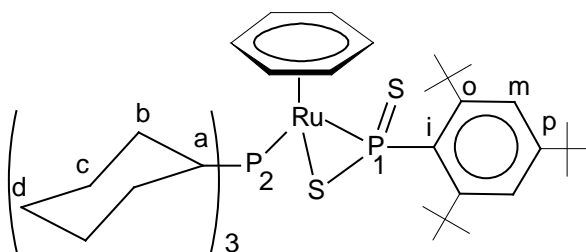
**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 40.17$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 61.1$  Hz;  $\text{P}_2$ );  $41.38$  (dt;  $^2J_{\text{PP}} = 61.1$  Hz;  $^3J_{\text{PH}} = 10.4$  Hz;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.02$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.18$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.21$  (m; 12H;  $\text{C}_c\text{H}_2$ );  $1.34$  (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.38$  (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ );  $1.50$  (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $1.58$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.64$  (m; 12H;  $\text{C}_b\text{H}_2$ );  $2.16$  (s; 9H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $2.70$  (m; 4H;  $\text{C}_a\text{H}$  et  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $3.46$  (d;  $^3J_{\text{HP}} = 10.4$  Hz; 3H;  $\text{P}_1\text{-OMe}$ );  $5.43$  ( $s_{\text{large}}$ ; 2H;  $\text{C}_3\text{H}$ );  $5.92$  ( $s_{\text{large}}$ ; 2H;  $\text{C}_2\text{H}$ );  $7.56$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ );  $7.74$  (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

### Synthèse des complexes $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-SPSMes}^*)$ (70, 71a-c, 72a-c)

Les réactifs  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$  (0.21 mmole) (avec arène = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et R = Cy, Ph,  $\text{NC}_4\text{H}_4$ ) et  $\text{S}_8$  (0.06 mmole) sont introduits dans un tube de Schlenk. On ajoute, à la seringue, 5 mL de toluène. Le mélange, qui prend immédiatement une couleur violette, est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure. Le solvant est évaporé et le solide violet est lavé au pentane (10 mL) conduisant à une poudre violette.

#### • $\text{Ru}(\eta^6\text{-benzène})(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-SPSMes}^*)$ (70)



Rendement : 86% (0.078 g), PF = 156°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta$  = 48.64 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 68.7 Hz ;  $\text{P}_2$ ) ; 344.86 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 68.7 Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta$  = 1.35 (m ; 12H ;  $\text{C}_c\text{H}_2$ ) ; 1.49 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 1.63 (m ; 6H ;  $\text{C}_d\text{H}_2$ ) ; 1.84 (m ; 12H ;  $\text{C}_b\text{H}_2$ ) ; 2.03 (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 3.15 (m ; 3H ;  $\text{C}_a\text{H}$ ) ; 4.66 (s ; 6H ;  $\text{CH}_{\text{benzène}}$ ) ; 7.60 (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.468 MHz):**  $\delta$  = 26.11 (s ;  $\text{C}_d$ ) ; 27.02 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.4 Hz ;  $\text{C}_c$ ) ; 29.04 (s ;  $\text{C}_b$ ) ; 31.80 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 32.46 (s ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 33.74 (s ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 35.76 ( $\text{S}_{\text{large}}$  ;  $\text{C}_a$ ) ; 38.77 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.1 Hz ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ; 83.84 (s ;  $\text{C}_{\text{benzène}}$ ) ; 120.62 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.5 Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 146.86 (s ;  $\text{C}_p$ ) ; 147.91 (s ;  $\text{C}_o$ ) ppm.

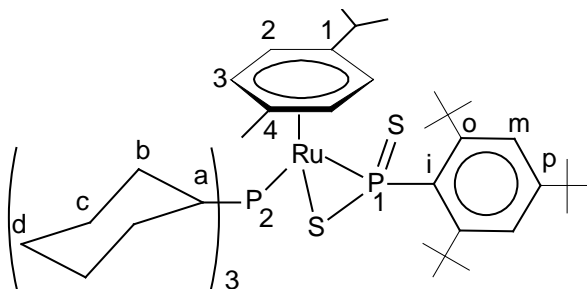
**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{RuS}_2$

% calculés : C, 63.05 ; H, 8.57 ; S, 8.01

% trouvés : C, 62.85 ; H, 8.32 ; S, 3.92

**SM (IE, 70eV, m/z, %) :** = 768 (M - S, 15) ; 690 (M - S -  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 3) ; 488 (M - S -  $\text{PCy}_3$ , 5) ; 340 ( $\text{Mes}^*\text{PS}_2$ , 12)

- **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -SPSMes\*) (71a)**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 95% (0.171 g), PF = 209°C.

**RMN <sup>31</sup>P (81.015 MHz):**  $\delta$  = 49.53 (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.7 Hz; P<sub>2</sub>); 337.04 (d; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.7 Hz; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.13 MHz):**  $\delta$  = 1.13 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz; 6H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.30 (m; 12H; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>); 1.42 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.55 (m; 6H; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>); 1.82 (m; 12H; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>); 2.00 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.05 (s; 18; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.77 (m; 4H; C<sub>a</sub>H et C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.50 (s; 4H; C<sub>2</sub>H et C<sub>3</sub>H); 7.61 (m; 2H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.613 MHz):**  $\delta$  = 19.25 (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 27.39 (s; C<sub>d</sub>); 28.45 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.3 Hz; C<sub>b</sub>); 31.11 (s; C<sub>c</sub>); 31.58 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.63 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 33.77 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 35.07 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.52 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.16 (s; C<sub>a</sub>); 40.50 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 85.78 (s; C<sub>3</sub>); 87.37 (s; C<sub>2</sub>); 97.38 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.6 Hz; C<sub>4</sub>); 111.06 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz; C<sub>1</sub>); 121.36 (d; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz; C<sub>m</sub>); 147.70 (d; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz; C<sub>o</sub>); 147.98 (s; C<sub>p</sub>); 158.74 (d; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 17.6 Hz; C<sub>i</sub>) ppm.

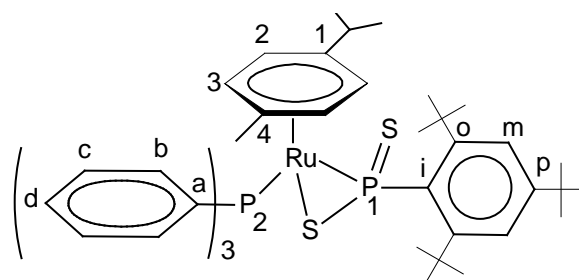
**Analyse élémentaire :** C<sub>46</sub>H<sub>76</sub>P<sub>2</sub>RuS<sub>2</sub>

% calculés : C, 64.53 ; H, 8.95 ; S, 7.49

% trouvés : C, 63.98 ; H, 9.10 ; S, 3.76

**SM (IE, 70eV, m/z, %) :** = 824 (M - S, 8) ; 690 (M - S - C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, 10) ; 544 (M - S - PCy<sub>3</sub>, 20) ; 340 (Mes\*PS<sub>2</sub>, 3) ; 308 (Mes\*PS, 2)

- **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PPh<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -SPSMes\*) (71b)**



**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 51.65$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 76.3$  Hz;  $\text{P}_2$ );  $346.98$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 76.3$  Hz;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.06$  (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz; 6H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $1.38$  (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.89$  (s; 18H;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $2.04$  (s; 3H;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $2.74$  (m; 1H;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $4.06$  (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz; 2H;  $\text{C}_3\text{H}$ );  $4.16$  (AB;  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz; 2H;  $\text{C}_2\text{H}$ );  $7.22$  (m; 9H;  $\text{C}_b\text{H}$  et  $\text{C}_d\text{H}$ );  $7.49$  (s; 2H;  $\text{C}_m\text{H}$ );  $7.82$  (m; 6H;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ppm.

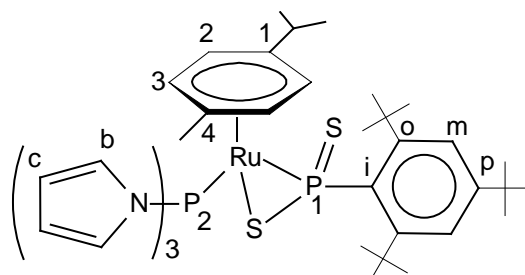
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50.323 MHz):**  $\delta = 19.47$  (s;  $\text{C}_4\text{-CH}_3$ );  $24.20$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $30.05$  (s;  $\text{C}_1\text{-CH-(CH}_3)_2$ );  $31.69$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $35.25$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $36.12$  (s;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $40.07$  (s;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $84.10$  (s;  $\text{C}_2$ );  $87.61$  (s;  $\text{C}_3$ );  $98.14$  (s;  $\text{C}_4$ );  $111.54$  (s;  $\text{C}_1$ );  $120.71$  (s;  $\text{C}_m$ );  $127.42$  (s;  $\text{C}_b$ );  $129.24$  (s;  $\text{C}_d$ );  $135.25$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 12.02$  Hz;  $\text{C}_c$ );  $137.33$  (d;  $^1J_{\text{CP}} = 43.5$  Hz;  $\text{C}_a$ );  $148.11$  (s;  $\text{C}_o$ );  $148.67$  (s;  $\text{C}_p$ );  $157.75$  (d;  $^1J_{\text{CP}} = 16.7$ ;  $\text{C}_i$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{RuS}_2$

% calculés : C, 65.92 ; H, 6.98 ; S, 7.65

% trouvés : C, 65.56 ; H, 6.72 ; S, 3.84

•  **$\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)(\eta^2\text{-SPSMes}^*)$  (71c)**



Rendement : 93% (0.201 g), PF = 132°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 108.11$  (d;  $^2J_{\text{PP}} = 91.6$  Hz ;  $\text{P}_2$ ) ;  $378.57$  (d ;  $^2J_{\text{PP}} = 91.6$  Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (300.13 MHz):**  $\delta = 1.04$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ;  $1.23$  (d ;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz ; 3H ;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ ) ;  $1.37$  (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $1.66$  (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C-(CH}_3)_3$ ) ;  $2.13$  (s ; 3H ;  $\text{C}_4\text{-$

CH<sub>3</sub>) ; 2.49 (m ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz ; 1H ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 3.39 (s<sub>large</sub> ; 2H ; C<sub>3</sub>H) ; 4.29 (s<sub>large</sub> ; 2H ; C<sub>2</sub>H) ; 6.19 (d ; <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.9 Hz ; 6H ; C<sub>c</sub>H) ; 6.91 (s<sub>large</sub> ; 6H ; C<sub>b</sub>H) ; 7.28 (s<sub>large</sub> ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.468 MHz):** δ = 19.55 (s ; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 24.13 (s ; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>) ; 24.47 (s ; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>) ; 30.62 (s ; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 31.27 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 31.73 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 34.98 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 39.67 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 87.88 (s ; C<sub>3</sub>) ; 92.40 (s ; C<sub>2</sub>) ; 102.51 (s ; C<sub>4</sub>) ; 111.34 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz ; C<sub>c</sub>) ; 116.10 (s ; C<sub>1</sub>) ; 120.50 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 124.71 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz ; C<sub>b</sub>) ; 147.31 (s ; C<sub>p</sub>) ; 149.05 (d ; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.0 Hz ; C<sub>o</sub>) ; 158.43 (d ; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 21.6 Hz ; C<sub>i</sub>) ppm.

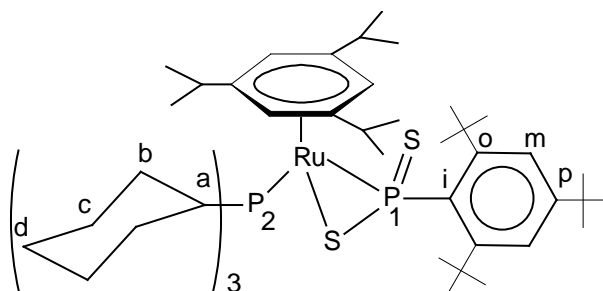
**Analyse élémentaire :** C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS<sub>2</sub>

% calculés : C, 59.68 ; H, 6.89 ; S, 7.97

% trouvés : C, 59.82 ; H, 6.91 ; S, 4.10

**SM (IE, 70eV, m/z, %) :** = 773 (M - S, 5) ; 639 (M - S - C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, 3) ; 544 (M - S - P(N<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 15) ; 308 (Mes\*PS, 9)

• **Ru(η<sup>6</sup>-1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(PCy<sub>3</sub>)(η<sup>2</sup>-SPSMes\*) (72a)**



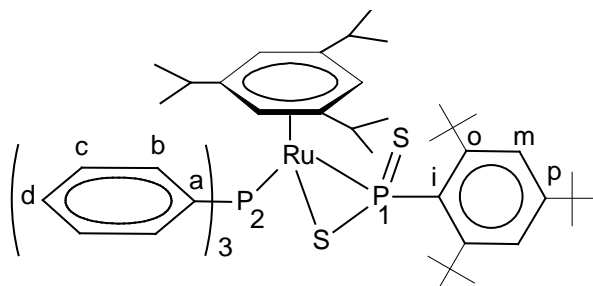
**RMN <sup>31</sup>P (121.495 MHz):** δ = 53.54 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.6 Hz ; P<sub>2</sub>) ; 332.29 (d ; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 68.6 Hz ; P<sub>1</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (300.13 MHz):** δ = 1.08 (d ; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz ; 18H ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 1.30 (m ; 12H ; C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>) ; 1.38 (s ; 9H ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 1.90 (m ; 6H ; C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.04 (s ; 18H ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 2.17 (m ; 12H ; C<sub>b</sub>H<sub>2</sub>) ; 2.40 (m ; 6H ; C<sub>a</sub>H et CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 5.24 (s ; 3H ; CH<sub>Ar</sub>) ; 7.58 (s ; 2H ; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.468 MHz):** δ = 23.92 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 26.48 (s ; C<sub>d</sub>) ; 27.38 (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz ; C<sub>c</sub>) ; 28.57 (s<sub>large</sub> ; C<sub>b</sub>) ; 30.53 (s ; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 31.56 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 37.76 (d ; <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 44.7 Hz ; C<sub>a</sub>) ; 36.60 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 38.15 (s ; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 40.79 (s ; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 83.49 (s ; CH<sub>Ar</sub>) ; 105.62 (s ; C<sub>Ar</sub>) ; (d ; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.9 Hz ; C<sub>m</sub>) ; 147.71 (s ; C<sub>p</sub>) ; 148.82 (s ; C<sub>o</sub>) ; 150.45 (s<sub>large</sub> ; C<sub>i</sub>) ppm.

• **Ru(η<sup>6</sup>-1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>2</sup>-SPSMes\*) (72b)**





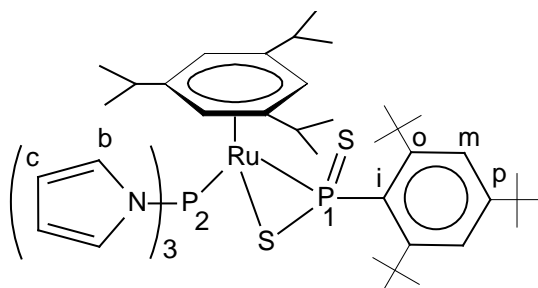
Rendement = 93% (0.047 g), PF = 170°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta$  = 51.94 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 76.3 Hz ;  $\text{P}_2$ ) ; 348.39 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 76.3 ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (250.133 MHz):**  $\delta$  = 1.08 (d ;  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz ; 18H ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 1.43 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 1.83 (m ; 3H ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 2.03 (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 5.20 (s ; 3H ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ; 7.19 (m ; 9H ;  $\text{C}_b\text{H}$  et  $\text{C}_d\text{H}$ ) ; 7.62 (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ; 7.99 (m ; 6H ;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (62.889 MHz):**  $\delta$  = 24.57 (s ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 30.38 (s ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 32.12 (s ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 35.56 (s ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 37.07 (s ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 41.20 (s ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 85.21 (d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 2.1 Hz ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ; 108.86 (s ;  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 124.12 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 5.3 Hz ;  $\text{C}_m$ ) ; 127.76 (d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.5 Hz ;  $\text{C}_b$ ) ; 129.67 (s ;  $\text{C}_d$ ) ; 136.60 (d ;  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.3 Hz ;  $\text{C}_c$ ) ; 142.48 (d ;  $^1J_{\text{CP}}$  = 28.7 Hz ;  $\text{C}_a$ ) ; 148.75 (s ;  $\text{C}_p$ ) ; 149.42 (d ;  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.2 Hz ;  $\text{C}_o$ ) ppm.

• **Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -SPSMes\*) (72c)**



**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta$  = 109.14 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 87.7 Hz ;  $\text{P}_2$ ) ; 382.48 (d ;  $^2J_{\text{PP}}$  = 87.7 Hz ;  $\text{P}_1$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta$  = 0.95 (d ;  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz ; 18H ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 1.32 (s ; 9H ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 1.96 (s ; 18H ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 2.15 (m ; 3H ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 5.39 (s ; 3H ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ; 6.32 ( $s_{\text{large}}$  ; 6H ;  $\text{C}_c\text{H}$ ) ; 7.21 ( $s_{\text{large}}$  ; 6H ;  $\text{C}_b\text{H}$ ) ; 7.54 (s ; 2H ;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (62.889 MHz):**  $\delta$  = 23.45 (s ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 30.11 (s ;  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) ; 31.39 (s ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 34.97 (s ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 36.46 (s ;  $\text{C}_p\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 40.55 (s ;  $\text{C}_o\text{-C}-(\text{CH}_3)_3$ ) ; 88.29 (s ;

$\text{CH}_{\text{Ar}}$  ; 111.26 (s ;  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 114.13 (d ;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.0 \text{ Hz}$  ;  $\text{C}_{\text{c}}$ ) ; 123.83 (d ;  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6.2 \text{ Hz}$  ;  $\text{C}_{\text{m}}$ ) ; 125.69 (d ;  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 7.9 \text{ Hz}$  ;  $\text{C}_{\text{b}}$ ) ; 152.03 (s ;  $\text{C}_{\text{p}}$ ) ; 152.89 (s ;  $\text{C}_{\text{o}}$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{45}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{P}_2\text{RuS}_2$

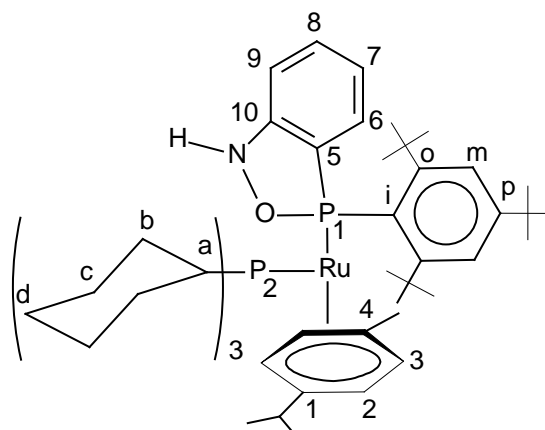
% calculés : C, 61.76 ; H, 7.49 ; N, 4.80 ; S, 7.33

% trouvés : C, 61.56 ; H, 7.64 ; N, 4.95 ; S, 3.90

### Synthèse des complexes 73 et 74

A une solution verte de complexe phosphinidène  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (0.23 mmole) (avec arène = benzène, *p*-cymène) dans le toluène (5 mL), est additionnée à une solution de PhNO (0.72 mmole) dans le même solvant (4 mL). Le mélange, qui change immédiatement de couleur (marron) est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 minutes. Le solvant est ensuite évaporé et le solide marron lavé au pentane (10 mL). Le produit est obtenu sous forme d'une poudre grise.

- **Complexe 73**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 16% (0.033 g), PF = 145°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 5.70$  (d;  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 45.8 \text{ Hz}$ ;  $\text{P}_1$ );  $29.05$  (d;  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 45.8 \text{ Hz}$ ;  $\text{P}_2$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 1.14$  (d;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.24$  (d;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ; 3H;  $\text{C}_1\text{-CH-CH}_3$ );  $1.28$  (m; 12H;  $\text{C}_6\text{H}_2$ );  $1.33$  (m; 6H;  $\text{C}_d\text{H}_2$ );  $1.41$  (s; 9H;  $\text{C}_p\text{-C-(CH}_3)_3$ );  $1.44$  (s; 9H;

$C_o-C-(CH_3)_3$ ; 1.64 (s; 3H;  $C_4-CH_3$ ); 1.82 (m; 12H;  $C_bH_2$ ); 1.92 (s; 9H;  $C_o-C-(CH_3)_3$ ); 2.49 (m; 4H;  $C_aH$  et  $C_1-CH-(CH_3)_2$ ); 3.91 (s; 1H;  $C_2H$ ); 4.35 (s; 1H;  $C_3H$ ); 5.15 (s; 1H;  $C_3H$ ); 5.90 (s; 1H;  $C_2H$ ); 6.87 (s; 1H;  $C_8H$ ); 7.05 (s; 1H;  $C_7H$ ); 7.47 (s; 1H;  $C_mH$ ); 7.68 (s; 1H;  $C_mH$ ); 8.61 (s; 1H;  $C_6H$ ); 8.79 (s; 1H;  $C_9H$ ) ppm.

**RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (100.613 MHz):**  $\delta$  = 19.28 (s;  $C_4-CH_3$ ); 22.75 (s;  $C_1-CH-CH_3$ ); 24.32 (s;  $C_1-CH-CH_3$ ); 27.02 (s;  $C_d$ ); 28.32 (d;  $^3J_{CP} = 9.7$  Hz;  $C_c$ ); 30.07 (d;  $^2J_{CP} = 12.1$  Hz;  $C_b$ ); 30.87 (s;  $C_1-CH-(CH_3)_2$ ); 34.95 (s;  $C_p-C-(CH_3)_3$ ); 36.05 (s;  $C_o-C-(CH_3)_3$ ); 36.86 (s;  $C_o-C-(CH_3)_3$ ); 37.77 (s;  $C_p-C-(CH_3)_3$ ); 38.67 (d;  $^3J_{CP} = 12.3$  Hz;  $C_a$ ); 39.58 (s;  $C_o-C-(CH_3)_3$ ); 39.94 (s;  $C_o-C-(CH_3)_3$ ); 80.5 (s;  $C_2$ ); 82.34 (s;  $C_3$ ); 88.63 (s;  $C_2$ ); 94.72 (s;  $C_4$ ); 97.03 (s;  $C_3$ ); 107.29 (s;  $C_1$ ); 119.15 (d;  $^3J_{CP} = 10.8$  Hz;  $C_m$ ); 121.47 (d;  $^3J_{CP} = 10.2$  Hz;  $C_m$ ); 123.24 (s;  $C_8$ ); 126.48 (s;  $C_7$ ); 128.43 (s;  $C_6$ ); 129.68 (s;  $C_9$ ); 141.28 (d;  $^1J_{CP} = 21.6$  Hz;  $C_5$ ); 147.23 (s;  $C_p$ ); 149.87 (s;  $C_{10}$ ); 154.19 (s;  $C_o$ ); 156.94 (s;  $C_o$ ) ppm.

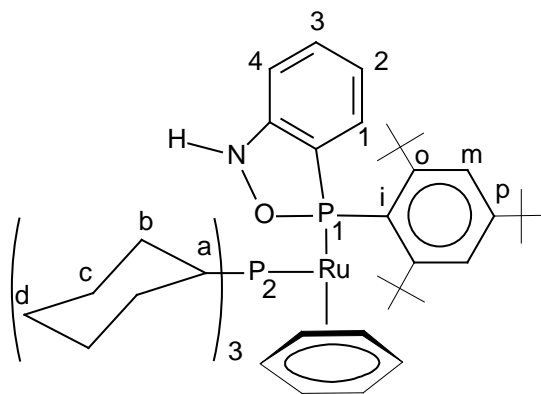
**Analyse élémentaire :**  $C_{52}H_{81}NOP_2Ru$

% calculés : C, 69.47 ; H, 9.08 ; N, 1.56

% trouvés : C, 69.32 ; H, 9.0.6 ; N, 1.50

**SM (IC/ $NH_3$ , m/z, %) :** = 900 (M + 1, 20) ; 7.67 (M + 2 -  $C_{10}H_{14}$ , 15) ; 618 (M - 1 -  $PCy_3$ , 7)

#### • Complexe 74



Ce complexe n'a pas été isolé. Les données RMN ont été enregistrées lors de la réaction réalisée dans un tube RMN avec  $Ru(\eta^6\text{-benzène})(PCy_3)(=PMes^*)$  (0.023 g ; 0.03 mmole) et  $PhNO$  (0.010 mg ; 0.09 mmole) dans  $C_6D_6$ .

**RMN  $^{31}P$  (81.015 MHz):**  $\delta$  = 2.12 (d;  $^2J_{PP} = 49.6$  Hz;  $P_1$ ); 28.82 (d;  $^2J_{PP} = 49.6$  Hz;  $P_2$ ) ppm.

**RMN  $^1H$  (200.132 MHz):**  $\delta$  = 1.30 (m; 12H;  $C_bH_2$ ); 1.35 (m; 6H;  $C_dH_2$ ); 1.41 (s; 9H;  $C_p-C-(CH_3)_3$ ); 1.53 (s; 9H;  $C_o-C-(CH_3)_3$ ); 1.80 (m; 12H;  $C_bH_2$ ); 1.93 (s; 9H;  $C_o-C-(CH_3)_3$ ); 2.56 (m; 3H;

$C_aH$ ); 4.73 (s; 6H;  $CH_{\text{benzène}}$ ); 6.41 (s; 1H;  $C_3H$ ); 6.81 (s; 1H;  $C_2H$ ); 7.23 (s; 1H;  $C_mH$ ); 7.56 (s; 1H;  $C_mH$ ); 8.22 (s; 1H;  $C_1H$ ); 8.37 (s; 1H;  $C_4H$ ) ppm.

### Synthèse des complexes $Ru(\eta^6\text{-arène})(\eta^3\text{-P}(\text{CRCHR}')\text{Mes}^*)$ (75-79)

Deux voies de synthèse ont été utilisées pour isoler ces complexes.

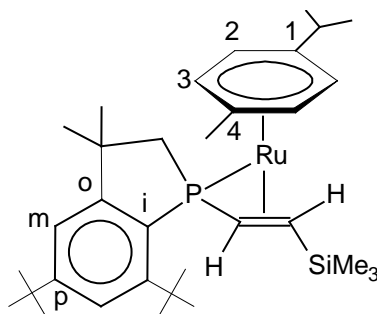
#### Voie a : A partir de $Ru(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$

A une solution verte de complexe phosphinidène  $Ru(\eta^6\text{-arène})(\text{PR}_3)(=\text{PMes}^*)$  (0.27 mmole) (avec arène = *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène et  $R = \text{PCy}_3, \text{PPh}_3, \text{P}(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(\text{NC}_4\text{H}_9)_3$ ) dans le toluène (10 mL), on ajoute une quantité stœchiométrique d'alcyne (0.29 mmol) (alcyne =  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}, \text{PhC}\equiv\text{CH}, \text{EtC}\equiv\text{CEt}$ ). Le mélange est chauffé à 50°C sous agitation magnétique, jusqu'à ce que la solution prenne une coloration rouge-orangé. On laisse revenir à température ambiante et le solvant est ensuite évaporé à sec. L'analyse par RMN de la poudre rouge orangée obtenue montre la présence du complexe attendu et de la phosphine  $\text{PR}_3$ .

#### Voie b : A partir de $RuCl_2(\eta^6\text{-arène})(\text{Mes}^*\text{PH}_2)$

Au mélange d'alcyne (1.41 mmole) (alcyne =  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}, \text{PhC}\equiv\text{CH}, \text{EtC}\equiv\text{CEt}$ ) et de DBU (0.94 mmole) dans le toluène (5 mL), est additionnée une solution rouge de  $RuCl_2(\eta^6\text{-arène})(\text{Mes}^*\text{PH}_2)$  (0.47 mmole) (avec arène = *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). On observe un changement immédiat de coloration du rouge au rouge-jaune. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant 10 minutes. Le solvant est évaporé. Après extraction du résidu au pentane (8 mL) pour éliminer le précipité blanc de DBU, HCl, les complexes sont obtenus sous forme de poudre rouge-orangé.

- $Ru(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\eta^3\text{-P}(\text{CH}=\text{CHSiMe}_3)\text{Mes}^*)$  (75) : voies a et b



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 95% (0.270 g), PF = 82°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -2.76$  (m) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 0.23$  (s; 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.17 (s; 3H;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 1.25 (s; 3H;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 1.27 ( $s_{\text{large}}$ ; 2H;  $\text{P}-\text{CH}_2$ ); 1.32 (s; 9H;  $\text{C}_p-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ); 1.36 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; 3H;  $\text{C}_1-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 1.38 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz; 3H;  $\text{C}_1-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 1.79 (s; 9H;  $\text{C}_o-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ); 2.10 (s; 3H;  $\text{C}_4-\text{CH}_3$ ); 2.42 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz; 1H;  $\text{P}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}$ ); 2.66 (dd;  $^2J_{\text{HP}} = 21.8$  Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz; 1H;  $\text{P}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$ ); 3.44 (m; 1H;  $\text{C}_1-\underline{\text{CH}}-(\text{CH}_3)_2$ ); 4.28 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.5$  Hz; 1H;  $\text{C}_2\text{H}$ ); 5.01 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.1$  Hz; 1H;  $\text{C}_3\text{H}$ ); 5.09 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.7$  Hz; 1H;  $\text{C}_2\text{H}$ ); 5.79 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.5$  Hz; 1H;  $\text{C}_3\text{H}$ ); 7.22 (d;  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ); 7.56 (dd;  $^4J_{\text{HP}} = 4.9$  Hz;  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

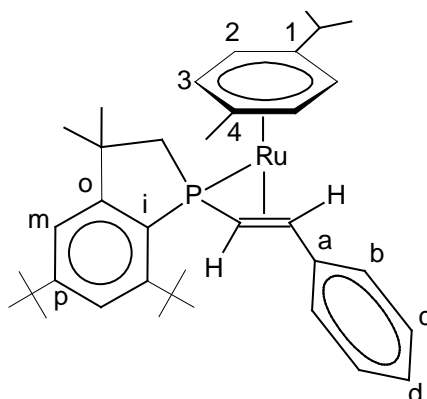
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 0.34$  (s;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 19.34 (s;  $\text{C}_4-\underline{\text{CH}_3}$ ); 25.83 (s;  $\text{C}_1-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 26.36 (s;  $\text{C}_1-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 28.66 (s;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 30.55 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 31.34 (s;  $\text{C}_1-\underline{\text{CH}}-(\text{CH}_3)_2$ ); 31.51 (s;  $\text{C}_p-\text{C}-(\underline{\text{CH}_3})_3$ ); 32.52 (s;  $\text{C}_o-\text{C}-(\underline{\text{CH}_3})_3$ ); 33.18 (s;  $\text{P}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}$ ); 34.50 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 17.6$  Hz;  $\text{P}-\text{CH}_2$ ); 35.15 (s;  $\text{C}_p-\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_3$ ); 37.78 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz;  $\text{P}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$ ); 37.94 (s;  $\text{C}_o-\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_3$ ); 41.42 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz;  $\text{C}_o-\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2$ ); 72.71 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz;  $\text{C}_2$ ); 74.64 (s;  $\text{C}_3$ ); 81.35 (s;  $\text{C}_3$ ); 82.85 (s;  $\text{C}_2$ ); 99.02 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 4.6$  Hz;  $\text{C}_4$ ); 110.25 (s;  $\text{C}_1$ ); 118.25 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 7.4$  Hz;  $\text{C}_m$ ); 121.95 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz;  $\text{C}_m$ ); 126.05 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 32.4$  Hz;  $\text{C}_i$ ); 153.13 (d;  $^4J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz;  $\text{C}_p$ ); 153.77 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz;  $\underline{\text{C}}_o-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ); 159.73 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 12.0$  Hz;  $\underline{\text{C}}_o-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{PRuSi}$

% calculés : C, 64.99 ; H, 8.76

% trouvés : C, 64.78 ; H, 8.69

- **$\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})(\eta^3\text{-P}(\text{CH}=\text{CHPh})\text{Mes}^*)$  (76) : voies a et b**



Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

Rendement : 96% (0.0.306 g ; 0.50 mmole), PF = 192°C.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -10.40$  (m) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 1.28$  (s; 3H; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 1.37 (s; 3H; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 1.42 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.43 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz; 3H; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 1.44 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 3H; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 1.46 (s<sub>large</sub>; 2H; P-CH<sub>2</sub>); 1.97 (s; 9H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.14 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.79 (m; 1H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.03 (dd;  $^2J_{\text{HP}} = 15.4$  Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz; 1H; P-CH=CH); 3.23 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.5$  Hz; 1H; C<sub>3</sub>H); 3.26 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz; 1H; P-CH=CH); 4.90 (t;  $^3J_{\text{HP}} = 4.4$  Hz; 1H; C<sub>2</sub>H); 5.21 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.5$  Hz; 1H; C<sub>3</sub>H); 5.42 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.5$  Hz; 1H; C<sub>2</sub>H); 7.24 (m; 2H; C<sub>c</sub>H); 7.46 (d;  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz; 1H; C<sub>m</sub>H); 7.48 (s; 3H; C<sub>b</sub>H et C<sub>d</sub>H); 7.86 (dd;  $^4J_{\text{HP}} = 4.9$  Hz;  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz; 1H; C<sub>m</sub>H) ppm.

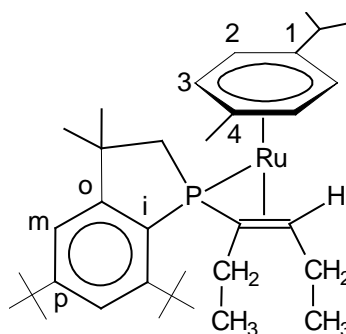
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 19.82$  (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 25.55 (s; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 26.09 (s; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 29.20 (s; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 30.37 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 9.1$  Hz; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 31.44 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32.51 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 33.29 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 33.51 (s; P-CH=CH); 35.12 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.67 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 17.5$  Hz; P-CH<sub>2</sub>); 37.13 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 8.2$  Hz; P-CH=CH); 37.99 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 41.73 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 76.68 (s; C<sub>2</sub>); 80.80 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz; C<sub>3</sub>); 81.50 (s; C<sub>3</sub>); 82.69 (s; C<sub>2</sub>); 98.06 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 4.2$  Hz; C<sub>4</sub>); 110.02 (s; C<sub>1</sub>); 118.25 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz; C<sub>m</sub>); 122.11 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.4$  Hz; C<sub>m</sub>); 122.98 (s; C<sub>c</sub>); 125.97 (s; C<sub>b</sub>); 128.31 (s; C<sub>d</sub>); 152.09 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 16.2$  Hz; C<sub>a</sub>); 153.36 (s; C<sub>p</sub>); 154.24 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 160.46 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**Analyse élémentaire :** C<sub>36</sub>H<sub>49</sub>PRu

% calculés : C, 70.44 ; H, 8.05

% trouvés : C, 70.51 ; H, 8.09

- **Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)( $\eta^3$ -P(EtC=CH<sub>2</sub>Et)Mes\*) (77) : voie b**



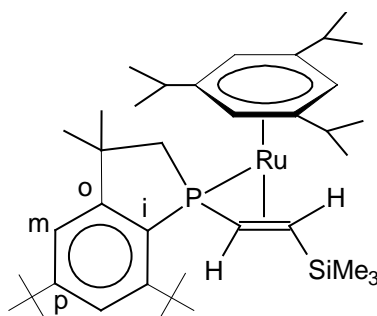
Ce complexe a été obtenu sous forme d'une huile rouge. Pour une attribution rigoureuse des signaux des hydrogènes et des carbones, des expériences de RMN bidimensionnelle (HSQC et HMBC) ont été réalisées.

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = 1.18$  (m) ppm

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz):**  $\delta = 0.91$  (t;  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz; 3H; P-C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.99 (t;  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz; 3H; P-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.27 (s; 3H; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 1.30 (m; 2H; P-C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.34 (m; 2H; P-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.41 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.43 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 3H; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 1.45 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz; 3H; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 1.61 (s; 3H; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 1.67 (s<sub>large</sub>; 2H; P-CH<sub>2</sub>); 1.96 (s; 9H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.01 (s; 3H; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.46 (td;  $^3J_{\text{HP}} = 12.7$  Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz; 1H; P-C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.71 (m; 1H; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.71 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.4$  Hz; 1H; C<sub>2</sub>H); 5.12 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.2$  Hz; 1H; C<sub>3</sub>H); 5.44 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.4$  Hz; 1H; C<sub>2</sub>H); 5.93 (d;  $^3J_{\text{HP}} = 5.6$  Hz; 1H; C<sub>3</sub>H); 7.37 (d;  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz; 1H; C<sub>m</sub>H); 7.67 (dd;  $^4J_{\text{HP}} = 4.9$  Hz;  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz; 1H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.613 MHz):**  $\delta = 14.96$  (d;  $^3J_{\text{CP}} = 1.4$  Hz; P-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 18.32 (s; P-C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 19.52 (s; C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 24.99 (s; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 26.06 (s; C<sub>1</sub>-CH-CH<sub>3</sub>); 27.14 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz; P-C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 28.46 (s; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 31.47 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.78 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.6$  Hz; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 32.42 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz; P-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 32.56 (s; C<sub>1</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 34.30 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.05 (s; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.11 (s; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 41.49 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 43.58 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz; P-CH<sub>2</sub>); 46.77 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 5.9$  Hz; P-C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 49.72 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 9.1$  Hz; P-C=CH); 79.34 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz; C<sub>2</sub>); 79.93 (s; C<sub>3</sub>); 80.46 (s; C<sub>3</sub>); 85.89 (s; C<sub>2</sub>); 91.17 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 6.3$  Hz; C<sub>4</sub>); 107.04 (s; C<sub>1</sub>); 117.84 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz; C<sub>m</sub>); 122.15 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 7.7$  Hz; C<sub>m</sub>); 129.80 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 34.2$  Hz; C<sub>i</sub>); 152.69 (d;  $^4J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz; C<sub>p</sub>); 153.90 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 8.9$  Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 159.84 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

- **Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)( $\eta^3$ -P(CH=CHSiMe<sub>3</sub>)Mes\*) (78) : voie a**



**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -3.34$  (m) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 0.25$  (s; 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.53 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz; 1H;  $\text{P}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}$ ); 1.22 ( $s_{\text{large}}$ ; 2H;  $\text{P}-\text{CH}_2$ ); 1.25 (s; 3H;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 1.27 (s; 3H;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 1.30 (s; 9H;  $\text{C}_p-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.35 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz; 18H;  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 1.76 (s; 9H;  $\text{C}_o-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 2.65 (m; 3H;  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.00 (dd;  $^2J_{\text{HP}} = 18.6$  Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz; 1H;  $\text{P}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$ ); 5.17 (s; 3H;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7.21 (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ); 7.54 (s; 1H;  $\text{C}_m\text{H}$ ) ppm.

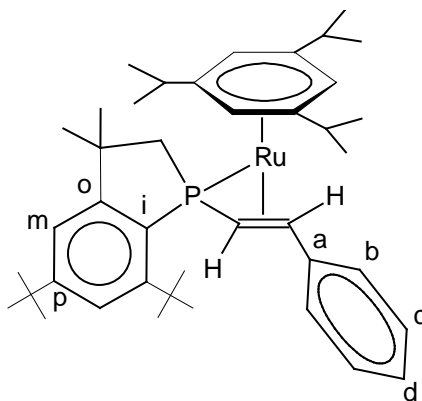
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125.77 MHz):**  $\delta = 1.43$  (s;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 20.60 (s;  $\text{P}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}$ ); 24.82 (s;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 25.55 (s;  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 30.23 (s;  $\text{P}-\text{CH}_2$ ); 31.48 (s;  $\text{C}_p-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 33.60 (s;  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 33.78 (s;  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ); 35.10 (s;  $\text{C}_p-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ); 36.60 (s;  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 37.96 (s;  $\text{C}_o-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ); 40.54 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz;  $\text{P}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$ ); 41.45 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz;  $\text{C}_o-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ); 76.26 ( $s_{\text{large}}$ ;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 106.05 ( $s_{\text{large}}$ ;  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 118.42 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz;  $\text{C}_m$ ); 122.22 (d;  $^3J_{\text{CP}} = 8.1$  Hz;  $\text{C}_m$ ); 125.87 (d;  $^1J_{\text{CP}} = 30.7$  Hz;  $\text{C}_i$ ); 152.92 (d;  $^4J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz;  $\text{C}_p$ ); 153.83 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 9.0$  Hz;  $\underline{\text{C}}_o-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 159.66 (d;  $^2J_{\text{CP}} = 12.0$  Hz;  $\underline{\text{C}}_o-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**Analyse élémentaire :**  $\text{C}_{38}\text{H}_{63}\text{PRuSi}$

% calculés : C, 67.12 ; H, 9.33

% trouvés : C, 66.95 ; H, 9.16

- **Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)( $\eta^3$ -P(CH=CHPh)Mes\*) (79) : voie a**



Ce complexe n'a pas été isolé. Les données RMN ont été enregistrées lors de la réaction réalisée dans un tube RMN avec  $\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-iso-propylbenzène})(\text{PCy}_3)(=\text{PMes}^*)$  (0.021 g ; 0.02 mmole) et  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (0.008 mg ; 0.08 mmole) dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

**RMN  $^{31}\text{P}$  (81.015 MHz):**  $\delta = -11.82$  (m) ppm.



**RMN  $^1\text{H}$  (200.132 MHz):**  $\delta = 1.21$  ( $s_{\text{large}}$ ; 2H; P-CH<sub>2</sub>); 1.24 (s; 3H; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 1.28 (s; 3H; P-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>); 1.31 (s; 9H; C<sub>p</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.37 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; 18H; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.84 (s; 9H; C<sub>o</sub>-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.37 (m; 3H; CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.59 (d;  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz; 1H; P-CH=CH); 3.26 (dd;  $^2J_{\text{HP}} = 17.9$  Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz; 1H; P-CH=CH); 4.77 (s; 3H; CH<sub>Ar</sub>); 7.18 (s; 1H; C<sub>m</sub>H); 7.25 (m; 2H; C<sub>c</sub>H); 7.49 (s; 3H; C<sub>b</sub>H et C<sub>d</sub>H); 7.56 (s; 1H; C<sub>m</sub>H) ppm.

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1:** H. Nakazawa, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 50, 108
- 2:** K. W. Chiu, W. K. Worg, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1982**, 1, 31
- 3:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1997**, 16, 365
- 4:** I. V. Kourkine, D. S. Glueck, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5160
- 5:** A. J. Arduengo, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981
- 6:** C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10581
- 7:** R. Menye-Biyogo, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, P. Riviere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 5610
- 8:** L. D. Quin, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 525
- 9:** F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 313
- 10:** F. H. Westheimer, *Science* **1987**, 235, 1173
- 11:** A. C. Hengge, W. A. Edens, H. Elsing, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5045
- 12:** J. Y. Choe, C. V. Iancu, H. J. Fromm, B. B. Honzatko, *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 16015
- 13:** M. E. Navarro Clemente, P. Juárez Saavedra, M. Cervantes Vásquez, M. A. Paz-Sandoval, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2002**, 21, 592
- 14:** L. J. Radonovich, F. J. Koch, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3373
- 15:** P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1999**, 18, 3348.
- 16:** C. Elschenbroich, A. Salzer dans *Organometallics*, VCH, Weinheim **1992**, p. 252
- 17:** O. J. Scherer, H. Jurgmann, C. K. Tiger, G. Wolmershuser, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2382
- 18:** O. J. Scherer, R. Walter, P. Bell, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1885.
- 19:** W.W. Schoeller, T. Bush, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1319
- 20:** H. Brunner, T. Zwack, M. Zabel, W. Beck, A. Böhm, *Organometallics* **2003**, 22, 1741
- 21:** C. J. Jameson dans *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, J. G. Verkade et L. D. Quin (eds), VCH, Weinheim **1987**, p. 226
- 22:** S. Serron, S. P. Nolan, Y. A. Abramov, L. Brammer, J. L. Petersen, *Organometallics* **1998**, 17, 104
- 23:** K. Kamijo, A. Otoguro, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1335
- 24:** P. Zuman, B. Shah, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1621

- 25:** T. W. Graham, R. P. Y. Cariou, J. Sánchez-Nieves, A. E. Allen, K. A. Udachin, R. Reagraui, A. J. Carty, *Organometallics* **2005**, 24, 2023
- 26:** A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2200
- 27:** A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2753
- 28:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4204
- 29:** T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, 15, 5729
- 30:** D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 314
- 31:** M. A. Bennett, Z. Lu, X. Wang, M. Bown, D. C. R. Hockless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10409
- 32:** M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543
- 33:** K. G. Moloy, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7696
- 34:** A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81
- 35:** D. Mimeau, A. C. Gaumont, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7016
- 36:** W. Malish, B. Klüpfel, D. Schumacher, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 95

## CONCLUSION GENERALE

Au cours de nos travaux, nous nous sommes intéressés à la synthèse, à la caractérisation et à l'étude de la réactivité de complexes à ligand phosphinidène terminal. L'utilisation de la complexation pour stabiliser les phosphinidènes, analogues phosphorés des carbènes, constitue la seule approche existante pour les isoler. Depuis une vingtaine d'années, elle a été ponctuellement utilisée avec succès mais ce n'est, en réalité, qu'à partir de 2002 qu'a eu lieu dans ce domaine, une véritable explosion des travaux. Les résultats que nous avons obtenus dans ce mémoire ont contribué à une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans leur synthèse et leur réactivité.

L'utilisation de la stratégie de deshydrochloration par une base forte, le 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ène-7 (DBU), initialement mise au point pour des complexes d'iridium, nous a permis d'accéder à une famille de composés de ruthénium contenant un ligand phosphinidène terminal :  $\text{Ru}(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})(=\text{PAr}^*)$  (Ar = benzène, *p*-cymène, 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène ; L = PCy<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(*m*-tolyl)<sub>3</sub>, P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>, P(*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(*o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, *t*-BuNC ; Ar\* = Mes\*, Ph, CH<sub>2</sub>Fc). La géométrie de ces complexes, déterminée par diffraction des rayons X, est celle d'un tabouret de piano à deux pieds, ces derniers étant constitués par les ligands phosphorés. Les deux principales caractéristiques sont une liaison Ru=P courte et un angle Ru-P-C(Mes\*) compris entre 105° et 120°. Ces deux paramètres constituent des spécificités communes aux complexes de ces espèces phosphorées monovalentes. En effet, d'un point de vue structural, malgré des variations importantes au niveau des propriétés stériques et électroniques des ligands L ou arène, les modifications structurales se sont révélées être relativement limitées avec, par exemple une distance Ru=P qui reste de l'ordre de 2.20 Å. Il convient toutefois de souligner que les facteurs stériques conduisent à des variations des angles R<sub>3</sub>P-Ru=PMes\* et Ru-P-C(Mes\*) (augmentation avec les répulsions) ainsi que par un éloignement du ligand arène lors de l'introduction progressive de substituants alkyle sur ce dernier.

Concernant les caractéristiques spectroscopiques de ces complexes phosphinidènes, la RMN et en particulier celle du phosphore 31 s'est révélée être une méthode beaucoup plus sensible dans l'évaluation de l'influence relative de chacun des paramètres (électronique et stérique) des ligands L ou arène. Ainsi, l'augmentation du pouvoir donneur d'un ligand s'est

systématiquement traduite par un accroissement appréciable de la densité électronique sur le phosphinidène P $\text{Mes}^*$ . Par exemple, la substitution de  $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3$  dans  $\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-iso-propylbenzène})(\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)(=\text{P}\text{Mes}^*)$  par  $\text{PCy}_3$  se traduit en RMN du phosphore par un blindage conséquent du signal du phosphinidène ( $\Delta\delta_{(=\text{P})} = 91.5$  ppm). L'utilisation de ce signal comme sonde trouve une illustration directe avec la réactivité exacerbée de  $\text{Ru}(\eta^6\text{-1,3,5-tri-iso-propylbenzène})(\text{PCy}_3)(=\text{P}\text{Mes}^*)$  vis à vis des alcynes ou d'électrophiles comme les halogénures d'alkyle.

Au cours de ce travail, nous avons également examiné l'influence de l'encombrement stérique du substituant porté par le phosphinidène. Contrairement à ce que semblaient suggérer nos premiers résultats, la présence d'un substituant très encombrant ( $\text{Mes}^*$ ) n'est pas indispensable pour l'obtention d'un ligand phosphinidène terminal. En effet, nous avons pu accéder à un composé présentant le ligand PPh en utilisant une variante de notre méthode de synthèse initiale. De plus, cette étude en présence de la phosphine primaire  $\text{PhPH}_2$  nous a également permis d'apporter des arguments et des informations complémentaires en faveur d'un mécanisme impliquant la double deshydrohalogénéation comme étape première dans la préparation des complexes phosphinidènes.

Dans le deuxième volet de notre travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la réactivité de cette famille de complexes phosphinidènes. Ces composés se caractérisent principalement par un comportement ambiphile. En effet, ils présentent d'une part un caractère nucléophile marqué mais ils réagissent aussi avec des espèces riches en électrons comme les alcynes. Dans ce dernier cas, une étude cinétique détaillée a permis d'apporter des informations déterminantes sur le mécanisme de cette réaction. En effet, la première étape met en jeu la dissociation de la phosphine qui libère ainsi un site coordination pour la complexation et l'activation de l'alcyne. Par ailleurs, l'influence relative des paramètres stérique et électronique a pu être déterminée puisque l'étape dissociative qui représente l'étape lente va être d'autant plus accélérée que la sphère de coordination est encombrée. Parallèlement, même si l'importance des propriétés électroniques semble plus limitée, l'utilisation de phosphines basiques favorise également cette étape.

Outre cette réactivité atypique qui rappelle celle de son analogue zirconié  $\text{ZrCp}_2(\text{PMe})_3(=\text{P}\text{Mes}^*)$ , les complexes  $\text{Ru}(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})(=\text{P}\text{Mes}^*)$  réagissent avec une variété d'électrophiles. Ainsi, selon la nucléophilie de l'anion des acides de Brønsted utilisés, la simple protonation (cas de l'anion non nucléophile  $\text{BF}_4^-$ ) ou la protonation et la complexation

sont observées (cas de l'anion coordinant Cl<sup>-</sup>). Ces complexes peuvent également se comporter comme des bases de Lewis puisqu'elles réagissent avec BH<sub>3</sub> pour former des adduits. Cependant, en présence d'acides de Lewis plus durs ou/et encombrants, aucune réaction n'est observée. Enfin, cette étude a montré que l'oxydation des phosphinidènes dans la sphère de coordination d'un métal constituait une nouvelle approche qui a permis pour la première fois, la stabilisation d'un dioxophosphorane RPO<sub>2</sub> (ou métaphosphonate). Le ligand métaphosphonate est complexé suivant un mode de coordination  $\eta^2$  analogue à celui rencontré pour l'éthylène mais qui est totalement inédit dans la littérature pour une double liaison P=O. Le succès de notre approche réside dans l'utilisation d'un fragment organométallique riche en électron pour stabiliser et fortement atténuer la forte électrophilie du métaphosphonate. Par ailleurs, la coordination de cette espèce hautement réactive induit une réactivité inverse par rapport à celle décrite jusqu'à aujourd'hui puisque l'un des deux atomes d'oxygène du dioxophosphorane subit l'attaque d'électrophiles (HBF<sub>4</sub> et MeOTf).

Parallèlement, en écho à l'étude de l'influence des propriétés de la sphère de coordination sur les caractéristiques spectroscopiques et structurales des complexes phosphinidènes, nous nous sommes attachés à étudier leur implication en terme de réactivité. Les réactions avec les halogénures d'alkyle sont tout à fait révélatrices de l'importance des effets stériques et électroniques. En effet, l'utilisation de la phosphine  $\pi$ -acceptrice P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> inhibe totalement la réaction de Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)(=PMes\*) avec l'iodure de méthyle. De manière analogue, les effets stériques sont responsables de l'absence de réaction de l'iodure d'*iso*-propyle. Ces travaux préliminaires montrent donc que nous disposons d'une famille de composés dont la réactivité pourra être finement modulée en fonction des propriétés stériques et électroniques de leurs ligands.

Le développement de la chimie des complexes possédant un ligand phosphinidène peu encombré constitue, pour le futur, une piste intéressante à suivre. En effet, les premiers tests effectués pour PPh montrent que ces complexes sont relativement faciles d'accès et surtout présentent une réactivité nettement supérieure à celle de leur analogue PMes\*.

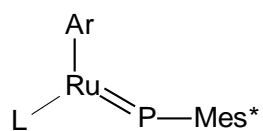
L'utilisation d'un fragment organométallique pour isoler sous forme de ligand un métaphosphonate représente également une approche prometteuse en vue d'une utilisation de ce type de complexe comme source de dioxophosphorane. En effet, comme nous l'avons montré, les modifications au niveau des propriétés électronique et stérique des ligands permettent de moduler le comportement des ligands phosphinidènes. De la même façon, il

semble envisageable d'utiliser un complexe de métal de transition comme stabilisant transitoire de dioxophosphorane pour ensuite le libérer dans le milieu réactionnel.

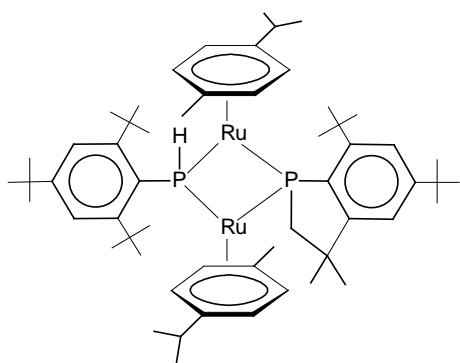
Enfin, la dernière perspective qui suscite beaucoup d'attrait est, par analogie à la chimie des carbènes, l'utilisation des phosphinidènes comme un ligand ancillaire. En effet, comme nous l'avons montré dans l'étude cinétique, la réaction de décooordination de la phosphine constitue un premier pas, montrant que des étapes élémentaires de chimie peuvent avoir lieu à proximité d'un ligand phosphinidène.



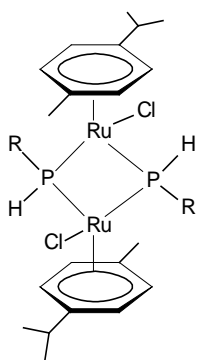
## LISTE DES COMPLEXES



Ar = benzène	L = PCy <sub>3</sub>	<b>44</b>
Ar = <i>p</i> -cymène	L = PCy <sub>3</sub>	<b>45a</b>
	PPh <sub>3</sub>	<b>45b</b>
	P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<b>45c</b>
	P( <i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<b>45d</b>
	P( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<b>45e</b>
	P( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<b>45f</b>
	P( <i>o</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<b>45g</b>
	P( <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<b>45h</b>
	P(NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>3</sub>	<b>45i</b>
	P(OMe) <sub>3</sub>	<b>45j</b>
<i>t</i> -BuNC	<b>45k</b>	
Ar = 1,3,5-tri- <i>iso</i> -propylbenzène	L = PCy <sub>3</sub>	<b>46a</b>
	PPh <sub>3</sub>	<b>46b</b>
	P(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<b>46c</b>



**47**

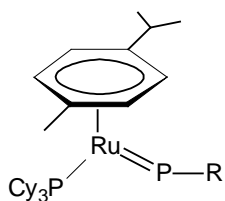


R = Ph

**48**

FcCH<sub>2</sub>

**49**

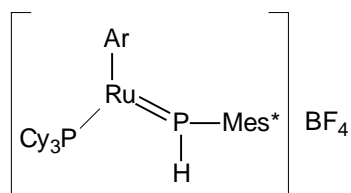


R = Ph

**50**

FcCH<sub>2</sub>

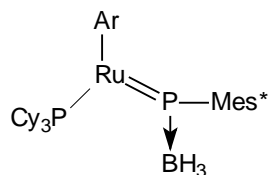
**51**



Ar = *p*-cymène **52**

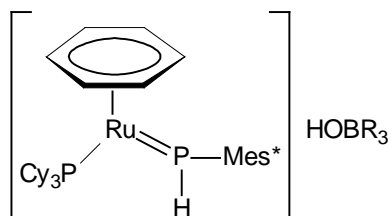
benzène **53**

1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène **54**



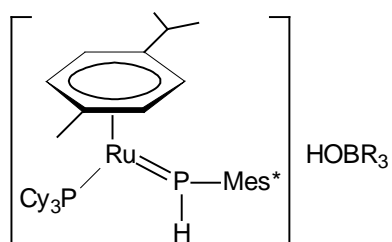
Ar = benzène **55**

*p*-cymène **56**



R = F **57**

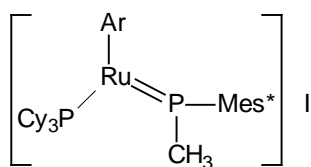
Ph **58**



R = F **59**

Ph **60**

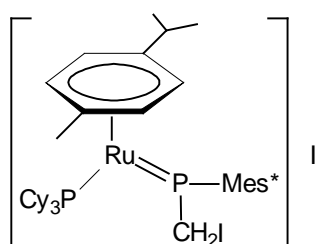
C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> **61**



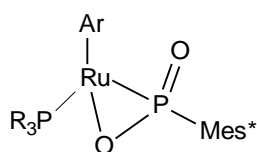
Ar = benzène **62**

*p*-cymène **63**

1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène **64**



**65**



Ar = *p*-cymène

PR<sub>3</sub> = PCy<sub>3</sub>

**66a**

PPh<sub>3</sub>

**66b**

P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>

**66c**

Ar = 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène

PR<sub>3</sub> = PCy<sub>3</sub>

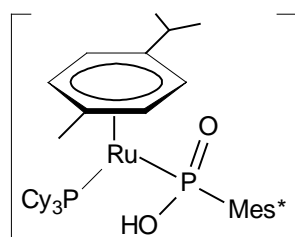
**67a**

PPh<sub>3</sub>

**67b**

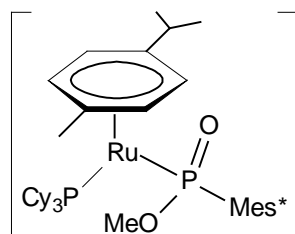
P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>

**67c**



BF<sub>4</sub>

**68**



CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

**69**

Ar = benzène

PR<sub>3</sub> = PCy<sub>3</sub>

**70**

Ar = *p*-cymène

PR<sub>3</sub> = PCy<sub>3</sub>

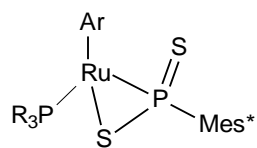
**71a**

PPh<sub>3</sub>

**71b**

P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>

**71c**



Ar = 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène

PR<sub>3</sub> = PCy<sub>3</sub>

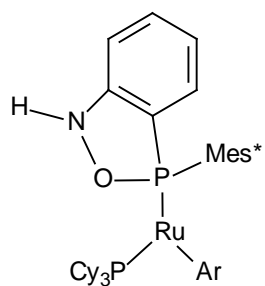
**72a**

PPh<sub>3</sub>

**72b**

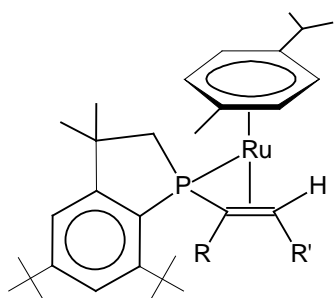
P(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>

**72c**



Ar = *p*-cymène **73**

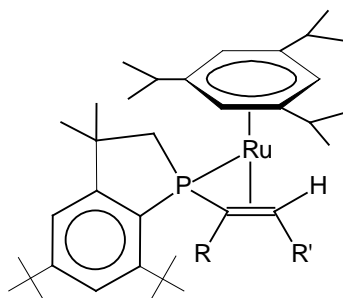
benzène **74**



R = H ; R' = Me<sub>3</sub>Si **75**

R = H ; R' = Ph **76**

R = R' = Et **77**



R = H ; R' = Me<sub>3</sub>Si **78**

R = H ; R' = Ph **79**

## ANNEXE

Données cristallographiques du complexe Ru( $\eta^6$ -benzène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**44**)

Formule	C <sub>42</sub> H <sub>68</sub> P <sub>2</sub> Ru
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	735.97
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.01 x 0.05 x 0.2
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (Å)	10.385(13) ; 15.164(18) ; 15.641(19)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	61.91(2) ; 73.53(2) ; 78.16(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2076(4)
Groupement formulaire Z	2
Densité (calc) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.177
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.480
F(000)	788
Température (K)	133(2)
Données / contraintes / paramètres	3286 / 415 / 415
Domaine hkl	-9<=h<=6, -13<=k<=13, -14<=l<=12
Domaine $\theta$ (°)	1.51 à 24.71
Réflexions mesurées	5831
Réflexions indépendantes	3286 (R <sub>int</sub> = 0.3049)
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.1005, wR <sub>2</sub> = 0.2011
R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.2360, wR <sub>2</sub> = 0.2578
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å <sup>3</sup> )	1.372/-1.003

**Tableau 1 :** Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) du complexe **44**

Ru(1)-C(23)	2.18(2)
Ru(1)-C(19)	2.23(2)
Ru(1)-P(1)	2.237(7)
Ru(1)-C(24)	2.25(3)
Ru(1)-C(22)	2.28(2)
Ru(1)-C(21)	2.29(2)
Ru(1)-P(2)	2.389(7)
Ru(1)-C(20)	2.39(2)
P(1)-C(1)	1.91(2)
P(2)-C(25)	1.85(2)
P(2)-C(37)	1.86(2)
P(2)-C(31)	1.94(2)
C(1)-C(6)	1.37(3)
C(1)-C(2)	1.51(3)
C(2)-C(3)	1.39(3)
C(2)-C(7)	1.53(3)
C(3)-C(4)	1.41(3)
C(4)-C(5)	1.48(3)
C(4)-C(11)	1.53(3)
C(5)-C(6)	1.42(3)
C(6)-C(15)	1.58(3)
C(7)-C(8)	1.57(3)
C(7)-C(9)	1.59(3)
C(7)-C(10)	1.63(3)
C(11)-C(13)	1.54(3)
C(11)-C(12)	1.56(3)

---

C(11)-C(14)	1.57(3)
C(15)-C(17)	1.56(3)
C(15)-C(16)	1.57(3)
C(15)-C(18)	1.60(3)
C(19)-C(20)	1.38(3)
C(19)-C(24)	1.50(3)
C(20)-C(21)	1.45(3)
C(21)-C(22)	1.41(3)
C(22)-C(23)	1.43(3)
C(23)-C(24)	1.33(3)
C(25)-C(30)	1.51(3)
C(25)-C(26)	1.60(3)
C(26)-C(27)	1.51(3)
C(27)-C(28)	1.52(3)
C(28)-C(29)	1.58(3)
C(29)-C(30)	1.57(3)
C(31)-C(36)	1.55(3)
C(31)-C(32)	1.61(3)
C(32)-C(33)	1.53(3)
C(33)-C(34)	1.53(3)
C(34)-C(35)	1.55(3)
C(35)-C(36)	1.51(3)
C(37)-C(42)	1.57(3)
C(37)-C(38)	1.57(3)
C(38)-C(39)	1.55(3)
C(39)-C(40)	1.54(3)
C(40)-C(41)	1.49(3)
C(41)-C(42)	1.56(3)

C(23)-Ru(1)-C(19)	66.9(8)
C(23)-Ru(1)-P(1)	104.2(7)
C(19)-Ru(1)-P(1)	126.7(6)
C(23)-Ru(1)-C(24)	35.1(7)
C(19)-Ru(1)-C(24)	39.3(7)
P(1)-Ru(1)-C(24)	103.4(6)
C(23)-Ru(1)-C(22)	37.3(8)
C(19)-Ru(1)-C(22)	78.9(8)
P(1)-Ru(1)-C(22)	126.7(6)
C(24)-Ru(1)-C(22)	65.6(8)
C(23)-Ru(1)-C(21)	65.9(9)
C(19)-Ru(1)-C(21)	66.6(8)
P(1)-Ru(1)-C(21)	160.5(5)
C(24)-Ru(1)-C(21)	78.4(9)
C(22)-Ru(1)-C(21)	36.0(7)
C(23)-Ru(1)-P(2)	160.2(6)
C(19)-Ru(1)-P(2)	119.8(6)
P(1)-Ru(1)-P(2)	86.7(3)
C(24)-Ru(1)-P(2)	158.4(5)
C(22)-Ru(1)-P(2)	123.2(7)
C(21)-Ru(1)-P(2)	98.6(7)
C(23)-Ru(1)-C(20)	73.7(8)



---

C(19)-Ru(1)-C(20)	34.4(7)
P(1)-Ru(1)-C(20)	160.8(5)
C(24)-Ru(1)-C(20)	63.5(8)
C(22)-Ru(1)-C(20)	62.9(7)
C(21)-Ru(1)-C(20)	36.1(7)
P(2)-Ru(1)-C(20)	101.5(6)
C(1)-P(1)-Ru(1)	107.6(8)
C(25)-P(2)-C(37)	102.5(10)
C(25)-P(2)-C(31)	101.5(10)
C(37)-P(2)-C(31)	110.2(10)
C(25)-P(2)-Ru(1)	111.8(8)
C(37)-P(2)-Ru(1)	118.3(8)
C(31)-P(2)-Ru(1)	111.1(8)
C(6)-C(1)-C(2)	120(2)
C(6)-C(1)-P(1)	120.5(16)
C(2)-C(1)-P(1)	119.5(15)
C(3)-C(2)-C(1)	116(2)
C(3)-C(2)-C(7)	117.1(18)
C(1)-C(2)-C(7)	126(2)
C(2)-C(3)-C(4)	126(2)
C(3)-C(4)-C(5)	113(2)
C(3)-C(4)-C(11)	124.6(19)
C(5)-C(4)-C(11)	121.7(19)
C(6)-C(5)-C(4)	123(2)
C(1)-C(6)-C(5)	119.2(19)
C(1)-C(6)-C(15)	127(2)
C(5)-C(6)-C(15)	114(2)
C(2)-C(7)-C(8)	111.8(19)
C(2)-C(7)-C(9)	116.2(18)
C(8)-C(7)-C(9)	107.0(15)
C(2)-C(7)-C(10)	111.3(17)
C(8)-C(7)-C(10)	105.1(17)
C(9)-C(7)-C(10)	104.6(18)
C(4)-C(11)-C(13)	111(2)
C(4)-C(11)-C(12)	114.1(18)
C(13)-C(11)-C(12)	108.0(17)
C(4)-C(11)-C(14)	107.8(18)
C(13)-C(11)-C(14)	109.9(18)
C(12)-C(11)-C(14)	106(2)
C(17)-C(15)-C(16)	106.0(18)
C(17)-C(15)-C(6)	111.8(18)
C(16)-C(15)-C(6)	112.5(18)
C(17)-C(15)-C(18)	111.7(18)
C(16)-C(15)-C(18)	104.6(17)
C(6)-C(15)-C(18)	109.9(18)
C(20)-C(19)-C(24)	116(2)
C(20)-C(19)-Ru(1)	79.4(14)
C(24)-C(19)-Ru(1)	71.0(12)
C(19)-C(20)-C(21)	123(2)
C(19)-C(20)-Ru(1)	66.2(13)
C(21)-C(20)-Ru(1)	68.1(12)

C(22)-C(21)-C(20)	117(2)
C(22)-C(21)-Ru(1)	71.4(13)
C(20)-C(21)-Ru(1)	75.8(13)
C(21)-C(22)-C(23)	118(2)
C(21)-C(22)-Ru(1)	72.6(13)
C(23)-C(22)-Ru(1)	67.7(13)
C(24)-C(23)-C(22)	125(2)
C(24)-C(23)-Ru(1)	75.2(14)
C(22)-C(23)-Ru(1)	75.0(14)
C(23)-C(24)-C(19)	118(2)
C(23)-C(24)-Ru(1)	69.8(15)
C(19)-C(24)-Ru(1)	69.7(13)
C(30)-C(25)-C(26)	110.4(16)
C(30)-C(25)-P(2)	117.7(16)
C(26)-C(25)-P(2)	113.3(15)
C(27)-C(26)-C(25)	112.3(19)
C(26)-C(27)-C(28)	114(2)
C(27)-C(28)-C(29)	111.9(16)
C(30)-C(29)-C(28)	107.5(18)
C(25)-C(30)-C(29)	116.4(19)
C(36)-C(31)-C(32)	107.3(17)
C(36)-C(31)-P(2)	119.1(15)
C(32)-C(31)-P(2)	111.5(15)
C(33)-C(32)-C(31)	109.0(19)
C(34)-C(33)-C(32)	114(2)
C(33)-C(34)-C(35)	111.4(16)
C(36)-C(35)-C(34)	112.9(18)
C(35)-C(36)-C(31)	110.8(19)
C(42)-C(37)-C(38)	107.7(17)
C(42)-C(37)-P(2)	119.2(17)
C(38)-C(37)-P(2)	113.6(16)
C(39)-C(38)-C(37)	110.1(18)
C(40)-C(39)-C(38)	112(2)
C(41)-C(40)-C(39)	111.0(17)
C(40)-C(41)-C(42)	115(2)
C(41)-C(42)-C(37)	109.9(19)

Données cristallographiques du complexe Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**45a**)

Formule	C <sub>46</sub> H <sub>76</sub> P <sub>2</sub> Ru
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	792.08
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.01 x 0.02 x 0.4
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2(1)/c
a ; b ; c (Å)	10.359(5) ; 22.300(10) ; 19.612(8)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	90 ; 102.577(11) ; 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4422(3)
Groupement formulaire Z	4
Densité (calc) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.190
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.456
F(000)	1704
Température (K)	193(2)
Données / contraintes / paramètres	7165 / 0 / 475
Domaine hkl	-9<=h<=10, -21<=k<=21, -18<=l<=19
Domaine $\theta$ (°)	5.10 à 20.18
Réflexions mesurées	14055
Réflexions indépendantes	4149 (R <sub>int</sub> = 0.2683)
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0789, wR <sub>2</sub> = 0.1494
R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.1891, wR <sub>2</sub> = 0.1997
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å <sup>3</sup> )	0.589/-0.870

**Tableau 2 :** Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) du complexe **45a**

Ru(1)-C(3)	2.175(14)
Ru(1)-C(2)	2.194(14)
Ru(1)-P(1)	2.201(4)
Ru(1)-C(4)	2.264(14)
Ru(1)-C(1)	2.292(13)
Ru(1)-C(6)	2.317(12)
Ru(1)-C(5)	2.322(14)
Ru(1)-P(2)	2.386(4)
C(1)-C(6)	1.413(19)
C(1)-C(2)	1.452(18)
C(1)-C(7)	1.517(17)
C(2)-C(3)	1.398(18)
C(3)-C(4)	1.427(19)
C(4)-C(5)	1.390(18)
C(4)-C(8)	1.513(18)
C(5)-C(6)	1.400(17)
C(8)-C(9)	1.53(2)
C(8)-C(10)	1.536(18)
P(1)-C(11)	1.840(14)
C(11)-C(16)	1.451(17)
C(11)-C(12)	1.455(17)
C(12)-C(13)	1.411(18)
C(12)-C(17)	1.536(19)
C(13)-C(14)	1.368(18)
C(14)-C(15)	1.397(17)
C(14)-C(21)	1.519(19)

---

C(15)-C(16)	1.401(18)
C(16)-C(25)	1.536(18)
C(17)-C(20)	1.501(19)
C(17)-C(19)	1.520(18)
C(17)-C(18)	1.564(18)
C(21)-C(24)	1.53(2)
C(21)-C(23)	1.539(19)
C(21)-C(22)	1.544(19)
C(25)-C(28)	1.485(18)
C(25)-C(27)	1.494(19)
C(25)-C(26)	1.562(18)
P(2)-C(29)	1.857(13)
P(2)-C(41)	1.862(12)
P(2)-C(35)	1.881(14)
C(29)-C(34)	1.526(17)
C(29)-C(30)	1.564(16)
C(30)-C(31)	1.534(17)
C(31)-C(32)	1.539(19)
C(32)-C(33)	1.528(17)
C(33)-C(34)	1.531(17)
C(35)-C(40)	1.522(18)
C(35)-C(36)	1.540(17)
C(36)-C(37)	1.505(18)
C(37)-C(38)	1.50(2)
C(38)-C(39)	1.499(18)
C(39)-C(40)	1.527(19)
C(41)-C(42)	1.523(18)
C(41)-C(46)	1.545(16)
C(42)-C(43)	1.524(17)
C(43)-C(44)	1.53(2)
C(44)-C(45)	1.51(2)
C(45)-C(46)	1.533(16)

C(3)-Ru(1)-C(2)	37.3(5)
C(3)-Ru(1)-P(1)	103.7(4)
C(2)-Ru(1)-P(1)	104.2(4)
C(3)-Ru(1)-C(4)	37.4(5)
C(2)-Ru(1)-C(4)	67.3(6)
P(1)-Ru(1)-C(4)	126.0(4)
C(3)-Ru(1)-C(1)	66.9(5)
C(2)-Ru(1)-C(1)	37.7(5)
P(1)-Ru(1)-C(1)	128.5(4)
C(4)-Ru(1)-C(1)	78.1(5)
C(3)-Ru(1)-C(6)	76.2(5)
C(2)-Ru(1)-C(6)	65.3(5)
P(1)-Ru(1)-C(6)	163.3(4)
C(4)-Ru(1)-C(6)	63.6(5)
C(1)-Ru(1)-C(6)	35.7(5)
C(3)-Ru(1)-C(5)	65.1(5)
C(2)-Ru(1)-C(5)	77.6(6)
P(1)-Ru(1)-C(5)	159.5(3)

---

C(4)-Ru(1)-C(5)	35.3(4)
C(1)-Ru(1)-C(5)	64.9(5)
C(6)-Ru(1)-C(5)	35.1(4)
C(3)-Ru(1)-P(2)	164.0(4)
C(2)-Ru(1)-P(2)	152.9(4)
P(1)-Ru(1)-P(2)	85.95(14)
C(4)-Ru(1)-P(2)	126.6(4)
C(1)-Ru(1)-P(2)	117.1(4)
C(6)-Ru(1)-P(2)	98.3(4)
C(5)-Ru(1)-P(2)	101.7(4)
C(6)-C(1)-C(2)	116.4(13)
C(6)-C(1)-C(7)	120.9(13)
C(2)-C(1)-C(7)	122.1(13)
C(6)-C(1)-Ru(1)	73.1(7)
C(2)-C(1)-Ru(1)	67.5(7)
C(7)-C(1)-Ru(1)	136.6(9)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(14)
C(3)-C(2)-Ru(1)	70.6(8)
C(1)-C(2)-Ru(1)	74.8(8)
C(2)-C(3)-C(4)	121.9(14)
C(2)-C(3)-Ru(1)	72.1(8)
C(4)-C(3)-Ru(1)	74.7(8)
C(5)-C(4)-C(3)	118.6(13)
C(5)-C(4)-C(8)	122.3(14)
C(3)-C(4)-C(8)	118.4(13)
C(5)-C(4)-Ru(1)	74.7(9)
C(3)-C(4)-Ru(1)	67.9(8)
C(8)-C(4)-Ru(1)	136.7(9)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(14)
C(4)-C(5)-Ru(1)	70.1(8)
C(6)-C(5)-Ru(1)	72.3(8)
C(5)-C(6)-C(1)	123.4(14)
C(5)-C(6)-Ru(1)	72.6(7)
C(1)-C(6)-Ru(1)	71.2(8)
C(4)-C(8)-C(9)	114.2(13)
C(4)-C(8)-C(10)	110.2(12)
C(9)-C(8)-C(10)	111.4(14)
C(11)-P(1)-Ru(1)	110.5(4)
C(16)-C(11)-C(12)	115.4(12)
C(16)-C(11)-P(1)	122.8(10)
C(12)-C(11)-P(1)	121.5(10)
C(13)-C(12)-C(11)	118.2(12)
C(13)-C(12)-C(17)	120.4(13)
C(11)-C(12)-C(17)	121.4(13)
C(14)-C(13)-C(12)	125.3(14)
C(13)-C(14)-C(15)	114.8(13)
C(13)-C(14)-C(21)	123.4(13)
C(15)-C(14)-C(21)	121.7(13)
C(14)-C(15)-C(16)	124.9(13)
C(15)-C(16)-C(11)	118.3(12)
C(15)-C(16)-C(25)	120.4(12)

---

C(11)-C(16)-C(25)	121.3(12)
C(20)-C(17)-C(19)	113.0(13)
C(20)-C(17)-C(12)	112.1(11)
C(19)-C(17)-C(12)	112.5(12)
C(20)-C(17)-C(18)	105.6(12)
C(19)-C(17)-C(18)	103.8(11)
C(12)-C(17)-C(18)	109.2(12)
C(14)-C(21)-C(24)	108.5(13)
C(14)-C(21)-C(23)	108.9(12)
C(24)-C(21)-C(23)	108.7(14)
C(14)-C(21)-C(22)	113.1(12)
C(24)-C(21)-C(22)	109.4(13)
C(23)-C(21)-C(22)	108.1(13)
C(28)-C(25)-C(27)	110.2(13)
C(28)-C(25)-C(16)	111.5(12)
C(27)-C(25)-C(16)	113.0(11)
C(28)-C(25)-C(26)	105.8(11)
C(27)-C(25)-C(26)	107.1(12)
C(16)-C(25)-C(26)	108.9(12)
C(29)-P(2)-C(41)	99.4(6)
C(29)-P(2)-C(35)	102.3(6)
C(41)-P(2)-C(35)	107.1(7)
C(29)-P(2)-Ru(1)	114.7(5)
C(41)-P(2)-Ru(1)	120.0(5)
C(35)-P(2)-Ru(1)	111.4(5)
C(34)-C(29)-C(30)	109.1(11)
C(34)-C(29)-P(2)	114.1(9)
C(30)-C(29)-P(2)	109.1(9)
C(31)-C(30)-C(29)	112.3(11)
C(30)-C(31)-C(32)	110.8(11)
C(33)-C(32)-C(31)	110.0(12)
C(32)-C(33)-C(34)	111.7(11)
C(29)-C(34)-C(33)	112.8(11)
C(40)-C(35)-C(36)	108.8(11)
C(40)-C(35)-P(2)	120.6(10)
C(36)-C(35)-P(2)	112.1(9)
C(37)-C(36)-C(35)	111.4(11)
C(38)-C(37)-C(36)	110.5(13)
C(37)-C(38)-C(39)	111.5(13)
C(38)-C(39)-C(40)	111.1(11)
C(35)-C(40)-C(39)	109.6(12)
C(42)-C(41)-C(46)	109.6(11)
C(42)-C(41)-P(2)	118.2(9)
C(46)-C(41)-P(2)	115.7(9)
C(41)-C(42)-C(43)	110.4(12)
C(42)-C(43)-C(44)	110.4(13)
C(45)-C(44)-C(43)	112.3(13)
C(44)-C(45)-C(46)	110.3(12)
C(45)-C(46)-C(41)	109.5(11)

Données cristallographiques du complexe Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(PPh<sub>3</sub>)(=PMes\*) (**46b**)

Formule	C <sub>51</sub> H <sub>68</sub> P <sub>2</sub> Ru
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	844.06
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.3 x 0.3 x 0.4
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2(1)/c
a ; b ; c (Å)	16.246(12) ; 10.201(9) ; 27.28(2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	90 ; 92.19(2) ; 90(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	4518(6)
Groupement formulaire Z	4
Densité (calc) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.241
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.451
F(000)	1792
Température (K)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	4530 / 496 / 502
Domaine hkl	-16<=h<=16, -10<=k<9, -23<=l<=27
Domaine $\theta$ (°)	5.11 à 20.81
Réflexions mesurées	14497
Réflexions indépendantes	4530 (R <sub>int</sub> = 0.4315)
R final [I>2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.1176, wR <sub>2</sub> = 0.2046
R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.2764, wR <sub>2</sub> = 0.2586
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å <sup>3</sup> )	0.940/-0.812

**Tableau 3 :** Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) du complexe **46b**

Ru(1)-P(1)	2.195(6)
Ru(1)-C(1)	2.198(17)
Ru(1)-C(2)	2.230(19)
Ru(1)-C(5)	2.234(19)
Ru(1)-C(6)	2.295(19)
Ru(1)-C(3)	2.298(19)
Ru(1)-P(2)	2.327(5)
Ru(1)-C(4)	2.35(2)
P(1)-C(16)	1.86(2)
P(2)-C(40)	1.84(2)
P(2)-C(34)	1.861(19)
P(2)-C(46)	1.86(2)
C(1)-C(6)	1.36(3)
C(1)-C(2)	1.41(2)
C(2)-C(3)	1.40(2)
C(2)-C(7)	1.50(3)
C(3)-C(4)	1.40(3)
C(4)-C(5)	1.45(3)
C(4)-C(10)	1.53(3)
C(5)-C(6)	1.44(2)
C(6)-C(13)	1.51(2)
C(7)-C(8)	1.52(3)
C(7)-C(9)	1.52(3)
C(10)-C(12)	1.55(3)
C(10)-C(11)	1.57(3)

---

C(13)-C(15)	1.52(2)
C(13)-C(14)	1.53(3)
C(16)-C(17)	1.45(3)
C(16)-C(21)	1.45(3)
C(17)-C(18)	1.40(2)
C(17)-C(22)	1.49(3)
C(18)-C(19)	1.35(3)
C(19)-C(20)	1.40(3)
C(19)-C(26)	1.49(3)
C(20)-C(21)	1.41(3)
C(21)-C(30)	1.53(3)
C(22)-C(23)	1.51(2)
C(22)-C(25)	1.56(3)
C(22)-C(24)	1.58(3)
C(26)-C(29)	1.52(3)
C(26)-C(27)	1.55(3)
C(26)-C(28)	1.55(3)
C(30)-C(31)	1.54(2)
C(30)-C(33)	1.57(3)
C(30)-C(32)	1.58(3)
C(34)-C(39)	1.37(2)
C(34)-C(35)	1.40(2)
C(35)-C(36)	1.38(2)
C(36)-C(37)	1.36(2)
C(37)-C(38)	1.43(3)
C(38)-C(39)	1.41(3)
C(40)-C(41)	1.39(3)
C(40)-C(45)	1.42(3)
C(41)-C(42)	1.38(2)
C(42)-C(43)	1.35(2)
C(43)-C(44)	1.39(2)
C(44)-C(45)	1.33(2)
C(46)-C(47)	1.33(3)
C(46)-C(51)	1.40(3)
C(47)-C(48)	1.41(3)
C(48)-C(49)	1.38(3)
C(49)-C(50)	1.37(3)
C(50)-C(51)	1.37(2)
P(1)-Ru(1)-C(1)	111.0(5)
P(1)-Ru(1)-C(2)	130.5(5)
C(1)-Ru(1)-C(2)	37.0(6)
P(1)-Ru(1)-C(5)	129.0(5)
C(1)-Ru(1)-C(5)	65.5(8)
C(2)-Ru(1)-C(5)	79.2(7)
P(1)-Ru(1)-C(6)	110.2(5)
C(1)-Ru(1)-C(6)	35.3(7)
C(2)-Ru(1)-C(6)	65.8(7)
C(5)-Ru(1)-C(6)	37.0(6)
P(1)-Ru(1)-C(3)	163.1(5)
C(1)-Ru(1)-C(3)	63.9(7)



---

C(2)-Ru(1)-C(3)	36.0(6)
C(5)-Ru(1)-C(3)	65.2(7)
C(6)-Ru(1)-C(3)	75.4(7)
P(1)-Ru(1)-P(2)	81.2(2)
C(1)-Ru(1)-P(2)	157.5(5)
C(2)-Ru(1)-P(2)	120.8(5)
C(5)-Ru(1)-P(2)	122.3(5)
C(6)-Ru(1)-P(2)	159.1(5)
C(3)-Ru(1)-P(2)	98.9(5)
P(1)-Ru(1)-C(4)	161.9(5)
C(1)-Ru(1)-C(4)	75.4(7)
C(2)-Ru(1)-C(4)	64.9(7)
C(5)-Ru(1)-C(4)	36.8(6)
C(6)-Ru(1)-C(4)	64.7(7)
C(3)-Ru(1)-C(4)	35.0(6)
P(2)-Ru(1)-C(4)	98.9(5)
C(16)-P(1)-Ru(1)	119.4(7)
C(40)-P(2)-C(34)	98.6(9)
C(40)-P(2)-C(46)	103.0(9)
C(34)-P(2)-C(46)	102.0(9)
C(40)-P(2)-Ru(1)	121.5(7)
C(34)-P(2)-Ru(1)	115.5(6)
C(46)-P(2)-Ru(1)	113.5(7)
C(6)-C(1)-C(2)	125.1(19)
C(6)-C(1)-Ru(1)	76.2(12)
C(2)-C(1)-Ru(1)	72.8(10)
C(3)-C(2)-C(1)	116.1(18)
C(3)-C(2)-C(7)	120.2(17)
C(1)-C(2)-C(7)	123.0(18)
C(3)-C(2)-Ru(1)	74.7(11)
C(1)-C(2)-Ru(1)	70.2(10)
C(7)-C(2)-Ru(1)	133.0(13)
C(4)-C(3)-C(2)	123.2(18)
C(4)-C(3)-Ru(1)	74.6(12)
C(2)-C(3)-Ru(1)	69.4(11)
C(3)-C(4)-C(5)	117.8(18)
C(3)-C(4)-C(10)	120.5(18)
C(5)-C(4)-C(10)	121.6(18)
C(3)-C(4)-Ru(1)	70.4(11)
C(5)-C(4)-Ru(1)	67.2(11)
C(10)-C(4)-Ru(1)	137.9(14)
C(6)-C(5)-C(4)	118.8(18)
C(6)-C(5)-Ru(1)	73.8(11)
C(4)-C(5)-Ru(1)	76.1(11)
C(1)-C(6)-C(5)	117.7(18)
C(1)-C(6)-C(13)	125.2(18)
C(5)-C(6)-C(13)	117.0(17)
C(1)-C(6)-Ru(1)	68.5(11)
C(5)-C(6)-Ru(1)	69.2(11)
C(13)-C(6)-Ru(1)	135.4(14)
C(2)-C(7)-C(8)	108.8(17)

---

C(2)-C(7)-C(9)	114.0(17)
C(8)-C(7)-C(9)	112.8(16)
C(4)-C(10)-C(12)	114.5(18)
C(4)-C(10)-C(11)	106.4(16)
C(12)-C(10)-C(11)	108.2(16)
C(6)-C(13)-C(15)	113.3(16)
C(6)-C(13)-C(14)	108.6(17)
C(15)-C(13)-C(14)	109.7(16)
C(17)-C(16)-C(21)	117.7(17)
C(17)-C(16)-P(1)	120.6(15)
C(21)-C(16)-P(1)	121.6(14)
C(18)-C(17)-C(16)	116.5(19)
C(18)-C(17)-C(22)	120.2(18)
C(16)-C(17)-C(22)	123.2(16)
C(19)-C(18)-C(17)	127(2)
C(18)-C(19)-C(20)	115.8(18)
C(18)-C(19)-C(26)	124.0(19)
C(20)-C(19)-C(26)	120(2)
C(19)-C(20)-C(21)	123(2)
C(20)-C(21)-C(16)	117.5(18)
C(20)-C(21)-C(30)	116.9(18)
C(16)-C(21)-C(30)	125.6(17)
C(17)-C(22)-C(23)	114.6(17)
C(17)-C(22)-C(25)	113.0(16)
C(23)-C(22)-C(25)	103.7(16)
C(17)-C(22)-C(24)	111.5(17)
C(23)-C(22)-C(24)	107.6(16)
C(25)-C(22)-C(24)	105.7(17)
C(19)-C(26)-C(29)	114.6(18)
C(19)-C(26)-C(27)	108.9(17)
C(29)-C(26)-C(27)	106.9(17)
C(19)-C(26)-C(28)	109.2(18)
C(29)-C(26)-C(28)	109.5(18)
C(27)-C(26)-C(28)	107.5(17)
C(21)-C(30)-C(31)	111.8(16)
C(21)-C(30)-C(33)	114.9(16)
C(31)-C(30)-C(33)	109.5(15)
C(21)-C(30)-C(32)	105.0(16)
C(31)-C(30)-C(32)	103.9(15)
C(33)-C(30)-C(32)	111.1(16)
C(39)-C(34)-C(35)	120.4(18)
C(39)-C(34)-P(2)	122.4(15)
C(35)-C(34)-P(2)	117.2(15)
C(36)-C(35)-C(34)	121(2)
C(37)-C(36)-C(35)	119(2)
C(36)-C(37)-C(38)	122.4(19)
C(39)-C(38)-C(37)	117(2)
C(34)-C(39)-C(38)	121(2)
C(41)-C(40)-C(45)	117.0(19)
C(41)-C(40)-P(2)	121.5(15)
C(45)-C(40)-P(2)	121.5(16)

C(42)-C(41)-C(40)	121.1(19)
C(43)-C(42)-C(41)	121(2)
C(42)-C(43)-C(44)	118.7(19)
C(45)-C(44)-C(43)	122(2)
C(44)-C(45)-C(40)	120(2)
C(47)-C(46)-C(51)	120(2)
C(47)-C(46)-P(2)	118.1(17)
C(51)-C(46)-P(2)	122.2(16)
C(46)-C(47)-C(48)	122(2)
C(49)-C(48)-C(47)	118(2)
C(50)-C(49)-C(48)	119(2)
C(49)-C(50)-C(51)	122(2)
C(50)-C(51)-C(46)	119(2)

Données cristallographiques du complexe Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)- (=PMes\*) (**46c**)

Formule	C <sub>45</sub> H <sub>65</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	811.01
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.1 x 0.3 x 0.5
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (Å)	10.1121(14) ; 13.6466(18) ; 16.397(2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	91.138(3) ; 103.366(3) ; 102.540(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2143.1(5)
Groupement formulaire Z	2
Densité (calc) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.257
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.474
F(000)	860
Température (K)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	7165 / 0 / 475
Domaine hkl	-9<=h<=11, -16<=k<16, -19<=l<=13
Domaine $\theta$ (°)	5.10 à 24.71
Réflexions mesurées	10763
Réflexions indépendantes	7165 (R <sub>int</sub> = 0.0465)
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0464, wR <sub>2</sub> = 0.0888
R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.0847, wR <sub>2</sub> = 0.1012
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å <sup>3</sup> )	0.783/-0.585

**Tableau 4 :** Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) du complexe **46c**

Ru(1)-P(1)	2.2162(12)
Ru(1)-P(2)	2.2257(11)
Ru(1)-C(24)	2.238(4)
Ru(1)-C(22)	2.266(4)
Ru(1)-C(21)	2.299(4)
Ru(1)-C(23)	2.301(4)
Ru(1)-C(19)	2.319(4)
Ru(1)-C(20)	2.324(4)
P(1)-C(1)	1.861(4)
C(1)-C(6)	1.434(6)
C(1)-C(2)	1.436(6)
C(2)-C(3)	1.392(5)
C(2)-C(7)	1.555(6)
C(3)-C(4)	1.376(6)
C(4)-C(5)	1.389(6)
C(4)-C(11)	1.539(6)
C(5)-C(6)	1.383(5)
C(6)-C(15)	1.561(6)
C(7)-C(10)	1.530(6)
C(7)-C(9)	1.530(6)
C(7)-C(8)	1.540(6)
C(11)-C(12)	1.517(6)
C(11)-C(13)	1.532(7)
C(11)-C(14)	1.535(6)

---

C(15)-C(18)	1.532(6)
C(15)-C(16)	1.536(6)
C(15)-C(17)	1.539(6)
C(19)-C(20)	1.406(6)
C(19)-C(24)	1.412(6)
C(19)-C(25)	1.521(6)
C(20)-C(21)	1.413(6)
C(21)-C(22)	1.422(6)
C(21)-C(28)	1.510(6)
C(22)-C(23)	1.405(6)
C(23)-C(24)	1.432(6)
C(23)-C(31)	1.523(5)
C(25)-C(26)	1.508(6)
C(25)-C(27)	1.514(6)
C(28)-C(30)	1.520(6)
C(28)-C(29)	1.530(6)
C(31)-C(33)	1.524(6)
C(31)-C(32)	1.534(7)
P(2)-N(2)	1.719(4)
P(2)-N(3)	1.720(3)
P(2)-N(1)	1.736(3)
N(1)-C(37)	1.373(5)
N(1)-C(34)	1.383(5)
C(34)-C(35)	1.364(6)
C(35)-C(36)	1.409(6)
C(36)-C(37)	1.357(6)
N(2)-C(38)	1.389(5)
N(2)-C(41)	1.396(5)
C(38)-C(39)	1.347(6)
C(39)-C(40)	1.417(7)
C(40)-C(41)	1.335(7)
N(3)-C(45)	1.379(6)
N(3)-C(42)	1.383(5)
C(42)-C(43)	1.351(7)
C(43)-C(44)	1.398(7)
C(44)-C(45)	1.357(6)
P(1)-Ru(1)-P(2)	83.25(4)
P(1)-Ru(1)-C(24)	119.82(11)
P(2)-Ru(1)-C(24)	132.24(11)
P(1)-Ru(1)-C(22)	115.65(11)
P(2)-Ru(1)-C(22)	145.41(11)
C(24)-Ru(1)-C(22)	65.27(15)
P(1)-Ru(1)-C(21)	141.66(11)
P(2)-Ru(1)-C(21)	111.34(10)
C(24)-Ru(1)-C(21)	77.29(15)
C(22)-Ru(1)-C(21)	36.29(14)
P(1)-Ru(1)-C(23)	106.68(11)
P(2)-Ru(1)-C(23)	167.95(11)
C(24)-Ru(1)-C(23)	36.75(15)
C(22)-Ru(1)-C(23)	35.83(14)

---

C(21)-Ru(1)-C(23)	65.13(14)
P(1)-Ru(1)-C(19)	148.65(11)
P(2)-Ru(1)-C(19)	102.88(10)
C(24)-Ru(1)-C(19)	36.04(14)
C(22)-Ru(1)-C(19)	76.39(15)
C(21)-Ru(1)-C(19)	65.02(15)
C(23)-Ru(1)-C(19)	65.08(14)
P(1)-Ru(1)-C(20)	176.09(12)
P(2)-Ru(1)-C(20)	95.59(10)
C(24)-Ru(1)-C(20)	63.64(15)
C(22)-Ru(1)-C(20)	63.52(14)
C(21)-Ru(1)-C(20)	35.58(14)
C(23)-Ru(1)-C(20)	74.94(14)
C(19)-Ru(1)-C(20)	35.25(14)
C(1)-P(1)-Ru(1)	116.70(13)
C(6)-C(1)-C(2)	117.0(4)
C(6)-C(1)-P(1)	122.5(3)
C(2)-C(1)-P(1)	120.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.2(4)
C(3)-C(2)-C(7)	117.1(4)
C(1)-C(2)-C(7)	124.7(4)
C(4)-C(3)-C(2)	124.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)	115.7(4)
C(3)-C(4)-C(11)	122.2(4)
C(5)-C(4)-C(11)	122.1(4)
C(6)-C(5)-C(4)	123.9(4)
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(4)
C(5)-C(6)-C(15)	118.2(4)
C(1)-C(6)-C(15)	122.8(3)
C(10)-C(7)-C(9)	104.9(4)
C(10)-C(7)-C(8)	107.5(4)
C(9)-C(7)-C(8)	110.2(4)
C(10)-C(7)-C(2)	111.8(3)
C(9)-C(7)-C(2)	110.5(4)
C(8)-C(7)-C(2)	111.7(4)
C(12)-C(11)-C(13)	107.8(4)
C(12)-C(11)-C(14)	109.8(4)
C(13)-C(11)-C(14)	107.3(4)
C(12)-C(11)-C(4)	112.3(4)
C(13)-C(11)-C(4)	111.3(4)
C(14)-C(11)-C(4)	108.2(4)
C(18)-C(15)-C(16)	110.0(3)
C(18)-C(15)-C(17)	106.4(3)
C(16)-C(15)-C(17)	105.3(4)
C(18)-C(15)-C(6)	111.5(4)
C(16)-C(15)-C(6)	111.4(3)
C(17)-C(15)-C(6)	111.9(3)
C(20)-C(19)-C(24)	117.4(4)
C(20)-C(19)-C(25)	118.4(4)
C(24)-C(19)-C(25)	124.2(4)
C(20)-C(19)-Ru(1)	72.6(2)

---

C(24)-C(19)-Ru(1)	68.9(2)
C(25)-C(19)-Ru(1)	129.8(3)
C(19)-C(20)-C(21)	123.4(4)
C(19)-C(20)-Ru(1)	72.2(2)
C(21)-C(20)-Ru(1)	71.3(2)
C(20)-C(21)-C(22)	116.9(4)
C(20)-C(21)-C(28)	119.9(4)
C(22)-C(21)-C(28)	122.8(4)
C(20)-C(21)-Ru(1)	73.2(2)
C(22)-C(21)-Ru(1)	70.6(2)
C(28)-C(21)-Ru(1)	132.6(3)
C(23)-C(22)-C(21)	122.3(4)
C(23)-C(22)-Ru(1)	73.4(2)
C(21)-C(22)-Ru(1)	73.2(2)
C(22)-C(23)-C(24)	117.8(4)
C(22)-C(23)-C(31)	121.6(4)
C(24)-C(23)-C(31)	120.6(4)
C(22)-C(23)-Ru(1)	70.7(2)
C(24)-C(23)-Ru(1)	69.3(2)
C(31)-C(23)-Ru(1)	133.8(3)
C(19)-C(24)-C(23)	121.8(4)
C(19)-C(24)-Ru(1)	75.1(2)
C(23)-C(24)-Ru(1)	74.0(2)
C(26)-C(25)-C(27)	112.2(4)
C(26)-C(25)-C(19)	114.2(4)
C(27)-C(25)-C(19)	109.4(4)
C(21)-C(28)-C(30)	115.0(4)
C(21)-C(28)-C(29)	109.5(4)
C(30)-C(28)-C(29)	109.6(4)
C(23)-C(31)-C(33)	111.7(4)
C(23)-C(31)-C(32)	111.2(4)
C(33)-C(31)-C(32)	108.5(4)
N(2)-P(2)-N(3)	100.03(17)
N(2)-P(2)-N(1)	95.52(17)
N(3)-P(2)-N(1)	97.64(16)
N(2)-P(2)-Ru(1)	120.01(12)
N(3)-P(2)-Ru(1)	120.26(12)
N(1)-P(2)-Ru(1)	118.34(12)
C(37)-N(1)-C(34)	107.5(3)
C(37)-N(1)-P(2)	124.0(3)
C(34)-N(1)-P(2)	128.1(3)
C(35)-C(34)-N(1)	108.4(4)
C(34)-C(35)-C(36)	107.6(4)
C(37)-C(36)-C(35)	107.2(4)
C(36)-C(37)-N(1)	109.3(4)
C(38)-N(2)-C(41)	106.2(4)
C(38)-N(2)-P(2)	124.9(3)
C(41)-N(2)-P(2)	128.6(3)
C(39)-C(38)-N(2)	109.6(4)
C(38)-C(39)-C(40)	106.8(5)
C(41)-C(40)-C(39)	108.4(4)

C(40)-C(41)-N(2)	109.0(4)
C(45)-N(3)-C(42)	107.9(4)
C(45)-N(3)-P(2)	121.9(3)
C(42)-N(3)-P(2)	130.0(3)
C(43)-C(42)-N(3)	108.0(5)
C(42)-C(43)-C(44)	108.3(5)
C(45)-C(44)-C(43)	107.6(5)
C(44)-C(45)-N(3)	108.2(4)



Données cristallographiques du complexe Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (**66a**)

Formule	C <sub>53.20</sub> H <sub>95</sub> O <sub>3.80</sub> P <sub>2</sub> Ru
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	958.50
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.1 x 0.1 x 0.5
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2(1)/n
a ; b ; c (Å)	10.2558(13) ; 34.669(4) ; 15.654(2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	90 ; 94.842(3) ; 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	5545.9(12)
Groupement formulaire Z	4
Densité (calc) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.148
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.379
F(000)	2074
Température (K)	193(2)
Données / contraintes / paramètres	7362 / 203 / 635
Domaine hkl	-11<=h<=11, -36<=k<37, -14<=l<=17
Domaine $\theta$ (°)	5.11 à 22.72
Réflexions mesurées	23262
Réflexions indépendantes	7362 (R <sub>int</sub> = 0.1222)
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0632, wR <sub>2</sub> = 0.1193
R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.1234, wR <sub>2</sub> = 0.1358
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å <sup>3</sup> )	0.692/-0.563

**Tableau 5 :** Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) du complexe **66a**

Ru(1)-O(2)	2.130(4)
Ru(1)-C(23)	2.204(6)
Ru(1)-C(24)	2.220(6)
Ru(1)-C(21)	2.231(6)
Ru(1)-C(22)	2.276(6)
Ru(1)-C(19)	2.279(7)
Ru(1)-C(20)	2.288(6)
Ru(1)-P(1)	2.2963(17)
Ru(1)-P(2)	2.3830(17)
P(1)-O(1)	1.491(5)
P(1)-O(2)	1.569(4)
P(1)-C(1)	1.868(6)
C(1)-C(6)	1.405(8)
C(1)-C(2)	1.419(8)
C(2)-C(3)	1.398(8)
C(2)-C(7)	1.551(9)
C(3)-C(4)	1.377(9)
C(5)-C(6)	1.389(8)
C(5)-C(4)	1.396(8)
C(6)-C(15)	1.569(8)
C(7)-C(9)	1.532(8)
C(7)-C(10)	1.540(9)
C(7)-C(8)	1.543(9)
C(4)-C(11)	1.540(9)
C(11)-C(14')	1.464(19)

---

C(11)-C(12)	1.484(15)
C(11)-C(14)	1.556(15)
C(11)-C(12')	1.559(17)
C(11)-C(13)	1.638(15)
C(11)-C(13')	1.658(18)
C(15)-C(17)	1.530(9)
C(15)-C(18)	1.533(9)
C(15)-C(16)	1.544(9)
C(19)-C(20)	1.405(8)
C(19)-C(24)	1.432(9)
C(19)-C(25)	1.497(9)
C(20)-C(21)	1.411(8)
C(21)-C(22)	1.433(9)
C(22)-C(23)	1.416(9)
C(22)-C(28)	1.498(8)
C(23)-C(24)	1.405(9)
C(25)-C(26)	1.513(9)
C(25)-C(27)	1.548(9)
P(2)-C(35)	1.845(6)
P(2)-C(41)	1.862(6)
P(2)-C(29)	1.894(6)
C(29)-C(34)	1.536(8)
C(29)-C(30)	1.545(8)
C(30)-C(31)	1.517(8)
C(31)-C(32)	1.519(8)
C(32)-C(33)	1.532(8)
C(33)-C(34)	1.529(8)
C(35)-C(40)	1.532(8)
C(35)-C(36)	1.535(8)
C(36)-C(37)	1.535(9)
C(37)-C(38)	1.541(9)
C(38)-C(39)	1.517(8)
C(39)-C(40)	1.521(9)
C(41)-C(46)	1.535(8)
C(41)-C(42)	1.548(8)
C(42)-C(43)	1.525(8)
C(43)-C(44)	1.513(10)
C(44)-C(45)	1.524(10)
C(45)-C(46)	1.558(8)
C(47)-C(48)	1.457(13)
C(48)-O(3)	1.442(11)
O(3)-C(49)	1.451(12)
C(49)-C(50)	1.461(13)
C(51)-C(52)	1.430(16)
C(52)-O(4)	1.443(15)
O(4)-C(53)	1.444(14)
C(53)-C(54)	1.380(16)
C(51')-C(52')	1.457(18)
C(52')-O(4')	1.494(17)
O(4')-C(53')	1.437(17)
C(53')-C(54')	1.445(18)

---

O(2)-Ru(1)-C(23)	123.6(2)
O(2)-Ru(1)-C(24)	98.3(2)
C(23)-Ru(1)-C(24)	37.0(2)
O(2)-Ru(1)-C(21)	156.0(2)
C(23)-Ru(1)-C(21)	65.7(2)
C(24)-Ru(1)-C(21)	77.0(2)
O(2)-Ru(1)-C(22)	159.97(19)
C(23)-Ru(1)-C(22)	36.8(2)
C(24)-Ru(1)-C(22)	66.5(2)
C(21)-Ru(1)-C(22)	37.1(2)
O(2)-Ru(1)-C(19)	96.4(2)
C(23)-Ru(1)-C(19)	67.1(3)
C(24)-Ru(1)-C(19)	37.1(2)
C(21)-Ru(1)-C(19)	65.5(2)
C(22)-Ru(1)-C(19)	79.4(2)
O(2)-Ru(1)-C(20)	120.2(2)
C(23)-Ru(1)-C(20)	77.7(2)
C(24)-Ru(1)-C(20)	65.0(2)
C(21)-Ru(1)-C(20)	36.3(2)
C(22)-Ru(1)-C(20)	66.6(2)
C(19)-Ru(1)-C(20)	35.8(2)
O(2)-Ru(1)-P(1)	41.32(12)
C(23)-Ru(1)-P(1)	101.10(19)
C(24)-Ru(1)-P(1)	99.83(18)
C(21)-Ru(1)-P(1)	162.20(18)
C(22)-Ru(1)-P(1)	125.50(18)
C(19)-Ru(1)-P(1)	121.96(17)
C(20)-Ru(1)-P(1)	156.72(16)
O(2)-Ru(1)-P(2)	87.09(11)
C(23)-Ru(1)-P(2)	143.8(2)
C(24)-Ru(1)-P(2)	169.84(19)
C(21)-Ru(1)-P(2)	94.59(16)
C(22)-Ru(1)-P(2)	110.04(16)
C(19)-Ru(1)-P(2)	134.02(18)
C(20)-Ru(1)-P(2)	104.86(16)
P(1)-Ru(1)-P(2)	89.91(6)
O(1)-P(1)-O(2)	120.1(2)
O(1)-P(1)-C(1)	115.2(3)
O(2)-P(1)-C(1)	104.2(3)
O(1)-P(1)-Ru(1)	130.98(19)
O(2)-P(1)-Ru(1)	63.66(16)
C(1)-P(1)-Ru(1)	109.6(2)
P(1)-O(2)-Ru(1)	75.02(16)
C(6)-C(1)-C(2)	118.1(5)
C(6)-C(1)-P(1)	120.2(4)
C(2)-C(1)-P(1)	120.2(5)
C(3)-C(2)-C(1)	116.8(6)
C(3)-C(2)-C(7)	120.0(6)
C(1)-C(2)-C(7)	122.8(6)
C(4)-C(3)-C(2)	123.7(6)

---

C(6)-C(5)-C(4)	121.9(6)
C(5)-C(6)-C(1)	118.7(6)
C(5)-C(6)-C(15)	116.8(6)
C(1)-C(6)-C(15)	124.2(6)
C(9)-C(7)-C(10)	107.2(6)
C(9)-C(7)-C(8)	106.5(5)
C(10)-C(7)-C(8)	108.6(6)
C(9)-C(7)-C(2)	112.5(6)
C(10)-C(7)-C(2)	107.5(5)
C(8)-C(7)-C(2)	114.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)	116.3(6)
C(3)-C(4)-C(11)	122.8(6)
C(5)-C(4)-C(11)	120.9(7)
C(14')-C(11)-C(12)	122.6(16)
C(14')-C(11)-C(4)	115.8(13)
C(12)-C(11)-C(4)	116.1(10)
C(14')-C(11)-C(14)	69.0(14)
C(12)-C(11)-C(14)	113.7(11)
C(4)-C(11)-C(14)	109.1(7)
C(14')-C(11)-C(12')	118.4(17)
C(12)-C(11)-C(12')	66.7(10)
C(4)-C(11)-C(12')	106.3(9)
C(14)-C(11)-C(12')	55.5(11)
C(14')-C(11)-C(13)	34.3(15)
C(12)-C(11)-C(13)	106.4(11)
C(4)-C(11)-C(13)	107.2(9)
C(14)-C(11)-C(13)	103.2(10)
C(12')-C(11)-C(13)	144.9(12)
C(14')-C(11)-C(13')	108.9(15)
C(12)-C(11)-C(13')	33.5(10)
C(4)-C(11)-C(13')	105.5(10)
C(14)-C(11)-C(13')	142.0(11)
C(12')-C(11)-C(13')	100.1(12)
C(13)-C(11)-C(13')	80.5(12)
C(17)-C(15)-C(18)	110.3(6)
C(17)-C(15)-C(16)	107.0(6)
C(18)-C(15)-C(16)	105.5(5)
C(17)-C(15)-C(6)	112.8(5)
C(18)-C(15)-C(6)	114.0(5)
C(16)-C(15)-C(6)	106.7(5)
C(20)-C(19)-C(24)	117.2(6)
C(20)-C(19)-C(25)	124.0(6)
C(24)-C(19)-C(25)	118.7(6)
C(20)-C(19)-Ru(1)	72.4(4)
C(24)-C(19)-Ru(1)	69.2(4)
C(25)-C(19)-Ru(1)	131.0(4)
C(19)-C(20)-C(21)	120.2(6)
C(19)-C(20)-Ru(1)	71.7(4)
C(21)-C(20)-Ru(1)	69.6(4)
C(20)-C(21)-C(22)	123.5(6)
C(20)-C(21)-Ru(1)	74.0(3)

---

C(22)-C(21)-Ru(1)	73.2(4)
C(23)-C(22)-C(21)	115.2(6)
C(23)-C(22)-C(28)	122.1(6)
C(21)-C(22)-C(28)	122.6(6)
C(23)-C(22)-Ru(1)	68.8(3)
C(21)-C(22)-Ru(1)	69.8(3)
C(28)-C(22)-Ru(1)	133.3(4)
C(24)-C(23)-C(22)	121.9(6)
C(24)-C(23)-Ru(1)	72.1(4)
C(22)-C(23)-Ru(1)	74.4(3)
C(23)-C(24)-C(19)	121.8(6)
C(23)-C(24)-Ru(1)	70.8(4)
C(19)-C(24)-Ru(1)	73.7(3)
C(19)-C(25)-C(26)	114.0(6)
C(19)-C(25)-C(27)	109.4(6)
C(26)-C(25)-C(27)	111.0(6)
C(35)-P(2)-C(41)	102.3(3)
C(35)-P(2)-C(29)	109.1(3)
C(41)-P(2)-C(29)	102.3(3)
C(35)-P(2)-Ru(1)	116.43(19)
C(41)-P(2)-Ru(1)	115.1(2)
C(29)-P(2)-Ru(1)	110.3(2)
C(34)-C(29)-C(30)	108.7(5)
C(34)-C(29)-P(2)	111.7(4)
C(30)-C(29)-P(2)	117.8(4)
C(31)-C(30)-C(29)	110.1(5)
C(30)-C(31)-C(32)	113.3(6)
C(31)-C(32)-C(33)	110.5(5)
C(34)-C(33)-C(32)	110.7(5)
C(33)-C(34)-C(29)	110.7(5)
C(40)-C(35)-C(36)	109.7(5)
C(40)-C(35)-P(2)	114.7(4)
C(36)-C(35)-P(2)	117.9(4)
C(37)-C(36)-C(35)	110.0(5)
C(36)-C(37)-C(38)	111.3(6)
C(39)-C(38)-C(37)	110.7(5)
C(38)-C(39)-C(40)	111.2(6)
C(39)-C(40)-C(35)	110.6(5)
C(46)-C(41)-C(42)	110.9(5)
C(46)-C(41)-P(2)	117.0(4)
C(42)-C(41)-P(2)	110.8(4)
C(43)-C(42)-C(41)	111.5(6)
C(44)-C(43)-C(42)	110.2(6)
C(43)-C(44)-C(45)	111.6(6)
C(44)-C(45)-C(46)	110.5(6)
C(41)-C(46)-C(45)	110.6(5)
O(3)-C(48)-C(47)	112.1(11)
C(48)-O(3)-C(49)	118.7(12)
O(3)-C(49)-C(50)	109.2(12)
C(51)-C(52)-O(4)	114.7(17)
C(52)-O(4)-C(53)	147.0(16)

C(54)-C(53)-O(4)	127.2(19)
C(51')-C(52')-O(4')	104(2)
C(53')-O(4')-C(52')	130(3)
O(4')-C(53')-C(54')	119(3)

Données cristallographiques du complexe Ru( $\eta^6$ -1,3,5-tri-*iso*-propylbenzène)(P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -OPOMes\*) (**67c**)

Formule	C <sub>45</sub> H <sub>65</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1.40</sub> P <sub>2</sub> Ru
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	833.41
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.05 x 0.2 x 0.2
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (Å)	10.094(3) ; 13.995(4) ; 16.256(4)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	91.352(5) ; 103.063(5) ; 102.750(5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2175.4(10)
Groupement formulaire Z	2
Densité (calc) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.272
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.471
F(000)	882
Température (K)	173(2)
Données / contraintes / paramètres	5203 / 0 / 493
Domaine hkl	-10<=h<=8, -14<=k<13, -17<=l<=17
Domaine $\theta$ (°)	5.10 à 21.96
Réflexions mesurées	8370
Réflexions indépendantes	5203 (R <sub>int</sub> = 0.0940)
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0758, wR <sub>2</sub> = 0.1340
R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.1462, wR <sub>2</sub> = 0.1543
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å <sup>3</sup> )	0.796/-0.619

**Tableau 6 :** Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) du complexe **67c**

Ru(1)-O(2)	2.119(10)
Ru(1)-C(34)	2.230(9)
Ru(1)-P(2)	2.233(3)
Ru(1)-C(32)	2.249(8)
Ru(1)-C(31)	2.270(8)
Ru(1)-C(36)	2.281(8)
Ru(1)-C(35)	2.290(9)
Ru(1)-P(1)	2.308(3)
Ru(1)-C(33)	2.343(8)
P(1)-O(1)	1.464(7)
P(1)-O(2)	1.698(10)
P(1)-C(1)	1.839(9)
P(2)-N(3)	1.709(7)
P(2)-N(1)	1.711(8)
P(2)-N(2)	1.721(7)
N(1)-C(22)	1.371(10)
N(1)-C(19)	1.396(10)
N(2)-C(26)	1.374(12)
N(2)-C(23)	1.403(11)
N(3)-C(27)	1.373(12)
N(3)-C(30)	1.386(11)
C(1)-C(6)	1.441(12)
C(1)-C(2)	1.451(12)
C(2)-C(3)	1.389(12)

---

C(2)-C(7)	1.543(12)
C(3)-C(4)	1.382(12)
C(4)-C(5)	1.366(12)
C(4)-C(11)	1.545(12)
C(5)-C(6)	1.400(12)
C(6)-C(15)	1.532(13)
C(7)-C(10)	1.535(13)
C(7)-C(8)	1.539(14)
C(7)-C(9)	1.552(13)
C(11)-C(14)	1.516(13)
C(11)-C(13)	1.522(12)
C(11)-C(12)	1.526(13)
C(15)-C(16)	1.499(13)
C(15)-C(18)	1.536(13)
C(15)-C(17)	1.541(13)
C(19)-C(20)	1.341(12)
C(20)-C(21)	1.405(13)
C(21)-C(22)	1.348(12)
C(23)-C(24)	1.347(14)
C(24)-C(25)	1.363(14)
C(25)-C(26)	1.388(13)
C(27)-C(28)	1.366(14)
C(28)-C(29)	1.392(16)
C(29)-C(30)	1.355(14)
C(31)-C(36)	1.393(11)
C(31)-C(32)	1.431(12)
C(31)-C(37)	1.510(12)
C(32)-C(33)	1.388(12)
C(33)-C(34)	1.419(12)
C(33)-C(40)	1.484(12)
C(34)-C(35)	1.423(13)
C(35)-C(36)	1.416(12)
C(35)-C(43)	1.488(13)
C(37)-C(38)	1.523(13)
C(37)-C(39)	1.536(13)
C(40)-C(42)	1.502(13)
C(40)-C(41)	1.510(14)
C(43)-C(45)	1.477(13)
C(43)-C(44)	1.491(13)
O(2)-Ru(1)-C(34)	135.7(4)
O(2)-Ru(1)-P(2)	92.6(2)
C(34)-Ru(1)-P(2)	130.1(3)
O(2)-Ru(1)-C(32)	85.5(3)
C(34)-Ru(1)-C(32)	63.9(4)
P(2)-Ru(1)-C(32)	149.3(2)
O(2)-Ru(1)-C(31)	97.3(3)
C(34)-Ru(1)-C(31)	77.5(3)
P(2)-Ru(1)-C(31)	113.7(2)
C(32)-Ru(1)-C(31)	36.9(3)
O(2)-Ru(1)-C(36)	130.7(3)



---

C(34)-Ru(1)-C(36)	64.3(3)
P(2)-Ru(1)-C(36)	96.0(2)
C(32)-Ru(1)-C(36)	63.6(3)
C(31)-Ru(1)-C(36)	35.6(3)
O(2)-Ru(1)-C(35)	161.7(3)
C(34)-Ru(1)-C(35)	36.7(3)
P(2)-Ru(1)-C(35)	100.9(3)
C(32)-Ru(1)-C(35)	76.6(3)
C(31)-Ru(1)-C(35)	66.0(3)
C(36)-Ru(1)-C(35)	36.1(3)
O(2)-Ru(1)-P(1)	44.9(3)
C(34)-Ru(1)-P(1)	117.4(3)
P(2)-Ru(1)-P(1)	85.95(10)
C(32)-Ru(1)-P(1)	112.8(2)
C(31)-Ru(1)-P(1)	139.8(3)
C(36)-Ru(1)-P(1)	175.4(3)
C(35)-Ru(1)-P(1)	147.6(2)
O(2)-Ru(1)-C(33)	101.5(3)
C(34)-Ru(1)-C(33)	36.1(3)
P(2)-Ru(1)-C(33)	165.9(3)
C(32)-Ru(1)-C(33)	35.1(3)
C(31)-Ru(1)-C(33)	65.5(3)
C(36)-Ru(1)-C(33)	75.4(3)
C(35)-Ru(1)-C(33)	65.5(4)
P(1)-Ru(1)-C(33)	103.5(2)
O(1)-P(1)-O(2)	109.3(5)
O(1)-P(1)-C(1)	114.7(4)
O(2)-P(1)-C(1)	106.6(4)
O(1)-P(1)-Ru(1)	123.2(3)
O(2)-P(1)-Ru(1)	61.7(3)
C(1)-P(1)-Ru(1)	121.6(3)
P(1)-O(2)-Ru(1)	73.5(4)
N(3)-P(2)-N(1)	97.7(4)
N(3)-P(2)-N(2)	100.2(3)
N(1)-P(2)-N(2)	95.6(4)
N(3)-P(2)-Ru(1)	121.4(3)
N(1)-P(2)-Ru(1)	117.3(3)
N(2)-P(2)-Ru(1)	119.6(3)
C(22)-N(1)-C(19)	105.9(8)
C(22)-N(1)-P(2)	128.9(6)
C(19)-N(1)-P(2)	125.2(7)
C(26)-N(2)-C(23)	107.5(9)
C(26)-N(2)-P(2)	124.9(7)
C(23)-N(2)-P(2)	127.1(8)
C(27)-N(3)-C(30)	108.1(8)
C(27)-N(3)-P(2)	122.9(6)
C(30)-N(3)-P(2)	129.0(7)
C(6)-C(1)-C(2)	117.7(8)
C(6)-C(1)-P(1)	121.9(7)
C(2)-C(1)-P(1)	120.2(7)
C(3)-C(2)-C(1)	117.7(9)

---

C(3)-C(2)-C(7)	116.2(9)
C(1)-C(2)-C(7)	126.0(8)
C(4)-C(3)-C(2)	124.6(9)
C(5)-C(4)-C(3)	116.1(9)
C(5)-C(4)-C(11)	122.3(9)
C(3)-C(4)-C(11)	121.5(9)
C(4)-C(5)-C(6)	125.0(9)
C(5)-C(6)-C(1)	117.5(8)
C(5)-C(6)-C(15)	117.4(8)
C(1)-C(6)-C(15)	125.0(8)
C(10)-C(7)-C(8)	104.4(9)
C(10)-C(7)-C(2)	112.0(7)
C(8)-C(7)-C(2)	112.5(8)
C(10)-C(7)-C(9)	102.4(8)
C(8)-C(7)-C(9)	113.3(9)
C(2)-C(7)-C(9)	111.6(9)
C(14)-C(11)-C(13)	108.4(8)
C(14)-C(11)-C(12)	108.4(8)
C(13)-C(11)-C(12)	107.9(8)
C(14)-C(11)-C(4)	108.3(8)
C(13)-C(11)-C(4)	112.1(8)
C(12)-C(11)-C(4)	111.7(8)
C(16)-C(15)-C(6)	112.4(8)
C(16)-C(15)-C(18)	106.6(10)
C(6)-C(15)-C(18)	111.7(8)
C(16)-C(15)-C(17)	104.7(8)
C(6)-C(15)-C(17)	112.1(8)
C(18)-C(15)-C(17)	109.0(9)
C(20)-C(19)-N(1)	109.9(9)
C(19)-C(20)-C(21)	106.6(9)
C(22)-C(21)-C(20)	108.2(9)
C(21)-C(22)-N(1)	109.3(9)
C(24)-C(23)-N(2)	108.8(10)
C(23)-C(24)-C(25)	107.5(10)
C(24)-C(25)-C(26)	109.8(10)
N(2)-C(26)-C(25)	106.3(10)
C(28)-C(27)-N(3)	107.9(10)
C(27)-C(28)-C(29)	108.0(10)
C(30)-C(29)-C(28)	108.0(10)
C(29)-C(30)-N(3)	108.0(10)
C(36)-C(31)-C(32)	115.6(8)
C(36)-C(31)-C(37)	120.8(8)
C(32)-C(31)-C(37)	123.5(8)
C(36)-C(31)-Ru(1)	72.6(5)
C(32)-C(31)-Ru(1)	70.8(5)
C(37)-C(31)-Ru(1)	130.1(6)
C(33)-C(32)-C(31)	124.8(9)
C(33)-C(32)-Ru(1)	76.1(5)
C(31)-C(32)-Ru(1)	72.3(5)
C(32)-C(33)-C(34)	115.3(8)
C(32)-C(33)-C(40)	123.0(9)

C(34)-C(33)-C(40)	121.6(9)
C(32)-C(33)-Ru(1)	68.8(5)
C(34)-C(33)-Ru(1)	67.6(5)
C(40)-C(33)-Ru(1)	135.0(6)
C(33)-C(34)-C(35)	123.9(9)
C(33)-C(34)-Ru(1)	76.3(5)
C(35)-C(34)-Ru(1)	74.0(5)
C(36)-C(35)-C(34)	115.4(8)
C(36)-C(35)-C(43)	118.8(9)
C(34)-C(35)-C(43)	125.7(9)
C(36)-C(35)-Ru(1)	71.6(5)
C(34)-C(35)-Ru(1)	69.4(5)
C(43)-C(35)-Ru(1)	131.5(7)
C(31)-C(36)-C(35)	124.3(8)
C(31)-C(36)-Ru(1)	71.8(5)
C(35)-C(36)-Ru(1)	72.3(5)
C(31)-C(37)-C(38)	113.9(8)
C(31)-C(37)-C(39)	110.2(8)
C(38)-C(37)-C(39)	112.2(10)
C(33)-C(40)-C(42)	113.0(8)
C(33)-C(40)-C(41)	113.0(9)
C(42)-C(40)-C(41)	107.8(9)
C(45)-C(43)-C(35)	115.5(9)
C(45)-C(43)-C(44)	112.9(9)
C(35)-C(43)-C(44)	112.1(9)

Données cristallographiques du complexe Ru( $\eta^6$ -*p*-cymène)(PCy<sub>3</sub>)(PO(OH)Mes\*) (**68**)

Formule	C <sub>60</sub> H <sub>93</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1096.16
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.01 x 0.05 x 0.2
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (Å)	10.3593(12) ; 17.458(2) ; 18.572(2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ (°)	116.706(2) ; 92.153(3) ; 102.481(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2894.4(6)
Groupement formulaire Z	2
Densité (calc) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.258
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.379
F(000)	1168
Température (K)	133(2)
Données / contraintes / paramètres	7418 / 0 / 646
Domaine hkl	-9<=h<=11, -18<=k<=18, -17<=l<=19
Domaine $\theta$ (°)	5.11 à 2.46
Réflexions mesurées	12004
Réflexions indépendantes	7418 (R <sub>int</sub> = 0.0622)
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0580, wR <sub>2</sub> = 0.1036
R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.1158, wR <sub>2</sub> = 0.1216
$\Delta\rho$ final (min/max) (e/Å <sup>3</sup> )	1.086/-0.545

**Tableau 7 :** Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) du complexe **68**

Ru(1)-P(1)	2.184(2)
Ru(1)-C(20)	2.262(5)
Ru(1)-C(21)	2.274(5)
Ru(1)-C(24)	2.315(6)
Ru(1)-C(23)	2.319(5)
Ru(1)-C(19)	2.346(6)
Ru(1)-P(2)	2.3625(15)
Ru(1)-C(22)	2.381(5)
P(1)-O(1)	1.572(4)
P(1)-O(2)	1.596(4)
P(1)-C(1)	1.826(6)
P(2)-C(35)	1.853(6)
P(2)-C(41)	1.856(6)
P(2)-C(29)	1.871(6)
C(1)-C(2)	1.421(8)
C(1)-C(6)	1.430(8)
C(2)-C(3)	1.401(8)
C(2)-C(7)	1.552(8)
C(3)-C(4)	1.375(8)
C(4)-C(5)	1.391(9)
C(4)-C(11)	1.541(8)
C(5)-C(6)	1.382(8)
C(6)-C(15)	1.579(9)
C(7)-C(10)	1.513(9)
C(7)-C(9)	1.518(9)

C(7)-C(8)	1.563(8)
C(11)-C(13)	1.517(9)
C(11)-C(14)	1.526(9)
C(11)-C(12)	1.529(8)
C(15)-C(18)	1.527(9)
C(15)-C(16)	1.543(9)
C(15)-C(17)	1.548(9)
C(19)-C(24)	1.418(8)
C(19)-C(20)	1.424(9)
C(19)-C(25)	1.499(8)
C(20)-C(21)	1.399(8)
C(21)-C(22)	1.419(8)
C(22)-C(23)	1.400(8)
C(22)-C(26)	1.502(8)
C(23)-C(24)	1.414(8)
C(26)-C(27)	1.521(8)
C(26)-C(28)	1.537(8)
C(29)-C(30)	1.535(8)
C(29)-C(34)	1.546(8)
C(30)-C(31)	1.547(9)
C(31)-C(32)	1.531(9)
C(32)-C(33)	1.528(9)
C(33)-C(34)	1.522(9)
C(35)-C(36)	1.525(8)
C(35)-C(40)	1.552(7)
C(36)-C(37)	1.530(9)
C(37)-C(38)	1.528(8)
C(38)-C(39)	1.518(9)
C(39)-C(40)	1.519(9)
C(41)-C(46)	1.520(9)
C(41)-C(42)	1.543(8)
C(42)-C(43)	1.515(8)
C(43)-C(44)	1.520(10)
C(44)-C(45)	1.516(9)
C(45)-C(46)	1.520(8)
C(47)-C(48)	1.366(10)
C(47)-C(52)	1.393(11)
C(47)-C(53)	1.511(12)
C(48)-C(49)	1.363(12)
C(49)-C(50)	1.399(12)
C(50)-C(51)	1.357(11)
C(51)-C(52)	1.374(12)
C(54)-C(55)	1.385(10)
C(54)-C(59)	1.389(10)
C(54)-C(60)	1.498(10)
C(55)-C(56)	1.374(11)
C(56)-C(57)	1.375(11)
C(57)-C(58)	1.347(12)
C(58)-C(59)	1.365(12)
B(1)-F(3)	1.376(9)
B(1)-F(1)	1.377(8)

---

B(1)-F(4)	1.379(8)
B(1)-F(2)	1.409(9)
P(1)-Ru(1)-C(20)	107.02(18)
P(1)-Ru(1)-C(21)	87.62(18)
C(20)-Ru(1)-C(21)	35.9(2)
P(1)-Ru(1)-C(24)	159.84(14)
C(20)-Ru(1)-C(24)	63.5(2)
C(21)-Ru(1)-C(24)	74.6(2)
P(1)-Ru(1)-C(23)	126.96(16)
C(20)-Ru(1)-C(23)	74.9(2)
C(21)-Ru(1)-C(23)	62.9(2)
C(24)-Ru(1)-C(23)	35.53(19)
P(1)-Ru(1)-C(19)	141.97(16)
C(20)-Ru(1)-C(19)	35.9(2)
C(21)-Ru(1)-C(19)	64.5(2)
C(24)-Ru(1)-C(19)	35.4(2)
C(23)-Ru(1)-C(19)	64.1(2)
P(1)-Ru(1)-P(2)	96.87(6)
C(20)-Ru(1)-P(2)	153.78(18)
C(21)-Ru(1)-P(2)	159.85(15)
C(24)-Ru(1)-P(2)	96.80(14)
C(23)-Ru(1)-P(2)	99.46(14)
C(19)-Ru(1)-P(2)	118.35(15)
P(1)-Ru(1)-C(22)	96.83(17)
C(20)-Ru(1)-C(22)	64.1(2)
C(21)-Ru(1)-C(22)	35.41(19)
C(24)-Ru(1)-C(22)	63.1(2)
C(23)-Ru(1)-C(22)	34.6(2)
C(19)-Ru(1)-C(22)	75.7(2)
P(2)-Ru(1)-C(22)	124.45(15)
O(1)-P(1)-O(2)	94.9(2)
O(1)-P(1)-C(1)	107.8(2)
O(2)-P(1)-C(1)	99.1(2)
O(1)-P(1)-Ru(1)	124.63(16)
O(2)-P(1)-Ru(1)	108.25(18)
C(1)-P(1)-Ru(1)	116.6(2)
C(35)-P(2)-C(41)	102.4(3)
C(35)-P(2)-C(29)	108.6(3)
C(41)-P(2)-C(29)	101.7(3)
C(35)-P(2)-Ru(1)	110.24(18)
C(41)-P(2)-Ru(1)	117.72(17)
C(29)-P(2)-Ru(1)	115.08(19)
C(2)-C(1)-C(6)	117.7(5)
C(2)-C(1)-P(1)	119.5(4)
C(6)-C(1)-P(1)	117.3(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.2(5)
C(3)-C(2)-C(7)	115.7(5)
C(1)-C(2)-C(7)	125.6(5)
C(4)-C(3)-C(2)	122.8(6)
C(3)-C(4)-C(5)	116.5(6)

---

C(3)-C(4)-C(11)	124.2(6)
C(5)-C(4)-C(11)	119.2(5)
C(6)-C(5)-C(4)	123.5(5)
C(5)-C(6)-C(1)	117.7(6)
C(5)-C(6)-C(15)	114.8(5)
C(1)-C(6)-C(15)	126.6(5)
C(10)-C(7)-C(9)	109.5(6)
C(10)-C(7)-C(2)	106.5(5)
C(9)-C(7)-C(2)	113.2(6)
C(10)-C(7)-C(8)	106.2(6)
C(9)-C(7)-C(8)	108.7(5)
C(2)-C(7)-C(8)	112.6(5)
C(13)-C(11)-C(14)	110.1(6)
C(13)-C(11)-C(12)	108.4(5)
C(14)-C(11)-C(12)	108.8(6)
C(13)-C(11)-C(4)	110.3(6)
C(14)-C(11)-C(4)	108.4(5)
C(12)-C(11)-C(4)	110.8(5)
C(18)-C(15)-C(16)	105.2(6)
C(18)-C(15)-C(17)	112.9(6)
C(16)-C(15)-C(17)	106.4(6)
C(18)-C(15)-C(6)	112.0(5)
C(16)-C(15)-C(6)	107.2(5)
C(17)-C(15)-C(6)	112.6(6)
C(24)-C(19)-C(20)	115.8(5)
C(24)-C(19)-C(25)	123.9(6)
C(20)-C(19)-C(25)	120.2(5)
C(24)-C(19)-Ru(1)	71.1(4)
C(20)-C(19)-Ru(1)	68.8(3)
C(25)-C(19)-Ru(1)	132.1(4)
C(21)-C(20)-C(19)	121.8(5)
C(21)-C(20)-Ru(1)	72.5(3)
C(19)-C(20)-Ru(1)	75.3(3)
C(20)-C(21)-C(22)	122.0(6)
C(20)-C(21)-Ru(1)	71.6(3)
C(22)-C(21)-Ru(1)	76.4(3)
C(23)-C(22)-C(21)	116.4(5)
C(23)-C(22)-C(26)	124.7(5)
C(21)-C(22)-C(26)	118.9(6)
C(23)-C(22)-Ru(1)	70.3(3)
C(21)-C(22)-Ru(1)	68.1(3)
C(26)-C(22)-Ru(1)	135.0(4)
C(22)-C(23)-C(24)	121.9(5)
C(22)-C(23)-Ru(1)	75.1(3)
C(24)-C(23)-Ru(1)	72.1(3)
C(23)-C(24)-C(19)	121.8(6)
C(23)-C(24)-Ru(1)	72.4(3)
C(19)-C(24)-Ru(1)	73.5(4)
C(22)-C(26)-C(27)	115.2(5)
C(22)-C(26)-C(28)	109.1(5)
C(27)-C(26)-C(28)	110.6(5)

---

C(30)-C(29)-C(34)	108.9(4)
C(30)-C(29)-P(2)	117.0(4)
C(34)-C(29)-P(2)	114.7(4)
C(29)-C(30)-C(31)	110.1(5)
C(32)-C(31)-C(30)	111.0(6)
C(33)-C(32)-C(31)	110.6(5)
C(34)-C(33)-C(32)	110.7(5)
C(33)-C(34)-C(29)	110.8(5)
C(36)-C(35)-C(40)	108.3(4)
C(36)-C(35)-P(2)	115.6(4)
C(40)-C(35)-P(2)	118.0(4)
C(35)-C(36)-C(37)	111.6(5)
C(38)-C(37)-C(36)	110.2(5)
C(39)-C(38)-C(37)	111.2(5)
C(38)-C(39)-C(40)	113.1(5)
C(39)-C(40)-C(35)	109.9(5)
C(46)-C(41)-C(42)	110.4(5)
C(46)-C(41)-P(2)	112.5(4)
C(42)-C(41)-P(2)	114.4(4)
C(43)-C(42)-C(41)	110.5(5)
C(42)-C(43)-C(44)	112.1(5)
C(45)-C(44)-C(43)	111.3(5)
C(44)-C(45)-C(46)	111.2(5)
C(41)-C(46)-C(45)	111.2(5)
C(48)-C(47)-C(52)	118.9(9)
C(48)-C(47)-C(53)	121.2(9)
C(52)-C(47)-C(53)	119.8(8)
C(49)-C(48)-C(47)	120.5(10)
C(48)-C(49)-C(50)	120.8(9)
C(51)-C(50)-C(49)	118.5(9)
C(50)-C(51)-C(52)	121.0(10)
C(51)-C(52)-C(47)	120.2(8)
C(55)-C(54)-C(59)	117.9(8)
C(55)-C(54)-C(60)	119.6(7)
C(59)-C(54)-C(60)	122.4(8)
C(56)-C(55)-C(54)	119.5(7)
C(55)-C(56)-C(57)	121.3(8)
C(58)-C(57)-C(56)	119.3(10)
C(57)-C(58)-C(59)	120.6(9)
C(58)-C(59)-C(54)	121.3(8)
F(3)-B(1)-F(1)	110.3(6)
F(3)-B(1)-F(4)	110.3(6)
F(1)-B(1)-F(4)	109.9(6)
F(3)-B(1)-F(2)	109.1(6)
F(1)-B(1)-F(2)	108.6(6)
F(4)-B(1)-F(2)	108.6(6)



## Complexes de ruthénium à ligand phosphinidène terminal : synthèse et réactivité

Les résultats présentés dans ce mémoire portent sur l'étude des complexes de ruthénium à ligand phosphinidène terminal  $\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})(\text{L})(=\text{PR})$  (arène = benzène, *p*-cymène, tri-*iso*-propylbenzène; L = phosphine, phosphite, isonitrile ; R = benzène, tri-*tert*-butylbenzène, ferrocénylméthyle).

La première partie est une mise au point bibliographique sur la chimie des complexes phosphinidènes stables. Nous avons rappelé le mode de liaison métal-phosphinidène, les différentes voies d'accès à ces composés, leurs caractéristiques spectroscopiques et structurales ainsi que leur réactivité.

La seconde partie est consacrée à la synthèse des complexes phosphinidènes nucléophiles de ruthénium. Deux méthodes de synthèse, la transmétallation et la déhydrohalogénéation, ont été utilisées pour accéder à ces composés. L'influence des effets stériques et électroniques des ligands et du substituant porté par le phosphinidène, sur la nature des complexes et de leurs propriétés spectroscopiques et structurales a également été examinée en détail.

Enfin, dans la dernière partie, la réactivité des complexes de ruthénium a été développée. Ce travail a permis de mettre en évidence le comportement ambivalent de ces composés. En effet, si leur caractère nucléophile se traduit par une réactivité avec les électrophiles (acides de Lewis et de Brønsted, halogénures d'alkyle), les complexes phosphinidènes peuvent réagir avec des espèces riches en électrons comme les alcynes. Une étude mécanistique approfondie a montré le rôle déterminant joué par les effets stériques dans ce comportement des complexes phosphinidènes. Enfin, une réactivité tout à fait originale a été décrite avec les oxydants et principalement l'oxygène. Dans ce cas, elle a permis la synthèse et la caractérisation des premiers métaphosphonates monomères. Ils sont stabilisés par complexation sur un fragment organométallique de ruthénium et présentent un mode de coordination  $\eta^2\text{-PO}$  totalement inédit dans la littérature. Par ailleurs, cette complexation induit un comportement nucléophile inattendu puisque les métaphosphonates libres sont connus pour être des électrophiles puissants.

### Mots clés :

Phosphinidène  
Complexes de ruthénium  
Ligands phosphorés  
Intéractions  $\pi$   
Métaphosphonate  
Phosphorane