



**HAL**  
open science

# Ligands pinceurs mixtes à base d'iminophosphorane pour des systèmes Métal-Ligands coopératifs

Louis Mazaud

► **To cite this version:**

Louis Mazaud. Ligands pinceurs mixtes à base d'iminophosphorane pour des systèmes Métal-Ligands coopératifs. Chimie de coordination. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLX070 . tel-02955506

**HAL Id: tel-02955506**

**<https://theses.hal.science/tel-02955506>**

Submitted on 2 Oct 2020

**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.

# Ligands pinceurs mixtes à base d'iminophosphorane pour des systèmes métal-ligands coopératifs

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'École polytechnique

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,  
instrumentation et biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 05 novembre 2019, par

**Louis Mazaud**

Composition du Jury :

Corine Gosmini Directrice de recherche, École polytechnique	Présidente
Yves Canac Directeur de recherche, Laboratoire de Chimie de Coordination	Rapporteur
Pierre Le Gendre Professeur des universités, Université de Bourgogne	Rapporteur
Sophie Bezenine Maître de conférences, Université Paris-Sud	Examinatrice
Christophe Desmarets Maître de conférences, Sorbonne Université	Examineur
Audrey Auffrant Chargée de recherche, École polytechnique	Directrice de thèse



*À ma maman,  
qui aurait été la plus fière  
de lire ce manuscrit...*



## Remerciements

Ce manuscrit essaye de résumer trois années de travail qui ont probablement été les plus enrichissantes de ma vie. Si seul un nom est présent sur la page de garde, il est certain qu'une thèse est le fruit de nombreux échanges qu'ils soient scientifiques ou autres. Je vais essayer, à travers ces quelques lignes, de remercier de la manière la plus exhaustive possible tous ceux qui ont été à mes côtés le long de cette thèse.

En premier lieu, je souhaite sincèrement remercier ma directrice de thèse : Audrey. Elle m'a donné l'opportunité de réaliser librement ce projet. Elle aura su me guider à l'aide de ses nombreux conseils bienveillants et me communiquer son enthousiasme chaque jour. Elle a également été à l'écoute lorsque j'en ai eu besoin. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenu.

Je remercie ensuite les membres de mon jury de thèse : le Dr Yves Canac et le Pr Pierre Le Gendre pour la relecture attentive de mon manuscrit et leurs nombreux conseils, le Dr Sophie Bezenine et le Dr Christophe Desmarests d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Enfin, je remercie bien évidemment Corinne qui a joué le double rôle de présidente de mon jury mais surtout de directrice du laboratoire pendant la durée de ma thèse. A mon grand regret, je n'ai pas eu plus de complexes de cobalt à lui présenter.

Je tiens à remercier les membres passés et actuels de la *team iminophosphorane/phosphasalen*. Irene, ta bonne humeur m'a accompagné durant la première moitié de ma thèse. Tu as été une co-thésarde formidable que ce soit pour tes conseils en science ou alors tous les bons moments que nous avons passés ensemble et n'oublie jamais que : « *la chimie est un concept très conceptuel* » ! Merci à Isabel et Emmanuel qui ont eu la lourde tâche durant leur postdoc de contenir mon sens de l'organisation assez particulier... Merci aux stagiaires et étudiants qui sont passés par ce bureau : Maria, Thaï et Kieu notamment. Enfin, je souhaite bon courage au « petit » nouveau : Thibault qui, j'en suis sûr, en dépit de son insolence saura prendre le relais que ce soit pour la science ou le reste.

Ce travail doit être replacé dans le contexte du Laboratoire de Chimie Moléculaire tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Merci à Bibi pour les innombrables discussions que nous avons eues sur tous les sujets possibles et imaginables. Tu seras seulement responsable de la dégradation prématurée de mon système cardiaque à cause des hectolitres de café que

nous avons bus ensemble. Persévère ! Je suis persuadé qu'à force de tourner, la *Fan Chemistry* finira par décoller ! Merci à Duncan d'avoir partagé avec moi sa connaissance encyclopédique de la chimie du phosphore ainsi que pour les nombreuses discussions autour du football (*you'll never walk alone*). Merci à Marie pour sa grande patience avec certains de mes cristaux, je te souhaite le meilleur à Rennes.

Merci à Greg pour les discussions scientifiques et les moments passés en dehors du laboratoire. Un immense merci à l'effectif pléthorique du *Crazy Lanthanide Lab (sic)* : à Arnaud pour son optimisme permanent (j'attends toujours tes fonds pour la start-up !); au capitaine Mathieu pour ses nombreux conseils toujours distillés avec la délicatesse si distinctive des militaires et surtout merci pour les innombrables moments passés en dehors du labo ; à Ding qui persiste à faire croire qu'il ne parle pas un mot de français, je suis persuadé que tu vas rédiger une belle thèse avec l'*Autowash reaction*® ; je souhaite bon courage à Maxime et Valériu pour la suite de leurs thèses, merci à Maxime qui a réalisé certaines des structures RX de ce manuscrit ; merci aux trois postdocs qui sont passés par ce labo : Violaine, merci pour ta gentillesse, Jules, d'avoir mis de l'ambiance dans ce labo qui en manquait un peu et pour tous les moments que nous avons passés ensemble (impossible d'en dire plus ici) et Thomas qui vient d'arriver, je te rappelle que Mbraun cherche des gens compétents pour les BAGs. Merci à Louis qui n'est jamais loin quand on parle de cristallographie.

Un grand merci à Anne-Flo pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Toujours prête à aider pour des problèmes administratifs ou autres, tu auras toujours été patiente pour répondre à toutes mes questions. Je remercie également Thérèse qui, je l'espère, passe une retraite heureuse. Merci à Elodie pour son aide précieuse dans la réalisation de plusieurs synthèses organiques.

Merci à la team cobalt dont le bureau se situe en face de mon laboratoire et rien que pour ça bravo d'avoir survécu à certaines de mes playlists. Un grand merci à Céline qui, avec Jules notamment, aura rendu supportable ma 3<sup>e</sup> année, merci pour ta bonne humeur (sauf quand tu es malade j'ai bien compris) et bon courage pour la *cobalt catalyzed C-CN bond activation*, tu y es presque ! Je remercie Yann pour toutes les discussions que nous avons eues, Karl pense à toi depuis l'endroit où il est. Bon courage à Pauline et Mengyu pour vos thèses.

Je tiens également à remercier les gens « du haut » : Sophie, en premier lieu, pour toute la spectro de masse et d'avoir tenu bon même avec mes pires échantillons, merci à Christophe et Cindy qui ont toujours été disponibles lorsqu'il fallait me donner un coup de main. Merci à Cédric pour ses conseils en électrochimie et à Vincent pour les calculs DFT. Merci à Zsuzsanna qui aura plus voyagé en une thèse que moi en une vie (business PhD !), Stéphane, Adrien, Edith, Jodie, Gilles A., Gilles F., Gilles O., Ségolène et tous les stagiaires.

Je tiens maintenant à remercier tous mes amis qui ne comprennent rien à la chimie mais que j'aime quand même. Merci à Riton, Beubeu, Quentin, Clo, Yoann, Alice, Matt, Cyr, Polo, Olivier, Doms, Mac, Paul, Pauline, Laure, Clem, Gwlad, etc. Merci à tous les copains de l'ACBB Handball qui sont trop nombreux (et trop nuls) pour être cités individuellement. Toujours un honneur d'être votre capitaine.

Merci à toute ma famille pour leur soutien indéfectible. Merci à mon père qui a toujours tout fait pour que je puisse faire ce dont j'ai envie. Merci à Florent qui est un frère formidable. Enfin un immense merci à Charlotte qui aura vécu tout mon parcours universitaire à mes côtés avec une grande patience. Tu as été merveilleuse pendant ces années. Comment ne pas finir ces lignes en remerciant ma mère qui a cru en moi invariablement dans les réussites et comme dans les échecs. Je vous aime.





## Liste des abréviations

<b>Ac</b>	Acétyle
<b>Alk</b>	Alkyle
<b>Ar</b>	Aryle
<b>ATR</b>	Réflectance totale atténuée
<b>Bn</b>	Benzyle
<b>CCDC</b>	Cambridge Crystallographic Data Centre
<b>COD</b>	1,5-Cyclooctadiène
<b>COE</b>	Cyclooctène
<b>Cy</b>	Cyclohexyle
<b>DABCO</b>	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
<b>DCM</b>	Dichlorométhane
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>DME</b>	Diméthoxyéthane
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>EP</b>	Ether de pétrole
<b>Et</b>	Ethyle
<b>EtOAc</b>	Acétate d'éthyle
<b>eq.</b>	Equivalent
<b>FT-IR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>GC</b>	Chromatographie en phase gazeuse
<b>GP</b>	Groupe protecteur
<b>HMDS</b>	Héxaméthylidisilazane
<b><i>i</i>Pr</b>	<i>iso</i> -Propyle
<b>KHMDS</b>	Bis(triméthylsilyl)amidure de potassium
<b>LDA</b>	Diisopropylamidure de lithium
<b>Me</b>	Méthyle
<b>Mes</b>	Mésityle
<b>MS</b>	Spectrométrie de masse
<b>NHC</b>	Carbène <i>N</i> -hétérocyclique
<b>NMP</b>	<i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidone
<b>ORTEP</b>	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<b>Ph</b>	Phényle

<b>ppm</b>	Partie par million
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b><i>t</i>Bu</b>	<i>tertio</i> -Butyle
<b>t.a.</b>	Température ambiante
<b>Tf</b>	Trifluorométhylsulfonate
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>TMS</b>	Triméthylsilyle
<b>TMEDA</b>	Tétraméthyléthylènediamine
<b>Tol</b>	Toluène
<b>TON</b>	Turnover number





# Sommaire

Chapitre I Introduction bibliographique aux ligands pinceurs et à la fonction iminophosphorane .....	19
I Les ligands pinceurs .....	20
I.1) Stabilité .....	21
I.2) Diversité de squelettes et d'atomes coordinants .....	22
a. Ligands neutres à cœur pyridine .....	23
b. Ligands à motif central pyrrole ou amine secondaire .....	26
I.3) Non-innocence et coopération métal-ligand .....	28
I.4) Conclusion sur les ligands pinceurs .....	35
II La fonction iminophosphorane .....	37
II.1) Autres composés à liaisons PN .....	37
a. Les iminophosphéniums .....	37
b. Les iminophosphanes .....	38
c. Les aminophosphines .....	39
d. Terminologie .....	41
II.2) Nature de la liaison iminophosphorane .....	41
II.3) Basicité et chimie de coordination .....	44
a. Basicité .....	44
b. Chimie de coordination .....	45
II.4) Synthèse .....	46
a. La réaction de Staudinger .....	46
b. La réaction de Kirsanov .....	48
II.5) Réactivité .....	50
a. Hydrolyse .....	50

b.	Aza-Wittig.....	51
III	Ligands pinceurs iminophosphorane et objectifs de ce travail .....	53
III.1)	Ligands pinceurs iminophosphorane .....	53
III.2)	Objectifs de ce travail .....	54
Chapitre II Coordination et réactivité d'un ligand mixte phosphine-iminophosphorane aux métaux du groupe 8 .....		
I	Synthèse des ligands.....	58
I.1)	Synthèse de l'intermédiaire clé 2-(azidométhyl)-6-(chlorométhyl)pyridine.....	58
I.2)	Introduction de l'imino-phosphorane .....	60
I.3)	Synthèse de dérivés cyclohexyles.....	62
II	Coordination au ruthénium et réactivité.....	64
II.1)	Travaux préliminaires avec un précurseur dichlorure .....	64
II.2)	Coordination de $L^{1,Ph}$ avec un précurseur hydrure .....	65
a.	Orthoméallation.....	65
b.	Réactivité du complexe cyclométablé.....	68
II.3)	Coordination de $L^{1,Cy}$ avec un précurseur hydrure.....	69
a.	Coordination.....	69
b.	Réactivité avec une base forte .....	72
II.4)	Catalyse .....	73
a.	Couplage déshydrogénant d'alcools primaires .....	73
b.	Couplage déshydrogénant d'alcools et d'amines primaires .....	74
III	Coordination au fer et réactivité.....	77
III.1)	Coordination avec un précurseur fer dichlorure .....	77
III.2)	Réactivité de $[L^{1,Ph}FeCl_2]$ .....	80
a.	Substitution d'un ligand chlorure .....	80
b.	Avec une base forte et un substrat.....	80
c.	Cationisation.....	81

d.	Réduction .....	85
e.	Modification de la géométrie du centre métallique.....	86
IV	Conclusion et perspectives .....	90
Chapitre III Développement de complexes de cuivre incorporant des ligands pinceurs iminophosphorane et études de réactivité .....		
93		
I	Synthèse du ligand .....	94
I.1)	Rétrosynthèse.....	97
I.2)	Voie A.....	99
a.	Synthèse du fragment iminophosphorane .....	99
b.	Synthèse du fragment phosphine.....	100
I.3)	Voie B.....	101
a.	Synthèse de la phosphine .....	101
b.	Réaction de Kirsanov .....	102
c.	Lithiation sélective et substitution.....	103
II	Chimie de coordination et catalyse .....	106
II.1)	Etude préliminaire avec le palladium.....	106
II.2)	Coordination au cuivre(I) .....	108
II.3)	Comparaison avec $L^{1,Ph}$ .....	111
a.	Complexation avec CuBr .....	111
b.	Complexation avec CuCl .....	114
c.	Synthèse d'un complexe cationique de cuivre(I) .....	116
II.4)	Catalyse .....	119
III	Conclusions et perspectives .....	122
Chapitre IV Nouveau ligand iminophosphorane triazoté à motif amidoquinoline : synthèse et coordination.....		
125		
I	Synthèse des ligands.....	126
I.1)	Rétrosynthèse.....	126
I.2)	Synthèse de l'azoture .....	128



I.3) Introduction de l'iminophosphorane .....	128
a. Dérivé triphénylphosphine .....	128
b. Dérivé tricyclohexylphosphine .....	131
II Etude de la coordination et réactivité des ligands .....	135
II.1) Coordination préliminaire au palladium .....	135
II.2) Etude avec le Ni <sup>II</sup> .....	136
II.3) Coordination au Ni <sup>0</sup> .....	138
a. Synthèse et caractérisation d'un complexe inattendu.....	138
b. Etude de la formation du complexe.....	145
c. Réactivité avec L <sup>3,Cy</sup> .....	147
III Réactivité de [L <sup>*</sup> NiPh] avec le monoxyde de carbone.....	150
IV Conclusions et perspectives .....	155
Chapitre V Partie Expérimentale.....	159
I General considerations .....	160
II Second Chapter .....	163
III Third chapter .....	171
IV Fourth Chapter.....	178



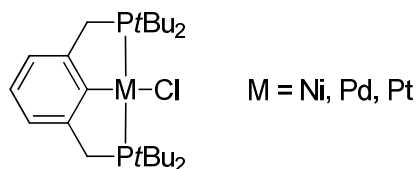


# **Chapitre I**

## **Introduction bibliographique aux ligands pinceurs et à la fonction iminophosphorane**

## I Les ligands pinceurs

Les complexes de métaux de transition sont des outils essentiels pour les chimistes de synthèse.<sup>1</sup> Les réactions impliquant un complexe métallique doivent, par conséquent, être rapides, efficaces, sélectives et catalytiques. De surcroît, le coût et la faible abondance de la plupart des métaux de transition exacerbent l'importance de ces critères. Dès lors il est primordial de développer une grande variété de ligands qui modulent de façon définie les effets des complexes résultants. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont d'abord porté sur des ligands monodentés ou bidentés. A la fin des années 70, un nouveau type de ligands possédant trois sites de coordination et adoptant une géométrie méridionale (*mer*) a été décrit par C. J. Moulton et B. L. Shaw (Schéma 1).<sup>2</sup> Le terme de ligand « pinceur » a été utilisé pour la première fois en 1989 par Van Koten. Il se référait initialement à un ligand tridenté avec un carbone anionique central et deux groupements coordinants latéraux qui impose une géométrie *mer* autour du centre métallique.<sup>3</sup> Le terme pinceur a été très largement répandu depuis et maintenant il se réfère plus généralement à tout ligand tridenté qui occupe trois sites de coordination adjacents dans un complexe métallique principalement en géométrie *mer*. Sa coordination implique la formation de deux métallacycles adjacents.<sup>4</sup>



Shaw, 1976

*Schéma 1- Premiers complexes décrits comportant un ligand pinceur.*

Les complexes de ligands pinceurs ont connu une popularité grandissante du fait de multiples propriétés et modifications possibles qui sont développées ci-après.

<sup>1</sup> Nobel Media AB 2019. The Nobel Prize in Chemistry 2010. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/> (Juillet 2019); Fürstner, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8587-8598; Fensterbank, L.; Gao, S.; Zakarian, A., *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 529-530; Burns, N. Z.; Baran, P. S.; Hoffmann, R. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2854-2867; Zhou, F.; Li, C.-J., *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 34-46.

<sup>2</sup> Moulton, C. J.; Shaw, B. L., *Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.

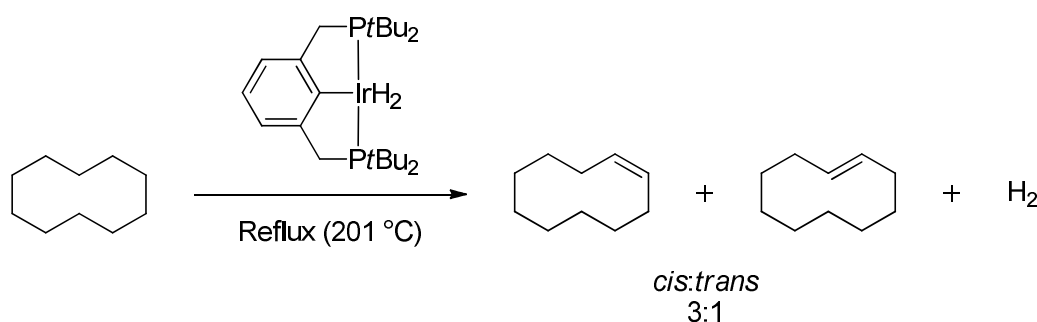
<sup>3</sup> Koten, G. V., *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.

<sup>4</sup> Lawrence, M. A. W.; Green, K.-A.; Nelson, P. N.; Lorraine, S. C., *Polyhedron* **2018**, *143*, 11-27.

### I.1) Stabilité

La stabilité des espèces formées avec des ligands pinceurs est un atout majeur pour l'application de ces complexes. En effet, la coordination tridentée des ligands pinceurs permet une liaison forte au centre métallique ce qui confère une grande stabilité aux complexes formés. Par exemple le complexe de nickel(II) du Schéma 1 peut être sublimé à l'air à 240 °C sans décomposition.<sup>2</sup>

Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour le développement de catalyseurs nécessitant des conditions de réactions rudes et notamment les réactions très fortement endothermiques comme la production d'alcènes à partir d'alcanes.<sup>5</sup> Par exemple, en 1997, C. M. Jensen et A. S. Goldman ont décrit le premier exemple de catalyseur homogène capable de réaliser relativement efficacement la déshydrogénation d'alcanes sans accepteur d'hydrogène. La réaction s'effectue au reflux du cyclodécane à environ 200 °C pour conduire aux deux isomères *cis* et *trans* du cyclodécène (nombre de rotations de 170 en 4h).<sup>6</sup>



Goldman, 1997

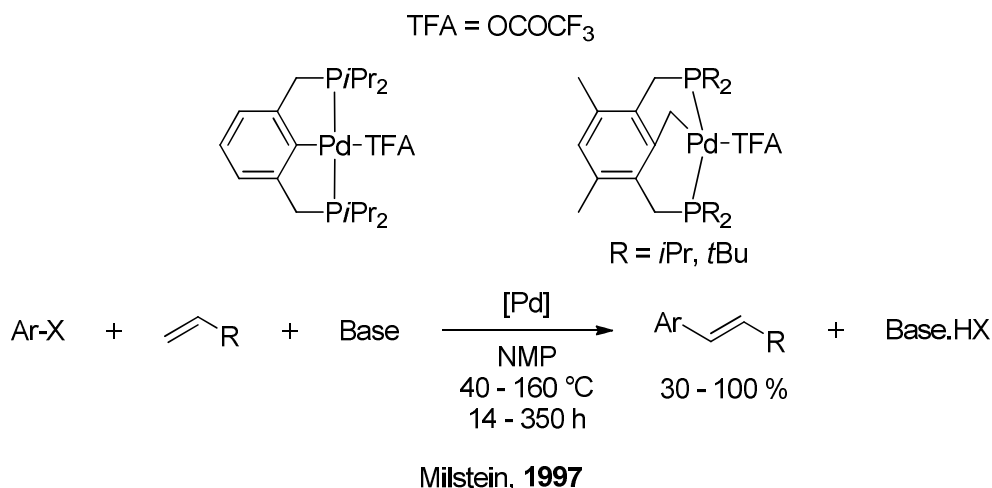
*Schéma 2- Déshydrogénation d'alcane catalysée par un complexe pinceur.*

Un autre exemple décrit par D. Milstein en 1997 souligne la remarquable stabilité des complexes de ligands pinceurs. Lors de la catalyse de la réaction de Heck par des complexes de palladium(II), ceux-ci peuvent être utilisés à l'air jusqu'à une température 160 °C pendant plus de 300 heures (Schéma 3). L'ajout de substrats supplémentaires après la réaction permet même de pouvoir poursuivre la réaction sans impact notable sur la réactivité du catalyseur.<sup>7</sup>

<sup>5</sup> Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779.

<sup>6</sup> Xu, W.-w.; P. Rosini, G.; Krogh-Jespersen, K.; S. Goldman, A.; Gupta, M.; M. Jensen, C.; C. Kaska, W., *Chem. Commun.* **1997**, 2273-2274.

<sup>7</sup> Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687-11688.



*Schéma 3- Application de complexes de ligands pinceurs à la réaction de Heck.*

### I.2) Diversité de squelettes et d'atomes coordinants

La très grande diversité des modifications envisageables sur la structure des ligands pinceurs permet d'envisager un grand nombre de combinaisons. Dans la suite de ce manuscrit les ligands pinceurs pourront être nommés par la nature des atomes coordinants : par exemple PCP pour les ligands décrits ci-dessus. La synthèse et la coordination des ligands pinceurs a fait l'objet de nombreuses revues en fonction de la nature du ligand (NHC,<sup>8</sup> aminophosphine,<sup>9</sup> amido,<sup>10</sup> mixte porphyrine-pinceur<sup>11</sup>), la nature du métal des complexes formés (Ru,<sup>12</sup> Ir,<sup>13</sup> Pd,<sup>14</sup> Ni,<sup>15</sup> Pt,<sup>15</sup> Fe,<sup>16</sup> Mn,<sup>17</sup> Co<sup>18</sup>) ou la charge totale du ligand comme dans le cas de la revue d'A. S. Veige sur les ligands trianioniques.<sup>19</sup> Ainsi cette sous-partie s'attachera seulement à décrire certains exemples marquants de complexes de ligands pinceurs neutres ou monoanioniques dont l'atome central coordinant est un azote comme les ligands étudiés au cours de ce travail de thèse sont de ce type.

<sup>8</sup> Pugh, D.; Danopoulos, A. A., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610-641; Andrew, R. E.; González-Sebastián, L.; Chaplin, A. B., *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1299-1305.

<sup>9</sup> Li, H.; Zheng, B.; Huang, K.-W., *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 116-138.

<sup>10</sup> Schneider, S.; Meiners, J.; Askevold, B., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 412-429.

<sup>11</sup> Ananthnag, G. S.; Shetti, V. S., *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14062-14082.

<sup>12</sup> Younus, H. A.; Ahmad, N.; Su, W.; Verpoort, F., *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 112-152.

<sup>13</sup> M. Jensen, C., *Chem. Commun.* **1999**, 2443-2449.

<sup>14</sup> Selander, N.; K, J. S., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048-76.

<sup>15</sup> Albrecht, M.; van Koten, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.

<sup>16</sup> Bauer, G.; Hu, X., *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 741-765.

<sup>17</sup> Garbe, M.; Junge, K.; Beller, M., *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4344-4362.

<sup>18</sup> Mukherjee, A.; Milstein, D., *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435-11469.

<sup>19</sup> O'Reilly, M. E.; Veige, A. S., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325-6369.

## a. Ligands neutres à cœur pyridine

Les ligands possédant un motif coordinant central de type pyridine représentent la majorité des ligands neutres à cœur azoté. Comme pour leur analogue PCP, il est possible de modifier les substituants de l'atome de phosphore. Une autre modification possible est la modification de l'espaceur entre la pyridine et le phosphore. Une série de complexes de fer(II) compilée par X. Hu présentée ci-dessous montre la variété des fonctions disponibles.<sup>16</sup> Il est par exemple possible d'introduire une fonction aminophosphine (Schéma 4, Centre) ou phosphinite (Schéma 4, Gauche). Une méthode de choix pour évaluer l'influence de ces modifications sur la densité électronique du centre métallique est la vibration du carbonyle en infrarouge. Le nombre d'onde diminue de la fonction phosphinite à la fonction phosphine suggérant que le caractère donneur du ligand est le plus fort dans le cas du PNP comportant des groupements phosphine.

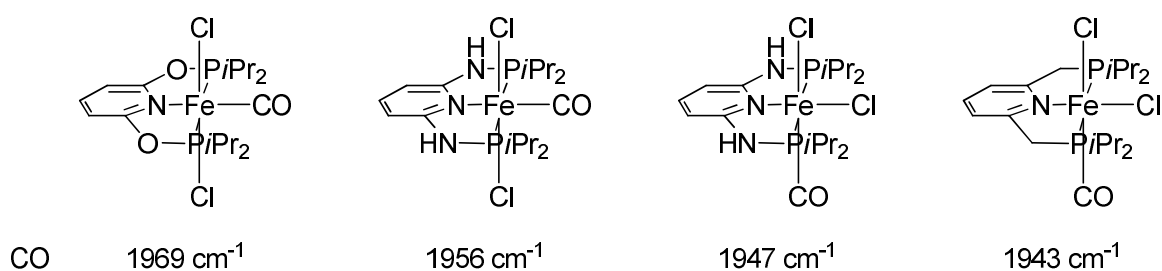


Schéma 4- Série de complexes PNP de fer(II).

Une nouvelle classe de ligands pinceurs à groupements latéraux NHC (carbènes N-hétérocycliques), qui sont généralement de bons donneurs  $\sigma$ , ont été développés à partir des années 2000. La versatilité de ces ligands CNC est illustrée par le Schéma 5. A gauche est représenté un complexe de fer(II) avec deux ligands pinceurs pyridine-NHC décrit récemment qui possède de remarquables propriétés de photosensibilisation.<sup>20</sup> Ce type de ligands a également été utilisé avec succès en catalyse. Par exemple un complexe de ruthénium(II) développé par E. Peris a été utilisé pour le clivage oxydant d'oléfines en aldéhyde (Schéma 5, Droite).<sup>21</sup>

<sup>20</sup> Harlang, T. C. B.; Liu, Y.; Gordivska, O.; Fredin, L. A.; Ponceca Jr, C. S.; Huang, P.; Chábera, P.; Kjaer, K. S.; Mateos, H.; Uhlig, J.; Lomoth, R.; Wallenberg, R.; Styring, S.; Persson, P.; Sundström, V.; Wärnmark, K., *Nat. Chem.* **2015**, 7, 883.

<sup>21</sup> Poyatos, M.; Mata, J. A.; Falomir, E.; Crabtree, R. H.; Peris, E., *Organometallics* **2003**, 22, 1110-1114.



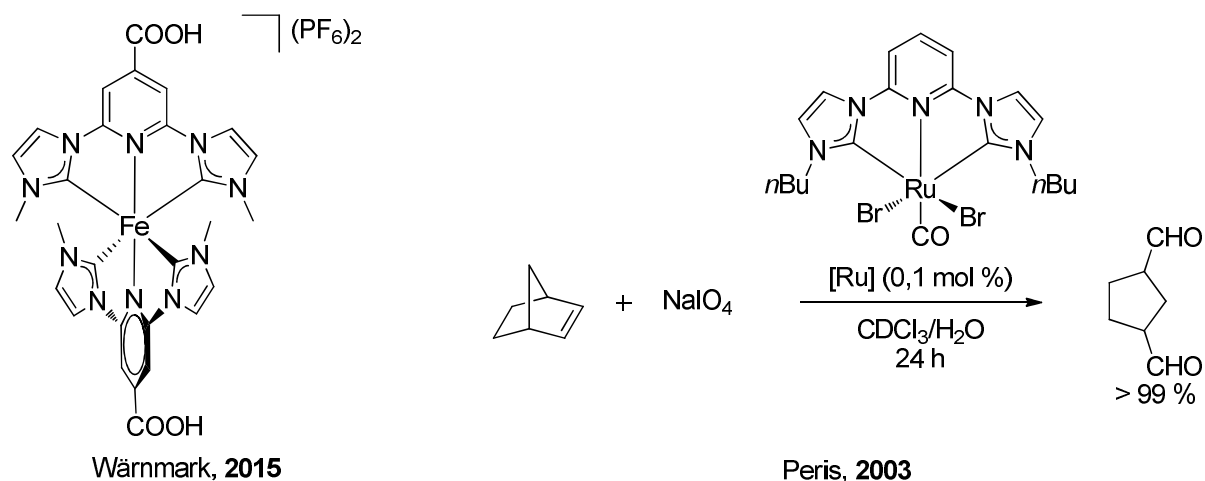


Schéma 5- Complexes de ligands pinceurs CNC.

Bien que la définition de ligand pinceur puisse également correspondre aux terpyridines dont l'utilisation est antérieure, nous nous focaliserons sur d'autres ligands de type NNN dont l'hétérogénéité des groupements coordinants se rapproche de notre objet d'étude. Une autre classe de ligands pinceurs NNN utilisée est celle des bis(imino)pyridines qui sera détaillée ultérieurement. Des exemples particuliers de cette classe sont les pyridines-bis(oxazolines) ou PyBOX. Ces ligands ont été développés par H. Nishiyama et ont permis de réaliser l'hydrosilylation énantiosélective de cétones en alcools avec de bons excès énantiomériques pouvant aller jusqu'à 95 % (Schéma 6). Leur utilisation pour la catalyse asymétrique a d'ailleurs fait l'objet d'une revue en 2003.<sup>22</sup>

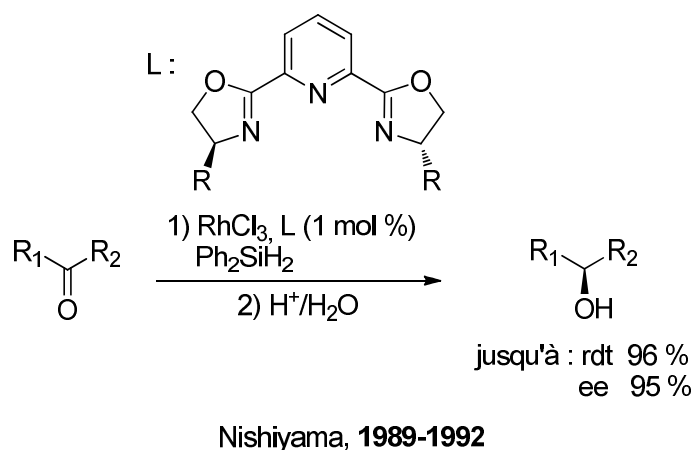


Schéma 6- Ligands PyBOX pour l'hydrosilylation énantiosélective.

Par ailleurs les analogues réduits des bis(imino)pyridines associant amine et pyridine ont, quant à eux, été moins développés. En 1999, le groupe de G. Van Koten a synthétisé à l'aide de ces ligands un complexe dimérique de ruthénium(II) ponté par une molécule de

<sup>22</sup> Desimoni, G.; Faita, G.; Quadrelli, P., *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119-3154.

diazote. La présence d'un ligand labile comme le diazote permet éventuellement de libérer un fragment ruthénium(II) insaturé. Lors de la réaction de ce dimère avec la triméthylphosphine le ligand est libéré et le complexe  $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$  est formé. En revanche, en présence de diphénylphosphinométhane (dppm), une fonction amine est exclue de la sphère de coordination pour permettre la coordination du dppm (Schéma 7).<sup>23</sup> Cette possibilité de libérer un des groupements latéraux tout en le gardant à proximité du métal est particulièrement utile en catalyse, ce phénomène est appelé hémilabilité.

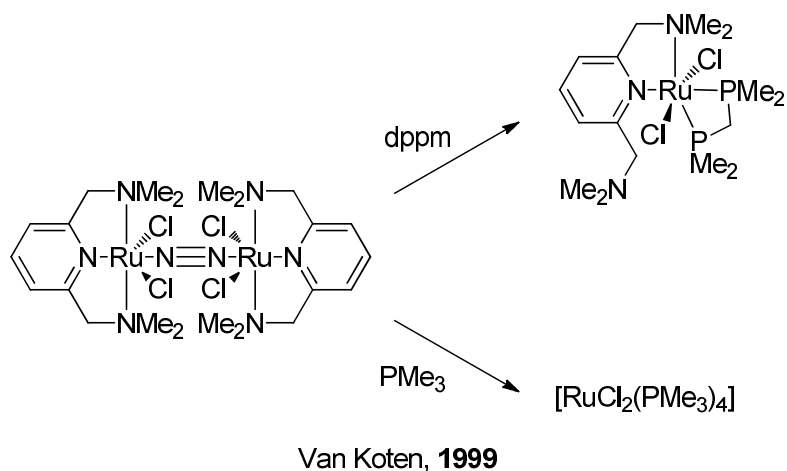


Schéma 7- Réactivité d'un complexe de ruthénium(II) dimérique.

La conception de complexes avec des propriétés ajustées précisément a également conduit au développement de ligands dissymétriques également appelés non-palindromiques.<sup>24</sup> Bien que la synthèse de ces derniers soit plus difficile, ils permettent néanmoins de combiner les propriétés des fonctions vues précédemment. La première synthèse d'un ligand pinceur dissymétrique a été réalisée en 1973 par L. Sacconi.<sup>25</sup> Néanmoins, ce sont les travaux datant de 2005 du groupe de D. Milstein sur le ligand PNN à cœur pyridine qui ont popularisé ces ligands.<sup>26</sup> Parmi les nombreux exemples qui existent à ce jour, il est possible de citer la

<sup>23</sup> del Río, I.; Gossage, R. A.; Hannu, M. S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G., *Organometallics* **1999**, *18*, 1097-1105; del Río, I.; Gossage, R. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G., *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 69-79.

<sup>24</sup> Peris, E.; Crabtree, R. H., *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968.

<sup>25</sup> Orlandini, A. B.; Calabresi, C.; Ghilardi, C. A.; Orioli, P. L.; Sacconi, L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1383-1388.

<sup>26</sup> Zhang, J.; Leitius, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841.

variation de ce ligand avec un motif bipyridine<sup>27</sup> ou alors un ligand combinant les fragments oxazoline et aminophosphine développé par K.-W. Huang (Schéma 8).<sup>28</sup>

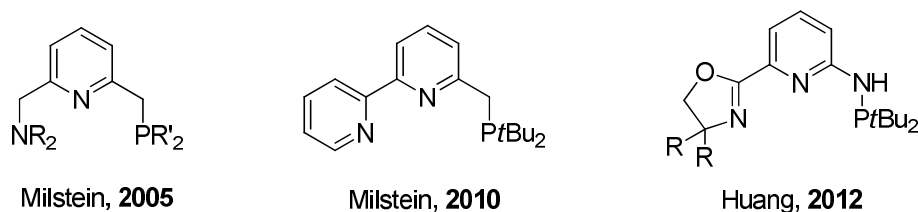


Schéma 8- Pinceurs dissymétriques.

b. Ligands à motif central pyrrole ou amine secondaire

Le motif central peut aussi être modifié, par exemple en remplaçant la pyridine centrale par un pyrrole. Récemment les travaux publiés par Z. J. Tonzetich ont permis de mettre en lumière la possibilité d'obtenir une variété de géométrie et d'états d'oxydation non usuels. Le complexe de fer(II) de géométrie pyramidale à base carrée (Schéma 9, Gauche) réagit avec le monoxyde de carbone pour obtenir le complexe octaédrique correspondant. Ce complexe peut être réduit une première fois pour obtenir un complexe pyramidal à base carrée de fer(I) puis une seconde fois avec un excès de potassium-graphite. Cette seconde réaction conduit à la formation d'un complexe anionique monomérique de fer(0).<sup>29</sup> Des ligands très similaires ont par ailleurs été récemment décrits comme étant actifs pour la catalyse de la réduction du diazote en ammoniac et en hydrazine avec un complexe de fer(I).<sup>30</sup>

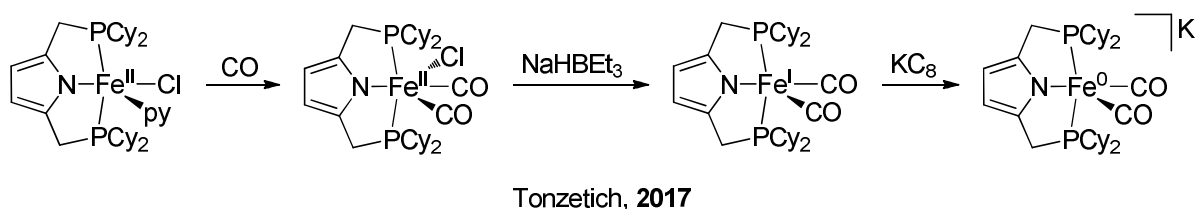


Schéma 9- Complexes de fer avec un ligand bis(phosphino)pyrrole.

Les premiers travaux sur les ligands tridentés avec un motif central amine secondaire ont été publiés en 1966.<sup>31</sup> L'étude de leur chimie de coordination a repris dans les années 2000 notamment grâce aux travaux de S. Schneider. Par exemple, en 2009 il a décrit la

<sup>27</sup> Balaraman, E.; Gnanaprakasam, B.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16756-16758.

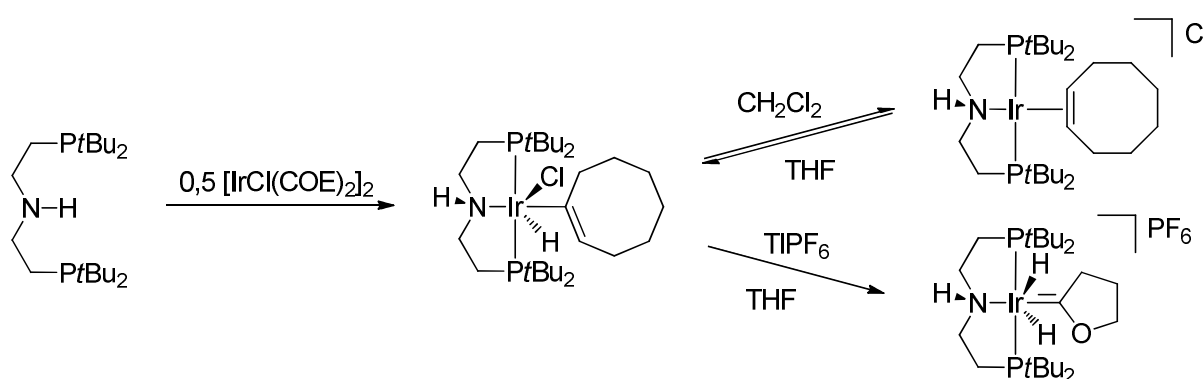
<sup>28</sup> Chen, T.; He, L.-P.; Gong, D.; Yang, L.; Miao, X.; Eppinger, J.; Huang, K.-W., *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4409-4412.

<sup>29</sup> Thompson, C. V.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J., *Organometallics* **2017**, *36*, 1795-1802.

<sup>30</sup> Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Matsuo, Y.; Tanaka, H.; Ishii, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y., *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12181.

<sup>31</sup> Dobson, G. R.; Taylor, R. C.; Walsh, T. D., *Chem. Commun.* **1966**, 281a-281a.

réaction du ligand PNP (Schéma 10, Gauche) avec un précurseur d'iridium(I). Cette réaction conduit à la formation d'un complexe d'iridium(III) *via* une activation C-H d'une liaison vinylique du cyclooctène.<sup>32</sup> Par la suite il a démontré que cette addition oxydante était réversible en fonction du solvant. Si le complexe est dissout dans le dichlorométhane, le complexe cationique d'iridium(I) est obtenu (Schéma 10 – Haut, droite). Si ce complexe cationique est placé dans le tétrahydrofurane, l'addition oxydante a lieu à nouveau. La cationisation de ce complexe avec un sel de thallium dans le tétrahydrofurane permet d'obtenir un complexe dihydrure d'iridium(III) portant un ligand carbène de Fischer issu de l'activation du solvant. Par ailleurs, S. Schneider a écrit une revue sur les ligands amidures.<sup>33</sup>



Schneider, 2009

Schéma 10- Réactivité originale d'un complexe pinceur d'iridium.

Comme pour les ligands pinceurs avec une pyridine centrale, des analogues dissymétriques ont été synthétisés. Un exemple de X. Hu souligne l'utilité de cette dissymétrie pour la catalyse (Schéma 11). Le ligand dissymétrique est actif à température ambiante pour le couplage de Sonogashira alors que son analogue symétrique nécessite un chauffage à haute température. L'étude mécanistique démontre que la décoordination du bras durant la catalyse est à l'origine de cette différence. L'hémilabilité est permise par la moins grande rigidité du squelette dissymétrique.<sup>34</sup>

La rigidité du ligand symétrique, quant à elle, a été mise à profit pour la synthèse de complexes stables de nickel(II) avec un ligand alkylure possédant des atomes d'hydrogène en

<sup>32</sup> Friedrich, A.; Ghosh, R.; Kolb, R.; Herdtweck, E.; Schneider, S., *Organometallics* **2009**, 28, 708-718.

<sup>33</sup> Schneider, S.; Meiners, J.; Askevold, B., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 412-429.

<sup>34</sup> Pérez García, P. M.; Ren, P.; Scopelliti, R.; Hu, X., *ACS Catal.* **2015**, 5, 1164-1171.

$\beta$  à partir du complexe chlorure. Ce dernier a ensuite été utilisé avec succès pour la catalyse du couplage de Kumada.<sup>35</sup>

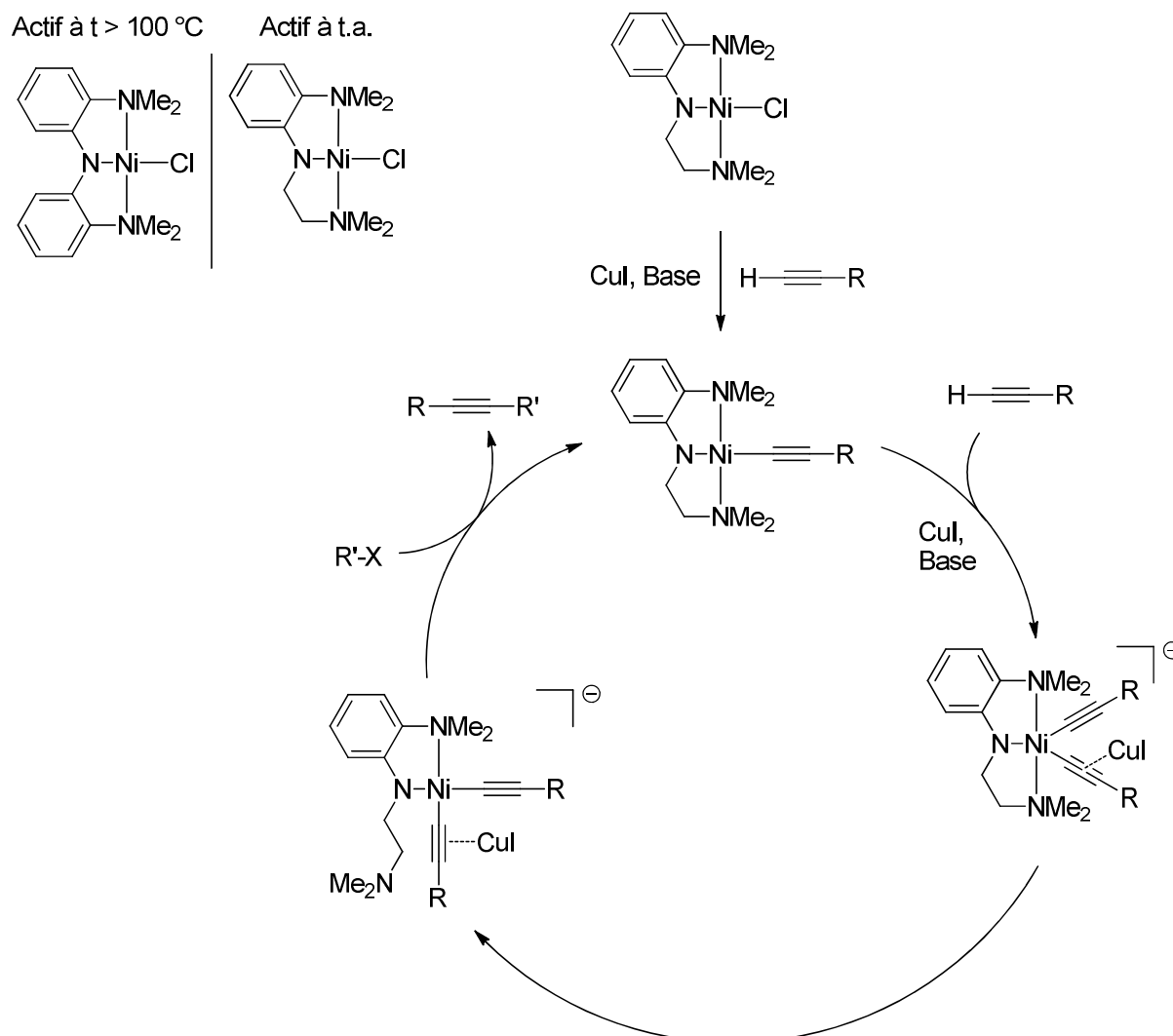


Schéma 11- Effet de la rigidité d'un ligand pinceur sur un catalyseur de la réaction de Sonogashira.

### 1.3) Non-innocence et coopération métal-ligand

Le terme de non-innocence a été introduit par C. K. Jørgensen en 1966 afin de décrire des complexes dans lesquels il était difficile de déterminer le degré d'oxydation du métal avec certains ligands.<sup>36</sup> Par exemple, en 1962, des complexes de cobalt et de nickel portant deux ligands dithiolates ont été décrits comme des complexes avec un degré d'oxydation de +II alors que le décompte d'électrons indiquait +IV.<sup>37</sup> La possibilité d'avoir un évènement redox

<sup>35</sup> Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Lin, J.-M.; Huang, M.-H.; Huang, Y.-L.; Liao, J.-H., *Organometallics* **2006**, *25*, 1399-1411.

<sup>36</sup> Jørgensen, C. K., *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164-178.

<sup>37</sup> Gray, H. B.; Williams, R.; Bernal, I.; Billig, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3596-3597.

sur le ligand permet d'envisager de favoriser les événements bi-électroniques sur les métaux de transition de la première ligne ce qui leur donnerait une réactivité proche des métaux nobles. P. J. Chirik et K. Wieghardt ont ainsi écrit que ce type de ligands pouvait conférer de la noblesse aux métaux de la première ligne.<sup>38</sup>

Les exemples de ligands non-innocents sont nombreux dans la littérature.<sup>39</sup> Un exemple notable de ligand pinceur non-innocent est la bis(imino)pyridine développée par l'équipe de P. J Chirik en 2006 (Schéma 12). Il a montré que le complexe de fer(II) dichlorure avec ce ligand pinceur peut être réduit successivement deux fois, la réduction ayant lieu dans les deux cas sur le ligand. Le complexe final est un complexe de fer(II) portant deux ligands diazote.<sup>40</sup> Ce complexe a, par la suite, été utilisé avec succès en catalyse comme par exemple pour la cyclisation réductrice de dialcynes (Schéma 12, Bas).<sup>41</sup>

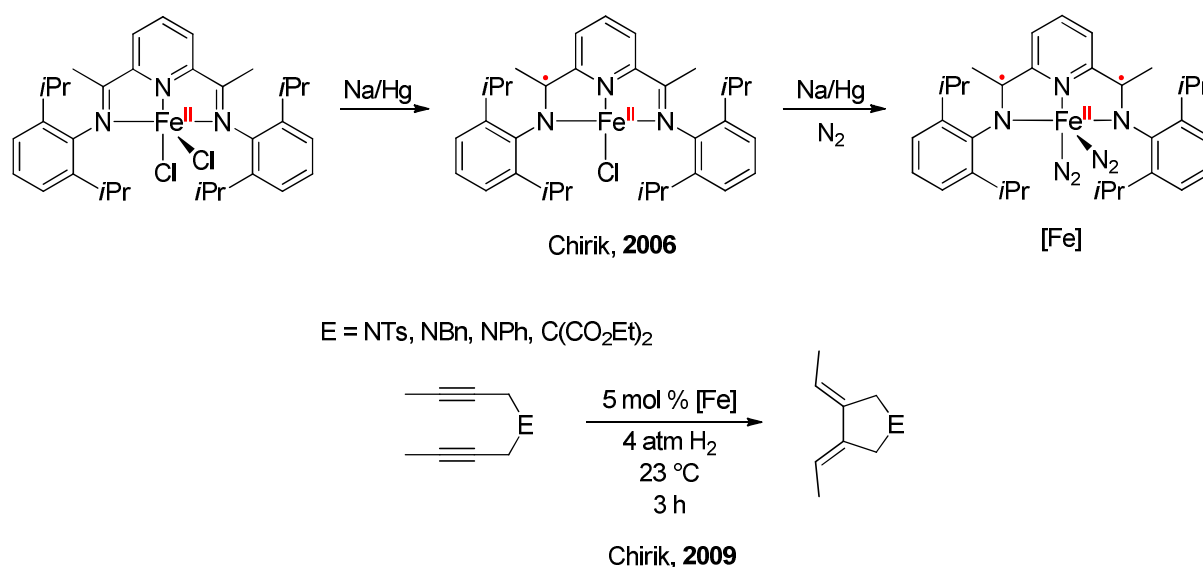


Schéma 12- Ligand pinceur bis(imino)pyridine et non-innocence.

Dans l'exemple décrit ci-dessus ce sont des transferts mono-électroniques qui sont impliqués, lorsque ce sont des phénomènes biélectroniques on parlera plutôt de coopération métal-ligand. Dans une revue de 2005, D. Milstein écrit que le métal et le ligand sont

<sup>38</sup> Chirik, P. J.; Wieghardt, K., *Science* **2010**, 327, 794.

<sup>39</sup> Kaim, W.; Schwederski, B., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580-1588; Luca, O. R.; Crabtree, R. H., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1440-1459.

<sup>40</sup> Bart, S. C.; Chłopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13901-13912.

<sup>41</sup> Sylvester, K. T.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8772-8774.

impliqués directement dans le processus d'activation de liaison déclenché par la présence d'un réactif ou de la coordination.<sup>42</sup>

L'exemple ci-dessous illustre ce type de phénomène. Il présente l'un des rares exemples de ligand pinceur cationique basé sur le motif phosphénium. Lorsque ce ligand est mis en présence de  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ , la nature électrophile de l'atome de phosphore favorise la migration du chlorure depuis le platine. Dans ce processus le ligand est modifié lors de l'activation de la liaison.<sup>43</sup>

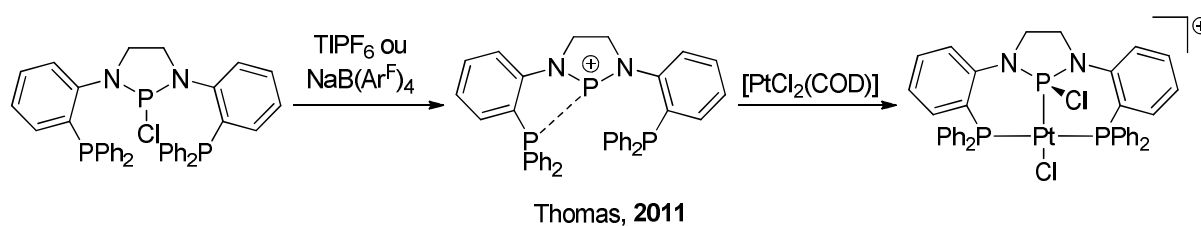


Schéma 13- Coopération d'un ligand pinceur cationique.

En 1986, Y. Shvo a mis au point un système catalytique innovant à base du complexe dimérique de ruthénium  $[[[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}]\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})]$ . Ce complexe est notamment actif pour la catalyse d'hydrogénation d'aldéhydes et de cétones.<sup>44</sup> La présence simultanée d'un site acide de Lewis (le métal) et d'un site basique (l'oxygène porté par le cyclopentadiène) (Schéma 14, Gauche) permet la rupture hétérolytique du dihydrogène pour former le complexe hydrure (Schéma 14, Droite). Cette espèce peut ensuite réagir par un mécanisme concerté en sphère externe avec le dérivé carbonyle pour la réduction en l'alcool correspondant.<sup>45</sup>

<sup>42</sup> Khusnutdinova, J. R.; Milstein, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236-12273.

<sup>43</sup> Day, G. S.; Pan, B.; Kellenberger, D. L.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3634-3636.

<sup>44</sup> Shvo, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y.; Chodosh, D. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400-7402.

<sup>45</sup> Casey, C. P.; Bikzhanova, G. A.; Cui, Q.; Guzei, I. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14062-14071.

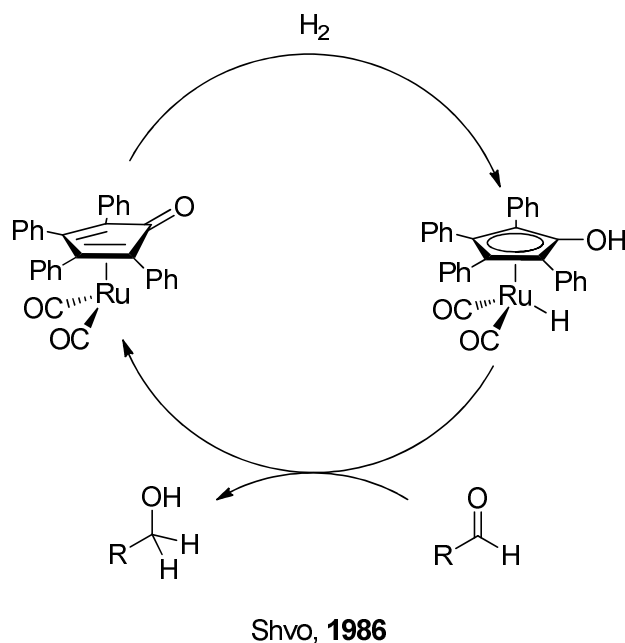


Schéma 14- Cycle catalytique simplifié du catalyseur de Shvo.

Un autre type de coopération reposant sur la déaromatisation/aromatisation d'une pyridine a été très largement développé par D. Milstein. Il a mis en évidence que le complexe d'iridium(I) cationique (Schéma 15, Haut) réagissait avec une base forte pour former un complexe déaromatisé intermédiaire caractérisé à la fois par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X. Ces techniques d'analyse permettent de conclure sans ambiguïté à la déaromatisation. Ce complexe réagit ensuite avec le benzène deutéré pour former le complexe aromatisé avec un atome de deutérium en position benzylique démontrant l'implication de cette position dans l'activation du benzène. Le complexe neutre d'iridium(I)-phénylure permet de réaliser l'activation du dihydrogène pour obtenir le complexe d'iridium(III) avec deux ligands hydruure en *trans* (Schéma 15, Bas). La même réaction conduite avec le dideutérium permet d'obtenir le complexe avec un hydruure et un deutérium en *trans* ce qui a permis de conclure que l'activation du dihydrogène n'était pas due à une addition oxydante sur le métal mais qu'une espèce déaromatisée intermédiaire d'iridium(III) était impliquée dans cette réactivité.<sup>46</sup>

<sup>46</sup> Ben-Ari, E.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390-15391.



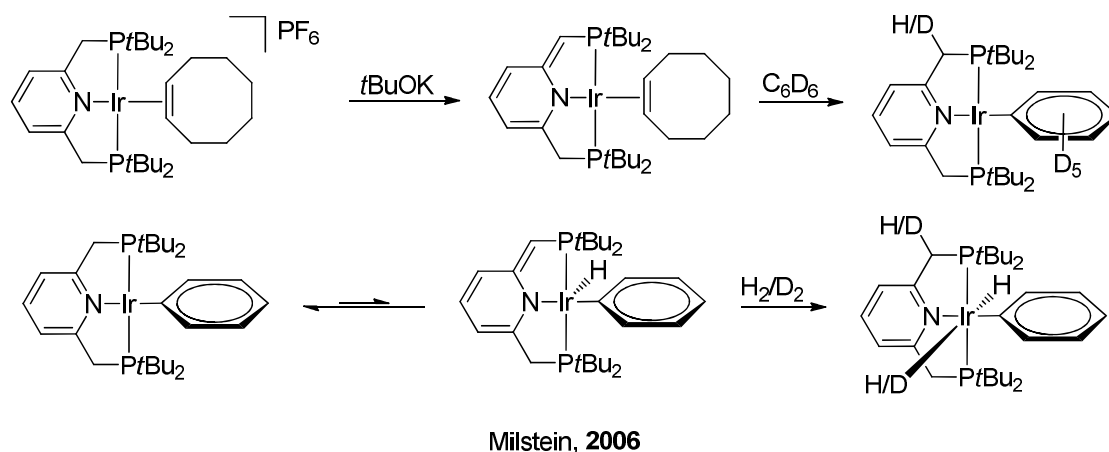


Schéma 15- Coopération basée sur la déaromatisation/aromatisation d'une pyridine.

Ce mécanisme coopératif a permis le développement de nombreuses catalyses et notamment à base de catalyseur de ruthénium dont la grande variété a été exposée dans une revue en 2014.<sup>47</sup>

A l'aide du catalyseur de ruthénium(II) présenté en haut du Schéma 16, l'équipe de D. Milstein a développé l'hydrogénation d'esters en alcools<sup>48</sup> et la réaction inverse de déshydrogénation alcools primaires en esters.<sup>49</sup>

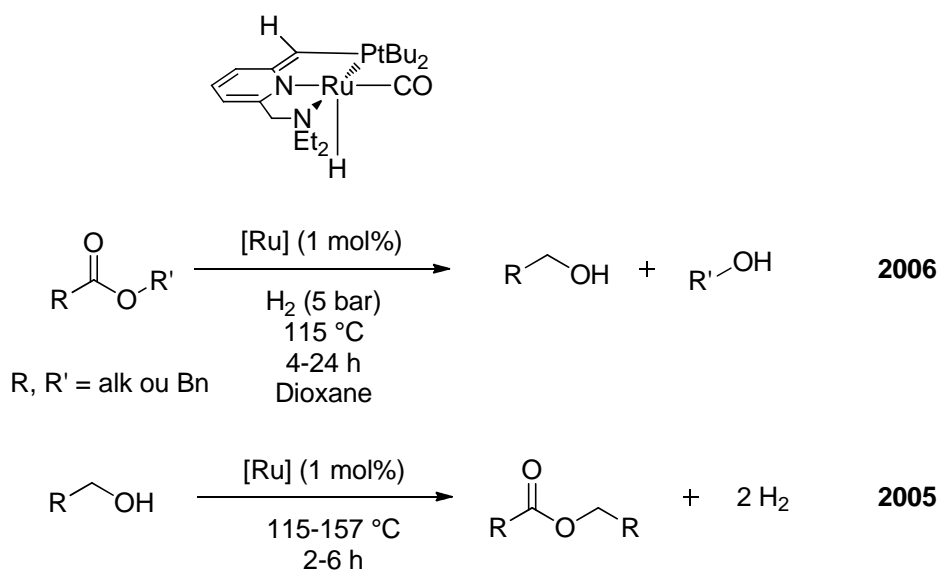


Schéma 16- Hydrogénation d'esters (haut) et déshydrogénation d'alcools primaires par le catalyseur de Milstein.

Dans les deux cas le catalyseur utilisé possède un ligand dissymétrique phosphine-amine déaromatisé. Les deux réactions possèdent le même mécanisme dont toutes les étapes

<sup>47</sup> Gunanathan, C.; Milstein, D., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-87.

<sup>48</sup> Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113-1115.

<sup>49</sup> Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841.

sont réversibles. Dans un premier temps D. Milstein a proposé un mécanisme impliquant deux  $\beta$ -H éliminations successives, néanmoins, plus récemment, l'équipe de Z. H. Wang a démontré qu'un autre mécanisme de cette réaction était possible à l'aide de calculs DFT. Le Schéma 17 montre les deux voies possibles pour la première étape de la réaction qui est la formation de l'aldéhyde : la voie A est celle de la  $\beta$ -H élimination et la voie B celle de Wang.

Dans la voie A, le ligand permet l'activation de l'alcool grâce à une déprotonation de l'alcool et une réaromatisation de la pyridine. La fonction amine se décoordine pour permettre la  $\beta$ -H élimination et la libération de l'aldéhyde. Le complexe *cis*-dihydure est ensuite isomérisé en *trans* avec une coordination du bras amine. L'espèce active est régénérée à partir du complexe *trans* et élimination du dihydrogène.

La voie B utilise le mécanisme BDHT (*Bifunctional Double Hydrogen Transfer*) qui est caractérisé par l'état de transition TS-BDHT montré au Schéma 17 dans lequel la position benzylique et le ruthénium jouent le rôle d'accepteur d'hydrogène. Après libération de l'aldéhyde le complexe *trans*-dihydure est obtenu et l'espèce active est régénérée de la même manière que pour la voie A.<sup>50</sup>

L'aldéhyde peut ensuite réagir avec un alcool pour former un héli-acétal en solution qui peut à nouveau être engagé dans un processus de déshydrogénation pour conduire à l'ester correspondant.

---

<sup>50</sup> Li, H.; Wang, X.; Huang, F.; Lu, G.; Jiang, J.; Wang, Z.-X., *Organometallics* **2011**, *30*, 5233-5247.

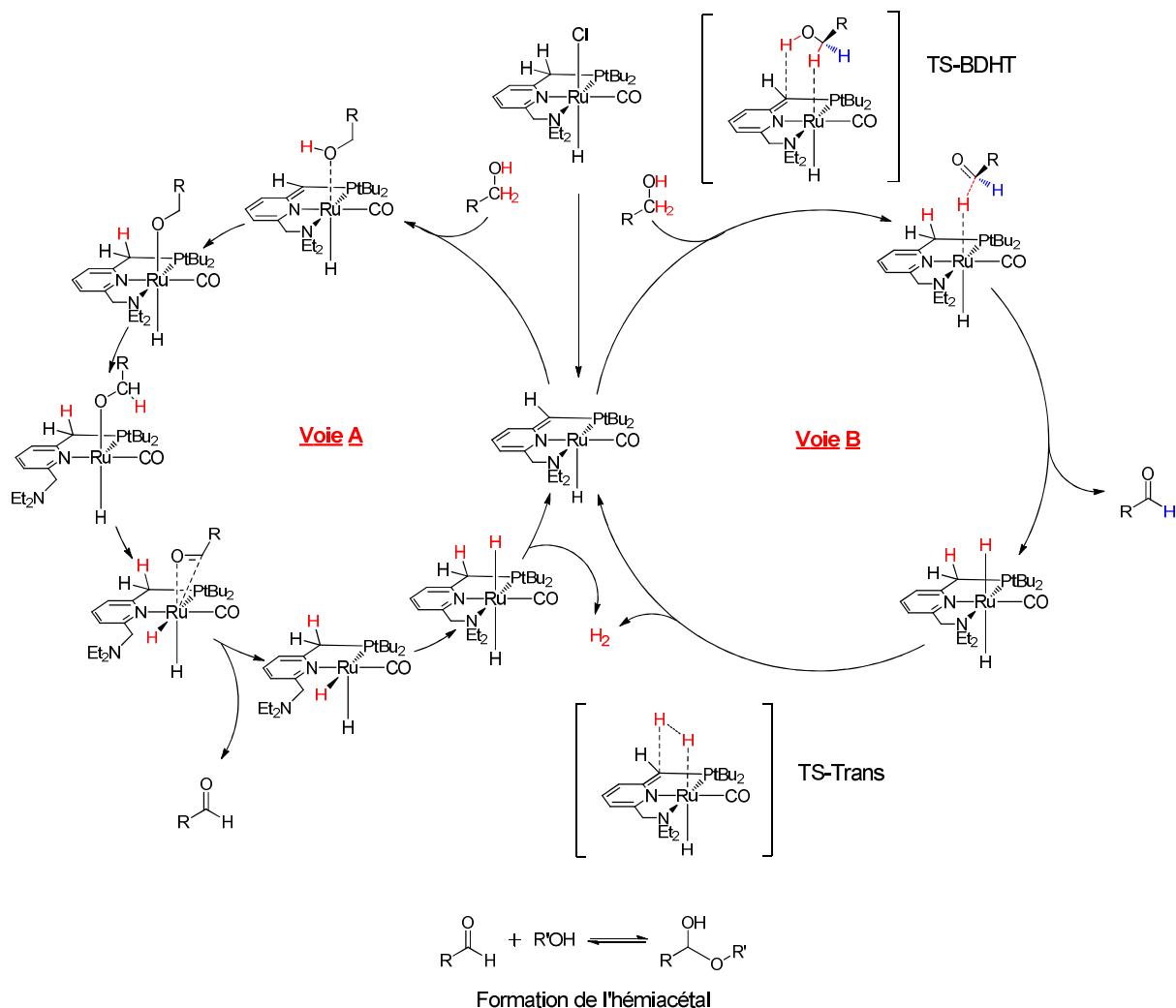


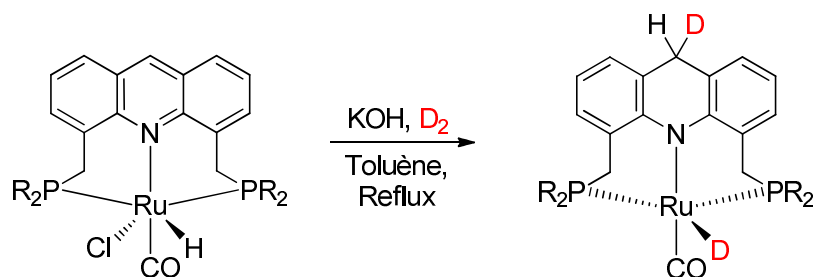
Schéma 17- Mécanismes possibles de la déshydrogénation d'un alcool en aldéhyde.

De nombreux systèmes mettant en jeu ce type de coopérativité ont été développés dont quelques exemples marquants sont présentés ci-dessous (Schéma 18). En 2010, D. Milstein a développé un ligand avec un motif acridine capable de coopération « longue distance » (Schéma 18, Haut).<sup>51</sup> En 2017, un système dissymétrique comprenant deux sites potentiellement coopératifs a été développé par J. I. van der Vlugt (Schéma 18, Milieu). Le motif hydroxypyridine est ici le site préférentiel de coopération.<sup>52</sup> Enfin, très récemment, D. Milstein a décrit un ligand pinceur original de type PCP avec un motif central pyridinium capable également de coopération à l'aide de déaromatation.<sup>53</sup>

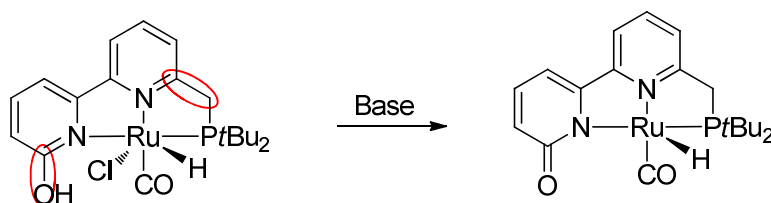
<sup>51</sup> Gunanathan, C.; Gnanaprakasam, B.; Iron, M. A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14763-14765.

<sup>52</sup> de Boer, S. Y.; Korstanje, T. J.; La Rooij, S. R.; Kox, R.; Reek, J. N. H.; van der Vlugt, J. I., *Organometallics* **2017**, *36*, 1541-1549.

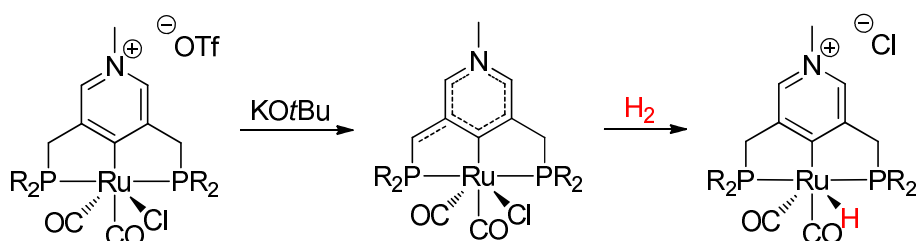
<sup>53</sup> Tang, S.; von Wolff, N.; Diskin-Posner, Y.; Leitun, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7554-7561.



Milstein, 2010



van der Vlugt, 2017



Milstein, 2019

Schéma 18- Différents systèmes coopératifs.

#### I.4) Conclusion sur les ligands pinceurs

Pour conclure, les ligands pinceurs sont des ligands tridentés qui imposent très généralement une géométrie *mer* autour du centre métallique, ils confèrent de manière générale une bonne stabilité aux complexes formés. Leur popularité s'explique par la très grande versatilité des structures obtenues pouvant conduire à modulation extrêmement fine des propriétés des complexes. En plus d'un contrôle stérique et électronique autour du centre métallique, il est possible d'introduire des fonctions dans le ligand le rendant non-innocent ou potentiellement coopératif.

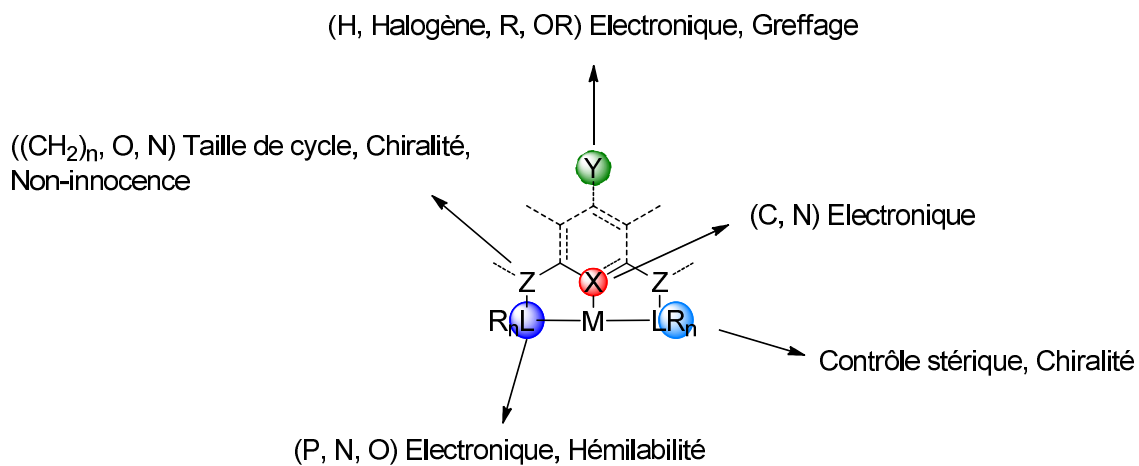


Schéma 19- Les ligands pinceurs : une plate-forme versatile.

## II La fonction iminophosphorane

Les travaux pionniers de J. Meyer et du chimiste allemand H. Staudinger, prix Nobel 1953 pour ses travaux sur la polymérisation,<sup>54</sup> ont conduit à la première description de la fonction iminophosphorane en 1919 (Figure 1).<sup>55</sup> Cet article évoque la formation d'un dérivé « phosphinimine » lors de la réaction entre la triphénylphosphine et l'azoture de phényle. Dès cette publication, la fonction iminophosphorane est représentée avec une double liaison entre un atome d'azote et un atome de phosphore au degré d'oxydation cinq.

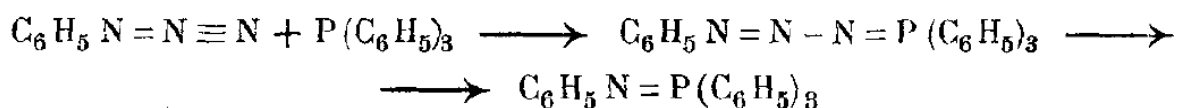


Figure 1- Première description de la synthèse d'un iminophosphorane.

Les iminophosphoranes sont les bases conjuguées des aminophosphoniums *via* la protonation de l'atome d'azote.

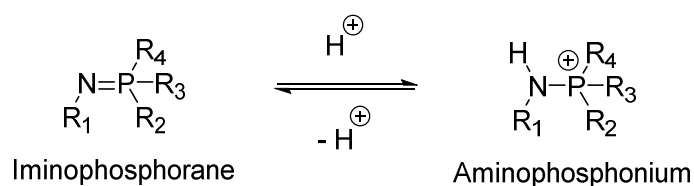


Schéma 20- Iminophosphorane et aminophosphonium.

Les composés comportant une ou plusieurs liaisons phosphore-azote sont relativement courants en chimie. Ces espèces peuvent être différenciées par la multiplicité de la liaison PN. Ainsi, avant de décrire plus en détail la fonction iminophosphorane, nous nous intéresserons aux autres fonctions PN.

### II.1) Autres composés à liaisons PN

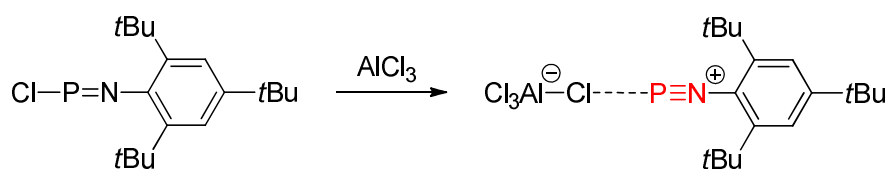
#### a. Les iminophosphéniums

Les composés possédant une liaison triple PN sont rares dans la littérature (13 entrées dans la Cambridge Crystallographic Data Centre ou CCDC), ils sont appelés iminophosphéniums. La première synthèse de cette classe de composé a été réalisée en 1988

<sup>54</sup> Nobel Media AB 2019. Hermann Staudinger - Facts. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/facts/> (Juillet 2019).

<sup>55</sup> Staudinger, H.; Meyer, J., *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646.

par E. Niecke, elle consiste en la réaction de trichlorure d'aluminium avec un imino(chloro)phosphane (Schéma 21). L'atome de phosphore devient acide de Lewis et nécessite une stabilisation par un donneur ; un ligand chlorure dans cet exemple. La distance à l'état solide de la liaison phosphore-azote est de 1,48 Å.<sup>56</sup>



Niecke, 1988

Schéma 21- Synthèse d'un iminophosphénium.

### b. Les iminophosphanes

Les iminophosphanes sont une autre classe de composés possédant une double liaison phosphore-azote, cependant contrairement à l'imino-phosphorane le phosphore est au degré d'oxydation trois. E. Niecke a beaucoup travaillé sur ces molécules et a écrit une revue résumant les connaissances acquises sur ce sujet en 1991.<sup>57</sup>

La configuration majoritaire est la configuration (E) (Schéma 22 - Haut, gauche)<sup>58</sup> mais il est également possible de trouver des exemples non-usuels de configuration (Z) (Schéma 22 - Haut, centre)<sup>59</sup> ou même des exemples de géométrie quasi-linéaire (Schéma 22 - Haut, droite).<sup>60</sup>

Plus récemment le groupe de Vidović a publié le premier exemple d'imino-phosphane dicationique (Schéma 22, Bas).<sup>61</sup> La coordination de ces espèces se fait majoritairement par l'atome de phosphore mais il existe également des exemples de coordination par l'atome d'azote ou le système  $\pi$  de la liaison.<sup>62</sup>

Dans la littérature, les occurrences décrites de molécules contenant une fonction imino-phosphane restent relativement peu nombreuses car les molécules sont généralement instables du fait de dimérisation *via* une cycloaddition [2+2].<sup>57</sup>

<sup>56</sup> Niecke, E.; Nieger, M.; Reichert, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1715-1716.

<sup>57</sup> Niecke, E.; Gudat, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 217-237.

<sup>58</sup> Altmeyer, O.; Niecke, E.; Nieger, M.; Busch, T.; Schoeller, W. W.; Stalke, D., *Heteroat. Chem* **1990**, 1, 191-194.

<sup>59</sup> Niecke, E.; Nieger, M.; Gärtner-Winkhaus, C.; Kramer, B., *Chem. Ber.* **1990**, 123, 477-479.

<sup>60</sup> Chernega, A. N.; Antipin, M. Y.; Struchkov, Y. T.; Ruban, A. V.; Romanenko, V. D., *J. Struct. Chem.* **1989**, 30, 957-962.

<sup>61</sup> Loh, Y. K.; Gurnani, C.; Ganguly, R.; Vidović, D., *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3087-3089.

<sup>62</sup> Scherer, O. J.; Walter, R.; Sheldrick, W. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 525-526.

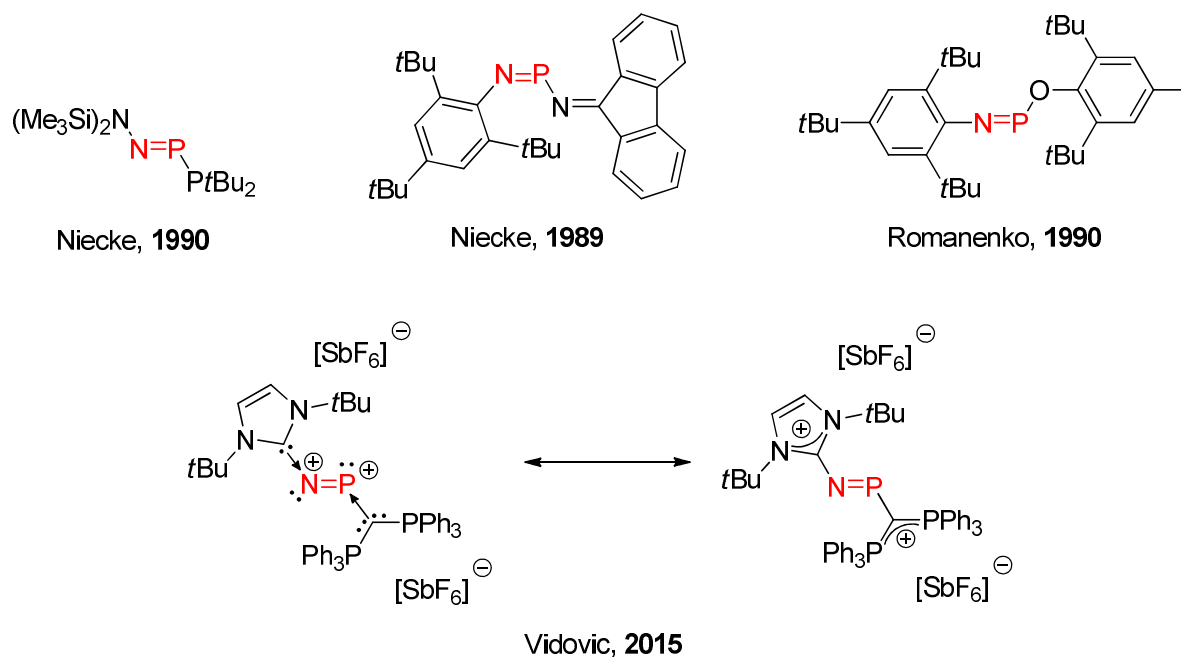


Schéma 22- Différentes structures d'iminophosphanes.

### c. Les aminophosphines

Les aminophosphines, aussi appelées aminophosphanes, phosphinoamines, phosphazanes, sont des composés plus répandus dans la littérature (environ 3000 entrées dans la CCDC) que les précédents exemples évoqués. Ils sont caractérisés par une liaison simple entre un atome d'azote et un atome de phosphore au degré d'oxydation trois (Schéma 23). Leur découverte en 1903 est antérieure à celle des iminophosphoranes.<sup>63</sup>

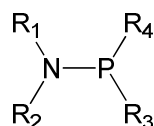


Schéma 23- Représentation générale des aminophosphines.

Lorsque  $R_1$  est un hydrogène il est possible de la déprotoner pour conduire aux phosphinoamidures. Si  $R_1$  ou  $R_2$  est une autre fonction phosphine on parle d'aminobis(phosphine) et si  $R_3$  ou  $R_4$  est une autre fonction amine on parle alors de bis(amino)phosphine. La synthèse et la coordination des aminophosphines ont fait l'objet de plusieurs revues.<sup>64,65</sup> De manière générale, les aminophosphines se coordinent au métal par l'atome de phosphore car le doublet non liant de l'azote est engagé dans un phénomène d'hyperconjugaison qui sera expliqué ultérieurement dans le manuscrit. La coordination se

<sup>63</sup> Michaelis, A., *Liebigs Ann. Chem.* **1903**, 326, 129-258.

<sup>64</sup> Fei, Z.; Dyson, P. J., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2056-2074.

<sup>65</sup> Gopalakrishnan, J., *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, 23, 291-318.



fait généralement avec des métaux mous avec de faibles degrés d'oxydation comme Cu (I), Mo(0), *etc.*<sup>65</sup> Les phosphinoamidures sont quant à eux des ligands plus durs qui peuvent se coordiner à des métaux de plus haut degré d'oxydation comme dans l'exemple du groupe de D. W. Stephan en 2013 présenté au Schéma 24 (Gauche). Il a décrit la synthèse de complexes de Hf(IV) capable d'activer le CO<sub>2</sub> en changeant le mode de coordination du ligand.<sup>66</sup> Un autre exemple provenant du même groupe est présenté dans le Schéma 24 (Droite). Différents modes de coordination sont utilisés dans cet exemple pour la coordination d'un ligand tripodal au Ru(II).<sup>67</sup>

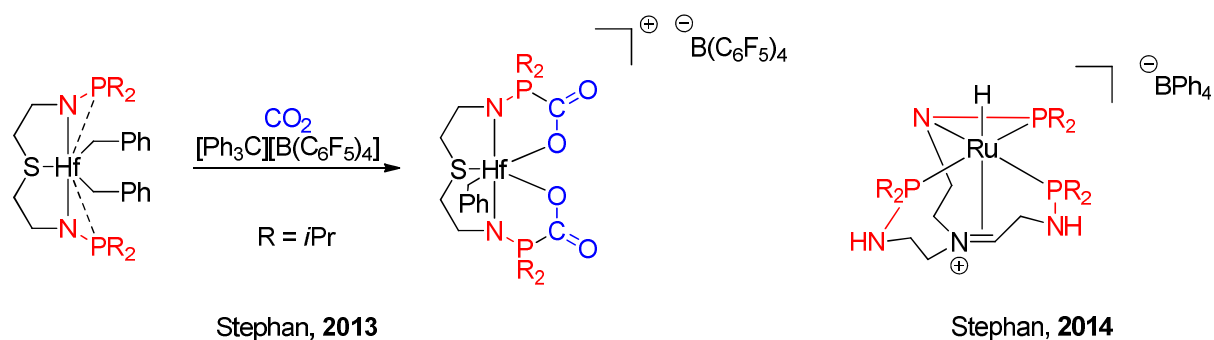


Schéma 24- Coordination des aminophosphines.

La synthèse d'aminophosphines avec R<sub>2</sub> = H peut néanmoins s'avérer délicate du fait de l'existence d'un équilibre entre la forme aminophosphine et iminophosphorane (Schéma 25).<sup>68</sup> La nature des substituants influe sur l'équilibre de la prototropie, par exemple la présence de groupements électrodonneurs sur l'atome de phosphore favorise la forme iminophosphorane.<sup>69</sup>

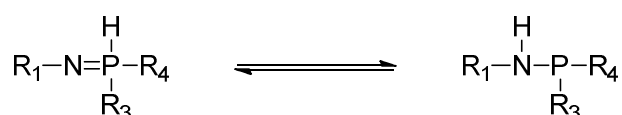


Schéma 25-Tautomérisme aminophosphine/iminophosphorane.

Par ailleurs il est possible d'oxyder les aminophosphines par des chalcogènes pour obtenir leurs oxydes, sulfures, selenures ou tellenures respectifs.<sup>64</sup>

<sup>66</sup> Sgro, M. J.; Stephan, D. W., *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2610-2612.

<sup>67</sup> Sgro, M. J.; Dahcheh, F.; Stephan, D. W., *Organometallics* **2014**, 33, 578-586.

<sup>68</sup> Kolodiazny, O. I.; Prynada, N., *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7997-8000.

<sup>69</sup> Schmidpeter, A.; Rosknecht, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 614-615.

d. Terminologie

Comme vu précédemment, la chimie des molécules contenant un azote et un phosphore directement liés est connue depuis de nombreuses années et les différents exemples présentés démontrent la très grande variété de structures développées. L'absence d'un consensus sur une nomenclature pour décrire ces dérivés rend la désignation de ces espèces difficile. Par exemple, les termes phosphinimine ou phosphazènes peuvent être rencontrés dans la littérature. Le terme iminophosphorane sera, par la suite, le seul utilisé dans ce manuscrit.

*II.2) Nature de la liaison iminophosphorane*

Les iminophosphoranes sont usuellement représentés dans la littérature avec une double liaison entre l'atome d'azote et l'atome de phosphore. Néanmoins la différence d'électronégativité entre ces deux atomes permet également d'écrire la forme zwitterionique. Les deux formes limites de résonance sont présentées ci-dessous.

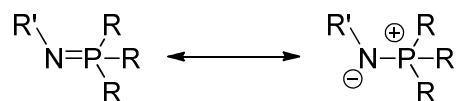


Schéma 26- Formes limites de résonance d'un iminophosphorane.

L'étude comparative des données structurales à l'état solide de la CCDC pour les différentes fonctions PN évoquées précédemment est présentée dans le Tableau 1. La longueur moyenne de la liaison iminophosphorane (1,58 Å) est proche de la longueur moyenne de la liaison iminophosphane (1,55 Å) alors que celle de la liaison aminophosphine bien plus grande (1,71 Å). Ceci semble indiquer que la description « double liaison » de l'imino-phosphorane est pertinente.

	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^{\oplus}-\text{P}^{\ominus} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{R}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$	$\text{R}_1-\text{N}^{\oplus} \equiv \text{P}$
$d_{\text{N-P}}$ (Å)	1,71	1,63	1,58	1,55	1,50
$n^a$	4148	337	5026	82	13

Tableau 1- Comparaison des moyennes des longueurs de liaisons de la CCDC pour différentes fonctions PN. Les espèces contenant des métaux sont exclues. a : nombre d'occurrences de la liaison dans la base de données.

De plus, la théorie VSEPR permet de prédire un angle  $\text{R}_1\text{-N-P}$  de  $120^\circ$  dans le cas d'une hybridation  $sp^2$  et d'environ  $109^\circ$  dans le cas d'une hybridation  $sp^3$ . L'angle moyen

calculé à partir des données de la CCDC est de  $123^\circ$ , corroborant à nouveau la description de la liaison iminophosphorane comme une double liaison.

Cependant plusieurs résultats concordants de calculs *ab initio* ont pu établir que la barrière de rotation de la liaison PN dans la molécule  $\text{HNPH}_3$  est de l'ordre de  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .<sup>70</sup> Cette faible valeur indique que la rotation autour de la liaison est facile et donc que la description sous la forme d'une simple liaison est également pertinente.

Afin de mieux comprendre ce système des calculs théoriques ont été réalisés sur la molécule modèle  $\text{HNPH}_3$ , ainsi que sur les analogues imine  $\text{HNCH}_2$  et ylure  $\text{H}_2\text{CPH}_3$ . Ces calculs ont été publiés dans les thèses de L. Boubekeur,<sup>71</sup> A. Buchard<sup>72</sup> et T.-P.-A. Cao.<sup>73</sup> Ils ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle B3LYP et des bases 6-31+G\* pour chacun des atomes. L'analyse NBO (*Natural Bond Orbital*) tend à localiser les électrons pour une fonction d'onde donnée conduisant à l'obtention d'une description électronique proche d'une formule de Lewis.

L'analyse NBO de  $\text{HNPH}_3$  montre que deux paires libres sont localisées sur l'atome d'azote avec seulement une faible contribution des orbitales du phosphore (Figure 2). La première paire (L1) est une orbitale hybride  $\text{sp}_x$  (47 % s, 53 % p, taux d'occupation : 1,88), la seconde (L2) est une orbitale purement p (taux d'occupation : 1,76). Ceci indique que la forme zwitterionique semble, dans ce cas, décrire au mieux cette liaison. Néanmoins le taux d'occupation dans les deux cas est inférieur à deux, impliquant une délocalisation électronique partielle.

---

<sup>70</sup> Gonbeau, D.; Pfister-Guillouzo, G.; Mazières, M.-R.; Sanchez, M., *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3242-3248; Sudhakar, P. V.; Lammertsma, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1899-1906; Molina, P.; Alajarin, M.; Lopez Leonardo, C.; Claramunt, R. M.; Foces-Foces, M. d. l. C.; Hernandez Cano, F.; Catalan, J.; De Paz, J. L. G.; Elguero, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 355-363.

<sup>71</sup> Boubekeur, L. Les iminophosphoranes : Synthèse, propriétés en coordination et applications en catalyse. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2006.

<sup>72</sup> Buchard, A. Chimie de coordination des iminophosphoranes et nouveaux systèmes catalytiques. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2009.

<sup>73</sup> Cao, T.-P.-A. Coordination chemistry and catalysis with mixed ligands associating iminophosphorane to thiolate or phenolate. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2012.

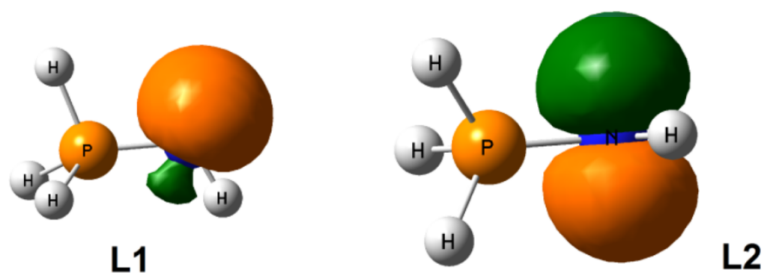


Figure 2- Paires libres de l'atome d'azote pour la molécule HNPPh<sub>3</sub>.

En effet, une partie de la densité électronique est délocalisée dans les orbitales vides  $\sigma^*(\text{P-H})$  comme présentée dans les deux figures ci-dessous. Les trois interactions de L1 avec les  $\sigma^*(\text{P-H})$  (Figure 2) stabilisent le système d'environ 17 kcal.mol<sup>-1</sup> et les deux de L2 avec les  $\sigma^*(\text{P-H})$  (Figure 3) le stabilisent de 33 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ces interactions renforcent la liaison PN et sont qualifiées d'hyperconjugaison négative.

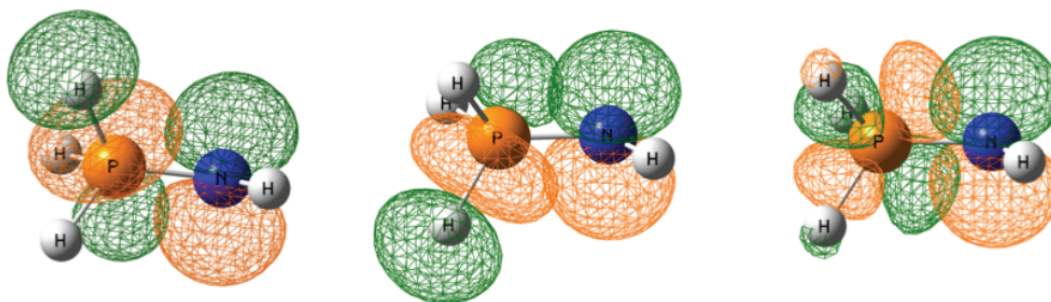


Figure 3- Interactions stabilisantes entre L1 et trois orbitales  $\sigma^*(\text{P-H})$  antiliantes.

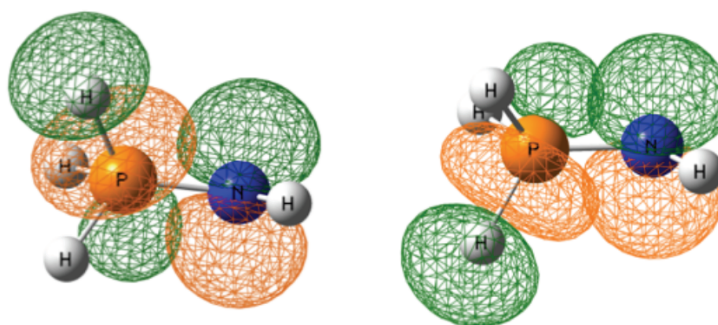


Figure 4- Interactions stabilisantes entre L2 et deux orbitales  $\sigma^*(\text{P-H})$  antiliantes.

Comme expliqué plus haut, l'analyse NBO tend à localiser les électrons et donc à minimiser la délocalisation. Il est donc nécessaire de vérifier les orbitales obtenues par la DFT. Les orbitales HOMO et HOMO-1 sont représentées dans la Figure 5, elles sont assez proches de celles observées par NBO confirmant la pertinence de l'analyse par la méthode NBO. Ceci permet également de conclure à l'absence d'un système  $\pi$ .

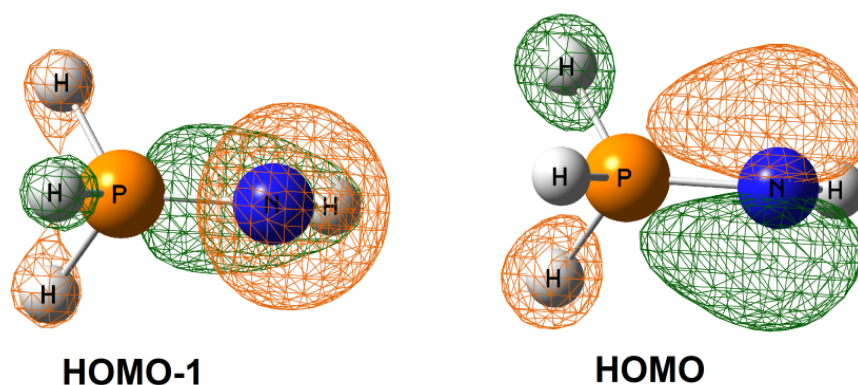


Figure 5- Orbitales de HNPPh<sub>3</sub> calculées par DFT.

L'indice de Wiberg, obtenu également par analyse NBO, estime l'ordre de liaison. Il est de 2,03 pour l'imine (H<sub>2</sub>C=NH), correspondant bien à une double liaison, alors qu'il est de 1,34 pour l'imino-phosphorane (HN=PH<sub>3</sub>) et de 1,37 pour l'ylure (H<sub>3</sub>P-CH<sub>2</sub>).

Les résultats précédents permettent donc de conclure que la liaison imino-phosphorane est une liaison simple renforcée par le phénomène d'hyperconjugaison négative qui explique les courtes distances observées à l'état solide. Cependant, comme dans la très grande majorité de la littérature, les imino-phosphoranes seront représentés avec une double liaison dans la suite de ce manuscrit.

### II.3) Basicité et chimie de coordination

#### a. Basicité

La présence de deux doublets non liants localisés sur l'atome d'azote donne une propriété de base forte aux imino-phosphoranes. Cette propriété a été utilisée pour le développement de nombreuses bases fortes neutres organiques. Ces dernières présentent l'avantage d'avoir une forte basicité combinée avec une faible nucléophilie et une bonne solubilité dans les solvants organiques apolaires.<sup>74</sup>

Le Schéma 27 rassemble plusieurs structures de bases organiques neutres ainsi que leur pK<sub>a</sub> dans l'acétonitrile.<sup>74</sup> Une série de ces bases, inspirée du squelette du 1,8-bis(diméthylamino)naphtalène ou *Proton Sponge*®,<sup>75</sup> est présentée au centre du schéma. L'amine possède un pK<sub>a</sub> de 18,2, son analogue incluant des groupements guanidines a un

<sup>74</sup> Ishikawa, T., *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*. John Wiley & Sons, Ltd: UK, 2009.

<sup>75</sup> Alder, R. W.; Bowman, P. S.; Steele, W. R. S.; Winterman, D. R., *Chem. Commun.* **1968**, 723-724.

pKa de 25,1. L'introduction de groupements iminophosphorane permet d'atteindre un pKa de 29,9. Une famille de bases poly(iminophosphorane) a été développée par R. Schwesinger qui a permis d'atteindre des pKa extrêmement élevés. Par exemple, le *t*Bu-P<sub>4</sub> possède un pKa de 42,6 dans l'acétonitrile ce qui en fait une des plus fortes bases organiques neutres décrite à ce jour.<sup>76</sup> Par ailleurs la combinaison des propriétés des guanidines et des iminophosphoranes permettrait d'atteindre des valeurs de pKa plus élevées.<sup>77</sup>

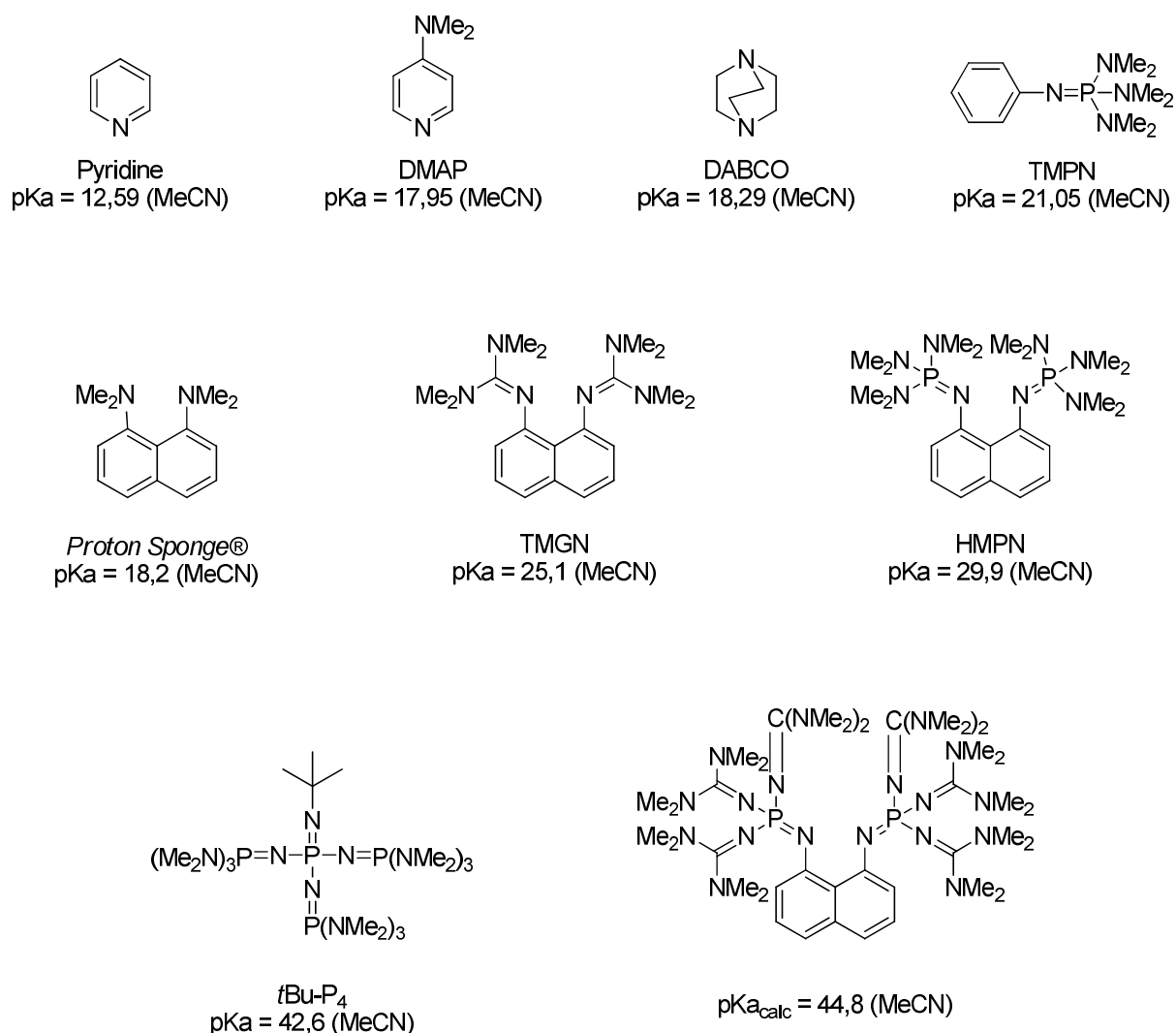


Schéma 27- Structures et pKa de bases organiques.

#### b. Chimie de coordination

En chimie de coordination, les iminophosphoranes sont de forts donneurs  $\sigma$  et  $\pi$  du fait de la présence de deux paires libres presque exclusivement localisées sur l'atome d'azote dans

<sup>76</sup> Schwesinger, R.; Hasenfratz, C.; Schlemper, H.; Walz, L.; Peters, E. M.; Peters, K.; Schnering, H. G. v., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1361-1363.

<sup>77</sup> Kovačević, B.; Maksić, Z. B., *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2553-2555.

une symétrie adéquate. Comme vu précédemment la fonction iminophosphorane ne possède pas de système  $\pi$  excluant toute possibilité de rétrodonation du centre métallique vers l'iminophosphorane. C'est une différence notable avec leurs analogues imines qui sont  $\pi$ -accepteurs.

Le phosphore, au degré d'oxydation V, n'intervient pas dans la coordination. En revanche, les substituants du phosphore permettent de créer un encombrement stérique en seconde sphère de coordination contrairement aux phosphines.

Les iminophosphoranes sont des bases dures au regard de la théorie HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*),<sup>78</sup> ce qui indique que leur coordination préférentielle se fait avec les métaux pauvres en électrons comme les métaux de début de transition ou ceux à haut degré d'oxydation.

La coordination a toutefois un impact sur la distance de la liaison PN. En effet, le phénomène d'hyperconjugaison négative est responsable du raccourcissement de cette liaison. Lors de la coordination, la densité électronique sur l'atome d'azote se retrouve engagée dans l'interaction avec le métal et les orbitales impliquées dans l'hyperconjugaison négative se retrouvent dépeuplées. Par conséquent la distance de la liaison iminophosphorane est augmentée et les liaisons du phosphore à ses substituants raccourcies du fait du dépeuplement des orbitales antiliantes  $\sigma^*(\text{P-R})$ . La forme zwitterionique est de fait renforcée par la coordination. Cette modification de la distance la liaison PN est observable à l'état solide à l'aide des données de la CCDC : la longueur moyenne de la liaison iminophosphorane dans les composés organiques est de 1,58 Å alors qu'elle est de 1,61 Å lorsque la fonction est coordonnée à un métal.

## II.4) Synthèse

### a. La réaction de Staudinger

La réaction de Staudinger est la méthode de synthèse historique des iminophosphoranes depuis leur découverte en 1919, elle également la plus majoritairement utilisée. Elle consiste en la réaction d'un azoture organique ( $\text{R}'\text{-N}_3$ ) sur une phosphine tertiaire ( $\text{PR}_3$ ) qui conduit à la formation d'un iminophosphorane et d'un équivalent de diazote. H. Staudinger évoque une réaction violente entre l'azoture de phényle et la

---

<sup>78</sup> Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.

triphénylphosphine et voire explosive si la réaction est conduite avec la triéthylphosphine. H. Staudinger préconise une dilution du milieu réactionnel pour rendre la réaction moins violente. Cependant l'azoture n'est pas responsable de ce comportement mais plutôt le dégagement rapide de diazote.<sup>55</sup>

Le mécanisme de cette réaction est désormais bien établi. Dès la première publication en 1919, Staudinger postule la formation d'un phosphoazoture ( $R'_3N_3PR_3$ ) intermédiaire. Il arrivera rapidement par la suite, en 1921, à isoler ce phosphoazoture intermédiaire en réalisant la réaction à basse température.<sup>79</sup> Depuis de nombreux phosphoazotures stables ont été décrits, faisant même l'objet d'une revue de D. Bourissou en 2009.<sup>80</sup> Des études de marquage isotopique ont permis de déterminer que l'azote incorporé finalement dans la liaison est le  $N_\gamma$  alors que  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  sont dégagés sous forme de diazote (Schéma 28).<sup>81</sup>

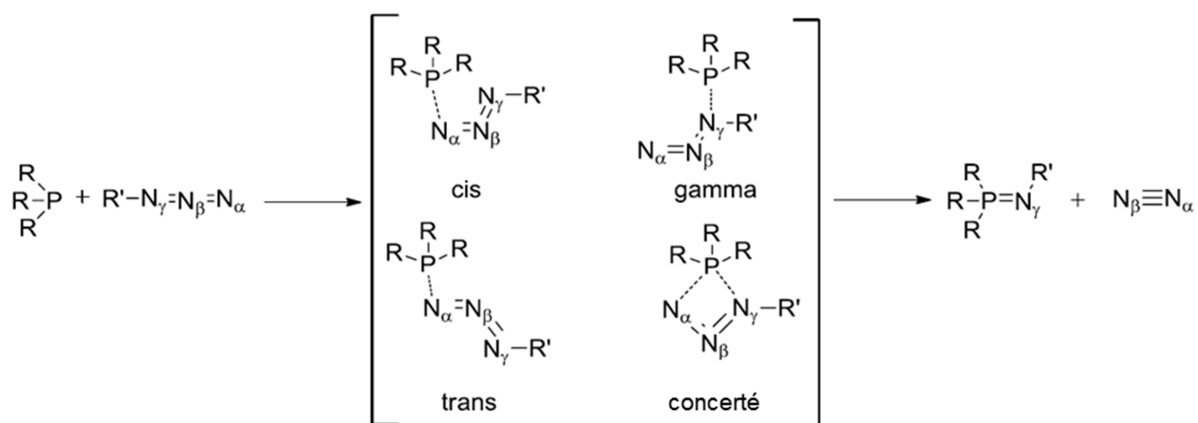


Schéma 28- Réaction de Staudinger et intermédiaires possibles.

Une étude cinétique réalisée par R.D. Temple a permis de considérer l'intermédiaire de type *cis* comme étant le plus probable tout en n'excluant pas les autres intermédiaires postulés (Schéma 28).<sup>82</sup> Le groupe d'Y. A. Wang a publié en 2004 une étude théorique, utilisant  $PH_3$  et  $NH_3$  comme modèles, qui a confirmé que l'intermédiaire de type *cis* est le plus stable et possède la barrière d'activation la plus faible.<sup>83</sup>

Pour conclure, la réaction de Staudinger est une réaction dont le seul sous-produit est le diazote ce qui permet de déplacer l'équilibre de la réaction et faciliter grandement les purifications du produit final. La réaction peut être appliquée à un grand nombre de

<sup>79</sup> Staudinger, H.; Hauser, E., *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 861-886.

<sup>80</sup> Bebbington, M. W. P.; Bourissou, D., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1248-1261.

<sup>81</sup> Bock, H.; Schnöller, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 636-636.

<sup>82</sup> Leffler, J. E.; Temple, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235-5246.

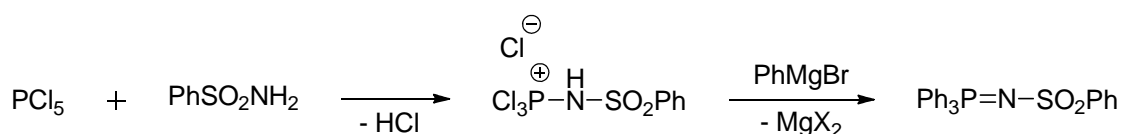
<sup>83</sup> Tian, W. Q.; Wang, Y. A., *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299-4308.



phosphines. Néanmoins l'utilisation d'azotures organiques de faible masse moléculaire potentiellement explosifs rend complexe la réalisation de cette réaction à grande échelle.

b. La réaction de Kirsanov

Cette méthode de synthèse est issue des travaux de Kirsanov en 1950 qui a décrit la réaction du pentachlorure de phosphore et du phenylsulfonamide. Un sel de chlorure d'aminophosphonium est formé qui peut ensuite réagir avec un réactif de Grignard pour engendrer l'iminophosphorane correspondant.<sup>84</sup>



Kirsanov, 1950

Schéma 29- Synthèse de Kirsanov.

Cette réaction a ensuite été modifiée successivement par Oediger et Zimmer. Cette modification utilise un sel de bromure de bromophosphonium généré *in situ* par la bromation d'une phosphine tertiaire. L'ajout d'une amine primaire et de deux équivalents d'une amine tertiaire sacrificielle (ici la triéthylamine) conduit à la formation de l'iminophosphorane et du sel d'ammonium (Schéma 30, Haut).<sup>85</sup>

En 1963, H. Zimmer a appliqué cette méthode en utilisant des alkylamines primaires en constatant que le produit isolé dans ce cas était le sel d'aminophosphonium correspondant. La triéthylamine n'est pas assez basique pour déprotoner un sel d'aminophosphonium d'amines primaires et l'utilisation d'une base plus forte, comme le KHMDS, est nécessaire pour obtenir l'iminophosphorane (Schéma 30, Bas).<sup>86</sup>

<sup>84</sup> Kirsanov, A. V., *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 426.

<sup>85</sup> Horner, L.; Oediger, H., *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 627, 142-162.

<sup>86</sup> Zimmer, H.; Singh, G., *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 483-486.

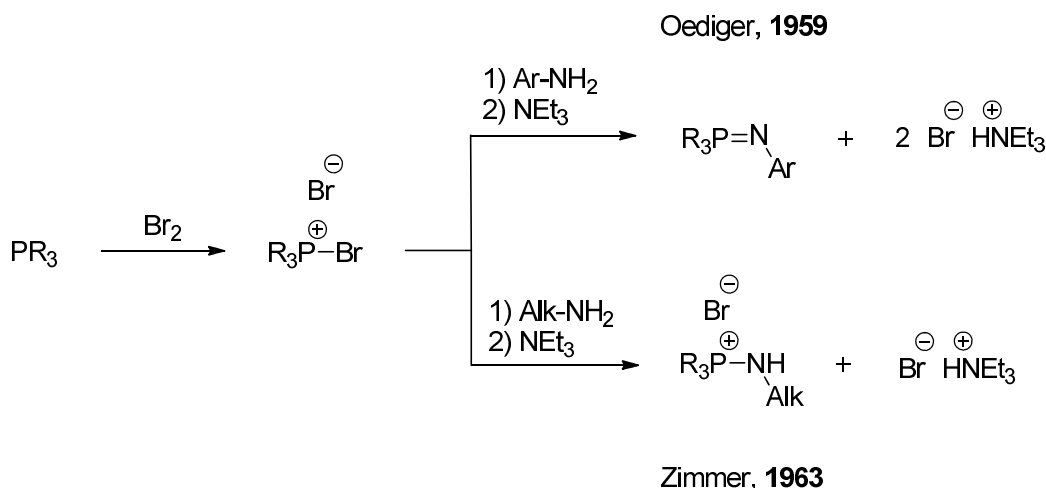


Schéma 30- Modification de la réaction de Kirsanov par Oediger et Zimmer.

Cependant cette modification peut être avantageuse car les sels d'aminophosphonium possèdent une plus grande stabilité que les iminophosphoranes. L'iminophosphorane peut ensuite être engendré *in situ* en utilisant une base forte.

Bien que la réaction de Kirsanov présente une économie d'atomes désavantageuse par rapport à la réaction de Staudinger, elle présente plusieurs avantages : l'obtention de l'intermédiaire stable aminophosphonium, l'utilisation d'amines primaires plutôt que des azotures et la grande variété d'amines primaires disponible pour la réaction.

Cette réaction a été largement développée au laboratoire. Elle a permis par exemple la synthèse de phosphasalens qui sont les analogues phosphorés des salens.<sup>87</sup> La synthèse générale utilise la méthode modifiée de la réaction de Kirsanov. La synthèse d'un phosphasalen est présentée dans le Schéma 31 (Bas). Elle démarre par la bromation de la phosphine *in situ* suivie par la réaction avec l'éthylènediamine et la tributylamine pour générer le précurseur aminophosphonium. Celui-ci est déprotoné avec quatre équivalents d'une base forte pour donner le phosphasalen.<sup>88</sup> La méthode de synthèse originelle a été utilisée en 2015 par L. Albrecht pour obtenir un précurseur stable d'organocatalyseur chiral à base d'iminophosphorane (Schéma 31).<sup>89</sup>

<sup>87</sup> Mustieles Marìn, I. Oxidation of phosphasalen complexes. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2018.

<sup>88</sup> Cao, T.-P.-A.; Labouille, S.; Auffrant, A.; Jean, Y.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P., *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10029-10037.

<sup>89</sup> Krawczyk, H.; Dzięgielewski, M.; Deredas, D.; Albrecht, A.; Albrecht, Ł., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 10268-10277.

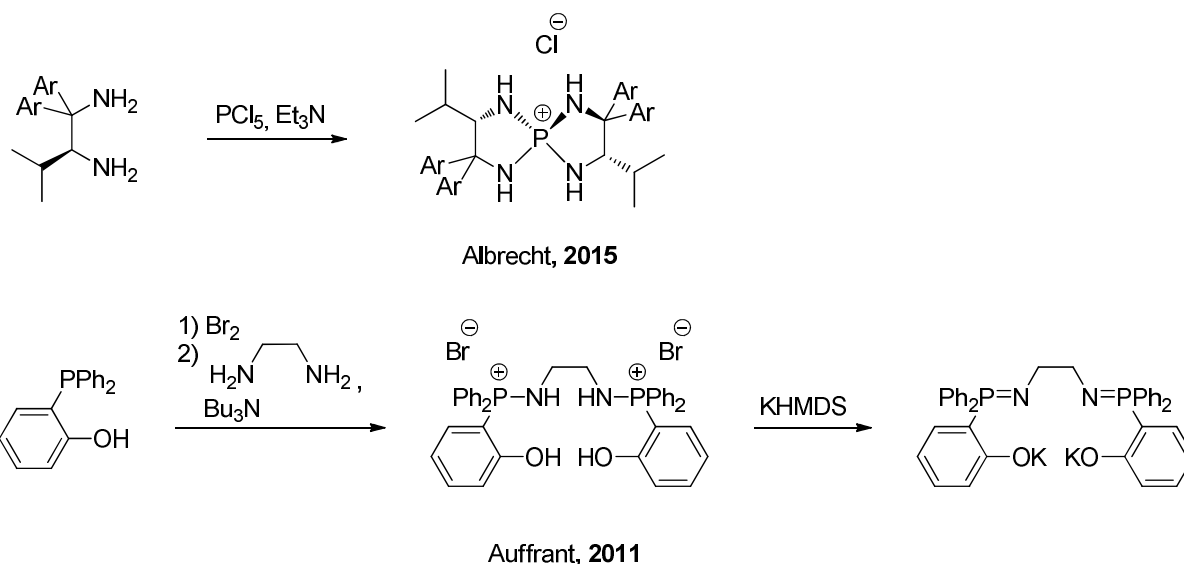


Schéma 31- Applications de la réaction de Kirsanov.

### II.5) Réactivité

La réactivité organique des iminophosphoranes peut être soulignée par les deux exemples ci-dessous. Ceux-ci mettent en lumière les difficultés de synthèse qui pourront être rencontrées ultérieurement dans ce manuscrit.

#### a. Hydrolyse

L'atome de phosphore étant au degré d'oxydation V, la fonction iminophosphorane est stable en milieu aérobie. En revanche, du fait du caractère électrophile de l'atome de phosphore dans la fonction iminophosphorane, elle présente une tendance à se décomposer en présence d'eau à la fois en milieu acide et en milieu basique. En synthèse organique cette réactivité a permis d'utiliser les azotures comme des synthons d'amines primaires.<sup>90</sup> Cette réaction est appelée réduction de Staudinger qui est formellement différente de la réaction de Staudinger.

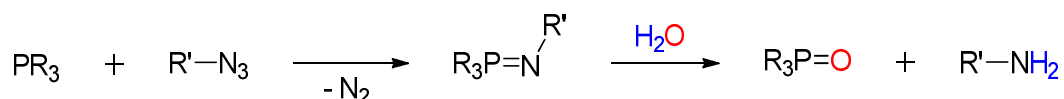


Schéma 32- Schéma général de la réduction de Staudinger.

La réduction de Staudinger est très largement utilisée en synthèse, néanmoins la production d'une quantité stœchiométrique d'oxyde de triphénylphosphine rend parfois

<sup>90</sup> Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F., *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353-1406.

complexe la purification des produits, ce qui a conduit au développement de cette réaction en milieu hétérogène.<sup>91</sup> L'économie d'atomes est également mauvaise à cause de l'oxyde de triphénylphosphine, par conséquent des systèmes catalytiques en phosphine ont été développés nécessitant malgré tout l'utilisation de réducteurs sacrificiels comme les siloxanes.<sup>92</sup>

La réactivité des iminophosphoranes avec l'eau implique donc l'utilisation de solvants secs lorsque des molécules comportant cette fonction sont synthétisées.

### b. Aza-Wittig

Dès ses premières publications, H. Staudinger postule et décrit la réactivité des iminophosphoranes avec des fonctions carbonylées donnant lieu à la formation d'une double liaison C=N. Par exemple, il décrit la réactivité de la fonction iminophosphorane avec le dioxyde de carbone pour former l'isocyanate correspondant (Schéma 33). Comme une grande partie de la réactivité organique des iminophosphoranes, la force motrice de la réaction est la formation d'oxyde de triphénylphosphine.

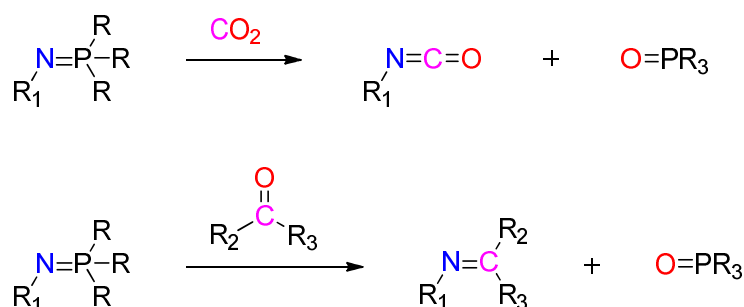


Schéma 33- Exemples de réactivités type aza-Wittig.

Il a néanmoins fallu attendre plusieurs décennies et notamment les travaux de G. Wittig sur la formation d'alcènes<sup>93</sup> pour que cette réactivité soit utilisée plus largement pour la synthèse organique.<sup>94</sup> Cette méthodologie a fait l'objet de nombreuses publications notamment pour la synthèse d'hétérocycles contenant un atome d'azote.<sup>95</sup> Ses bons rendements et ses conditions relativement douces ont également incité plusieurs groupes à

<sup>91</sup> Ayesa, S.; Samuelsson, B.; Classon, B., *Synlett* **2008**, 2008, 97-99.

<sup>92</sup> Lenstra, D. C.; Wolf, J. J.; Mecinović, J., *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 6536-6545.

<sup>93</sup> Wittig, G.; Schöllkopf, U., *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318-1330.

<sup>94</sup> Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; de los Santos, J. M., *Tetrahedron* **2007**, 63, 523-575.

<sup>95</sup> Molina, P.; Vilaplana, M. J., *Synthesis* **1994**, 1994, 1197-1218; Fresneda, P. M.; Molina, P., *Synlett* **2004**, 2004, 1-17; Wei, H.; Li, Y.; Xiao, K.; Cheng, B.; Wang, H.; Hu, L.; Zhai, H., *Org. Lett.* **2015**, 17, 5974-5977; Hirota, S.; Sakai, T.; Kitamura, N.; Kubokawa, K.; Kutsumura, N.; Otani, T.; Saito, T., *Tetrahedron* **2010**, 66, 653-662.

l'utiliser en synthèse totale (Schéma 34).<sup>96</sup> Un exemple plus récent décrit une polymérisation multicomposant de poly(amidine).<sup>97</sup>

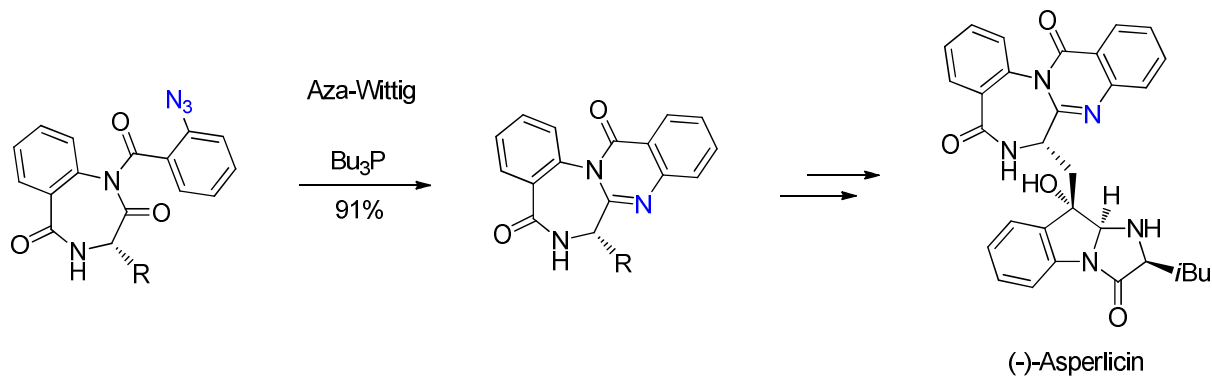


Schéma 34- Exemple de synthèse totale utilisant une réaction de type aza-Wittig.

<sup>96</sup> He, F.; Foxman, B. M.; Snider, B. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6417-6418.

<sup>97</sup> Xu, L.; Hu, R.; Tang, B. Z., *Macromolecules* **2017**, *50*, 6043-6053.

### III Ligands pinceurs iminophosphorane et objectifs de ce travail

#### III.1) Ligands pinceurs iminophosphorane

Si les ligands pinceurs permettent une grande versatilité de structures, la fonction iminophosphorane a été peu associée à ce type de ligands. Les premiers pinceurs comportant un iminophosphorane sont les dianions géminés précurseurs de carbènes qui ont fait l'objet de revues en 2008 et 2019.<sup>98</sup> Parmi les exemples notables, il est possible de citer les complexes de M. Bochmann qui sont les analogues iminophosphoranes des ligands bis(imino)pyridines de P. J. Chirik (Schéma 35, Gauche). M. Bochmann décrit la synthèse et la coordination de ces ligands avec le fer, le cobalt ou le nickel. Néanmoins, malgré une structure qui ressemble à celle des bis(imino)pyridines, ces complexes sont de mauvais catalyseurs de la polymérisation de l'éthylène.<sup>99</sup>

Un autre exemple de complexe comportant un ligand pinceur avec une fonction iminophosphorane est présenté au Schéma 35 (droite). Z.-X. Wang a développé un complexe de nickel(II) permettant le couplage de sel d'aryltriméthylammonium avec un organozincique.<sup>100</sup>

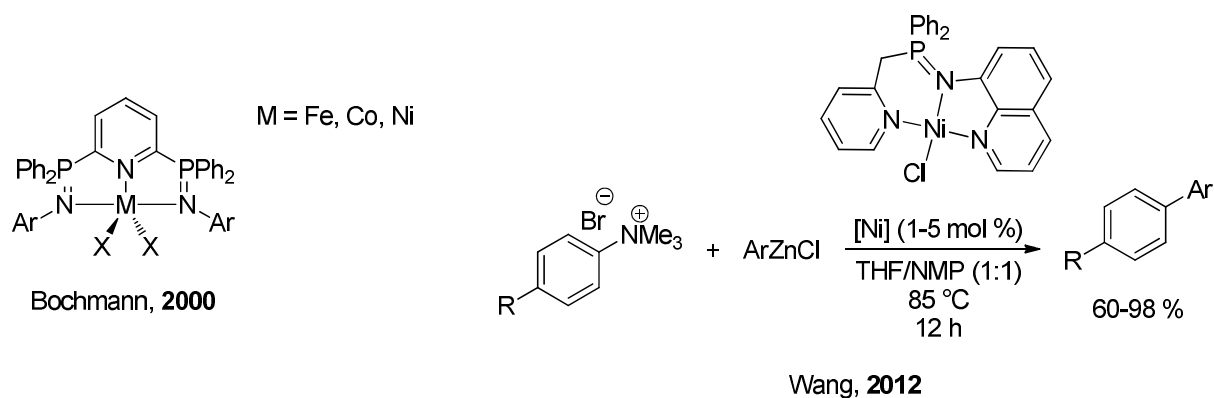


Schéma 35- Ligands pinceurs iminophosphorane.

Les ligands pinceurs iminophosphoranes qui présentent une propriété de coopération métal-ligand sont rares. Un exemple, issu des travaux du laboratoire, a été décrit en 2006. La

<sup>98</sup> Cantat, T.; Mézailles, N.; Auffrant, A.; Le Floch, P., *Dalton Trans.* **2008**, 1957-1972; Fustier-Boutignon, M.; Nebra, N.; Mézailles, N., *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8555-8700.

<sup>99</sup> Dawson, D. M.; Walker, D. A.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 459-466.

<sup>100</sup> Zhang, Q.; Zhang, X.-Q.; Wang, Z.-X., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10453-10464.

réaction du complexe de ruthénium(II), comportant une fonction amine, avec une base forte dans l'*iso*-propanol conduit à la formation d'un complexe de ruthénium hydrure-amidure (Schéma 36). Les résultats de catalyse de l'hydrogénation de cétones par transfert étaient néanmoins décevants.<sup>101</sup> Le second exemple présente une réactivité proche des ligands coopératifs à motif pyridine décrits par D. Milstein. Lors de la réaction entre un ligand pinceur bis(iminophosphorane)pyridine dissymétrique possédant des protons acides en position benzylique et le précurseur [Yb(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>DME], un complexe déaromatisé au niveau de la pyridine est obtenu (Schéma 36, Bas).<sup>102</sup>

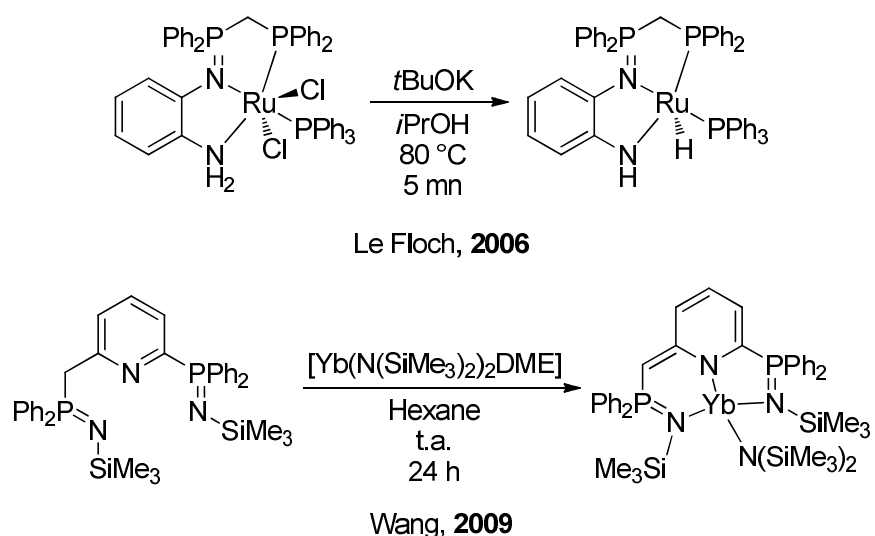


Schéma 36- Ligands pinceurs coopératifs comprenant un iminophosphorane.

### III.2) Objectifs de ce travail

Comme décrit précédemment, l'association entre un ligand pinceur et une fonction iminophosphorane est peu développée dans la littérature. Ce travail vise à développer des ligands pinceurs dissymétriques portant une fonction iminophosphorane pouvant introduire également un site coopératif.

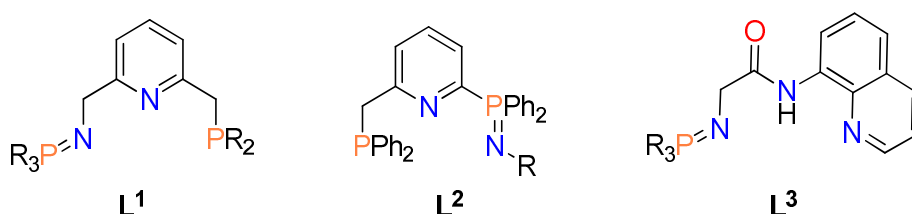


Schéma 37- Ligands étudiés dans ce travail.

<sup>101</sup> Boubekeur, L.; Ulmer, S.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P., *Organometallics* **2006**, 25, 315-317.

<sup>102</sup> Chai, Z.-Y.; Wang, Z.-X., *Dalton Trans.* **2009**, 8005-8012.

Le second chapitre portera sur la synthèse d'un ligand dissymétrique à cœur pyridine portant des groupements latéraux iminophosphorane et phosphine ( $L^1$ ), l'étude de leur coordination avec le ruthénium(II) et le fer(II) ainsi que la réactivité des espèces formées notamment en catalyse.

Le troisième chapitre visera à synthétiser des analogues de  $L^1$  qui diffèrent par la position de la fonction iminophosphorane. La coordination de ces ligands  $L^2$  sera entreprise avec un métal de fin de transition comme le cuivre(I). La réactivité des espèces formées avec différents substrats sera ensuite décrite.

Le quatrième chapitre sera consacré au développement d'une famille de ligands pinceurs possédant une fonction amide centrale et un groupement latéral quinoline. L'étude de leur coordination avec le palladium et le nickel sera développée et amènera à présenter un réarrangement original du ligand.

Ces chapitres sont suivis d'une partie expérimentale, rédigée en anglais, décrivant les espèces synthétisées au cours de ce travail de doctorat.





## **Chapitre II**

# **Coordination et réactivité d'un ligand mixte phosphine-iminophosphorane aux métaux du groupe 8**

## I Synthèse des ligands

La synthèse et l'étude de la coordination de ligands mixtes iminophosphorane-phosphine ont été envisagées. En effet, le laboratoire avait précédemment développé des ligands pinceurs iminophosphoranes symétriques dont un exemple est présenté dans le Schéma 38.<sup>103</sup> Cependant la charge partielle portée par l'atome d'azote de l'imino-phosphorane rend la déprotonation d'un proton en  $\alpha$  de celui-ci difficile. La faible acidité des protons benzyliques empêche d'accéder à des systèmes coopératifs comme décrits dans l'introduction. Il a donc été entrepris de modifier ces ligands afin de désymétriser les bras et d'introduire de nouvelles fonctions.

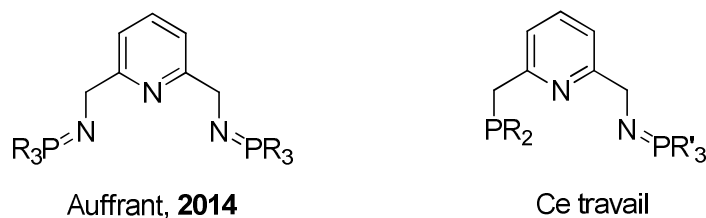


Schéma 38- Ligands pinceurs bis-iminophosphorane.

### I.1) Synthèse de l'intermédiaire clé 2-(azidométhyl)-6-(chlorométhyl)pyridine

Une désymétrisation efficace représente un défi synthétique. En effet, la coexistence d'une fonction phosphine et une fonction iminophosphorane impose des contraintes pour la synthèse. La fonction iminophosphorane doit être introduite avant la fonction phosphine *via* la méthode de Staudinger car le précurseur d'imino-phosphorane est un azoture qui réagirait avec la phosphine portée par un autre ligand pour former des mélanges complexes oligomériques ou polymériques. Il a donc été envisagé de modifier la synthèse des ligands symétriques rappelée dans le Schéma 39.

<sup>103</sup> Cheisson, T.; Auffrant, A., *Dalton Trans.* **2014**, 43, 13399 - 13409.

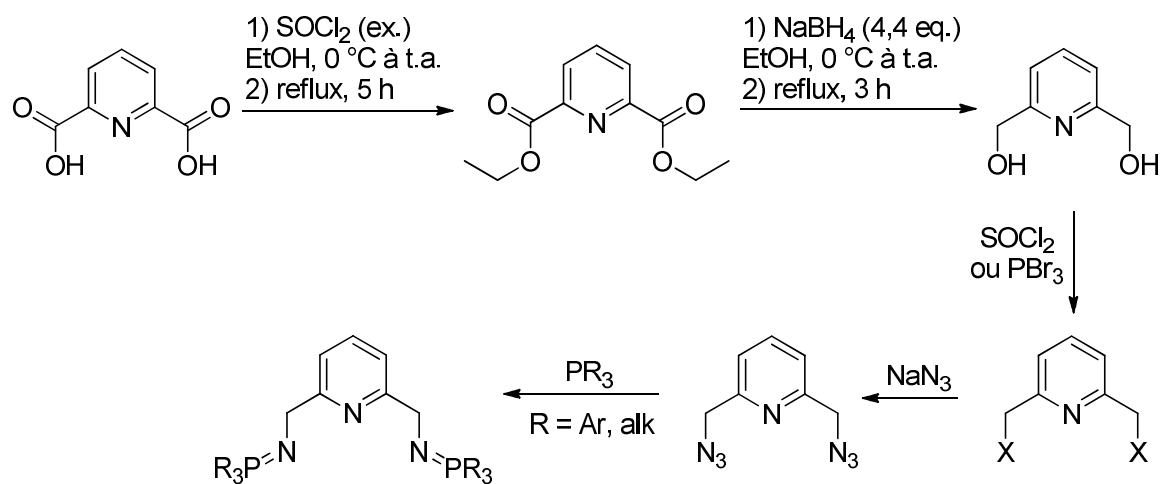


Schéma 39- Synthèse générale des ligands pinceurs symétriques.

Tout d'abord l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique ou acide dipicolinique est estérifié dans l'éthanol *via* un intermédiaire de chlorure d'acyle obtenu grâce à la réaction avec le chlorure de thionyle. Le diester obtenu est ensuite réduit en dialcool correspondant avec le borohydrure de sodium dans l'éthanol comme présenté dans le Schéma 40 selon une procédure déjà publiée.<sup>104</sup>

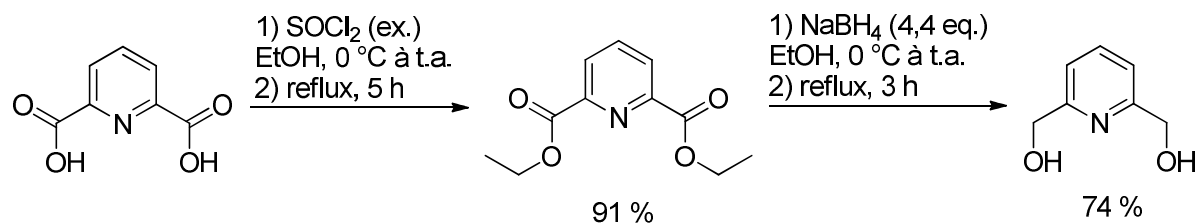


Schéma 40- Synthèse du diol.

La désymétrisation de l'alcool obtenu est l'étape qui limite les rendements de la réaction. La méthode retenue ici est celle qui utilise la mono-tosylation du diol.<sup>105</sup> Celle-ci nécessite un excès d'oxyde d'argent(I) et une attention particulière à la stœchiométrie en chlorure de tosylo pour éviter une trop grande formation du sous-produit bis-tosylé. La purification se fait grâce à une chromatographie sur colonne de silice avec un rendement de 73 %.

<sup>104</sup> Su, H., *et al.*, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14480-14483.

<sup>105</sup> Bevilacqua, V., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5872-5876.

Une fois le tosylate synthétisé, il est possible de le substituer par un azoture par une procédure modifiée de la littérature.<sup>106</sup> Cette substitution se fait dans le DMSO avec un excès d'azoture de sodium.

Le composé chloré est ensuite obtenu après réaction avec un excès de chlorure de thionyle. Le rendement de cette réaction est presque quantitatif, ce qui conduit à un rendement sur les trois étapes de 60 % (Schéma 41).

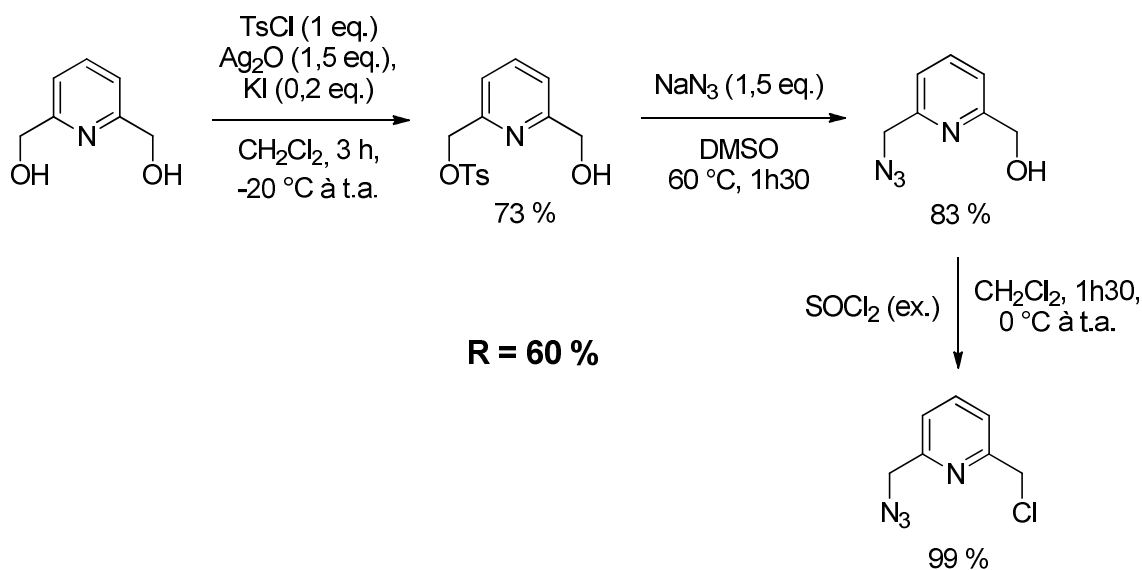


Schéma 41- Synthèse de l'intermédiaire 2-(azidométhyl)-6-(chlorométhyl)pyridine.

## 1.2) Introduction de l'imino-phosphorane

Le composé obtenu permet ensuite d'introduire la fonction imino-phosphorane grâce à la réaction de Staudinger entre le bras azoture et la triphénylphosphine dans l'éther diéthylique. Un dégagement gazeux est observé rapidement, il est dû à la libération de diazote caractéristique de l'avancement de la réaction. Ce dernier peut aussi être suivi par la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ*, l'apparition d'un singulet à 7,13 ppm montre la formation de l'imino-phosphorane (Figure 6). Ce déplacement correspond bien aux déplacements typiques observés d'imino-phosphoranes de triphénylphosphine.<sup>107</sup>

<sup>106</sup> Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T., *Synthesis* **1997**, 1997, 413-414.

<sup>107</sup> Foster, R. S.; Adams, H.; Jakobi, H.; Harrity, J. P. A., *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 4049-4064; Brewer, M.; Rich, D. H., *Org. Lett.* **2001**, 3, 945-948.

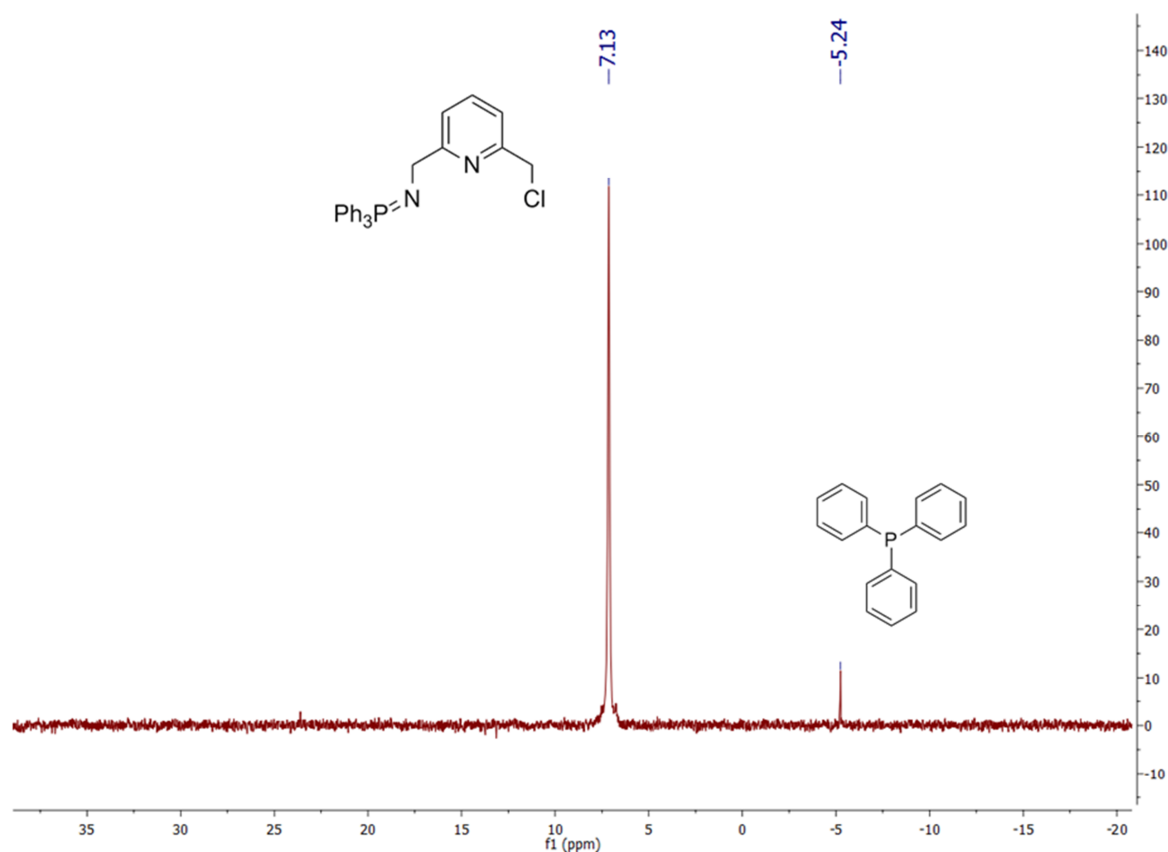


Figure 6- Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* ( $\text{Et}_2\text{O}$ ).

La réaction de Staudinger est ici quantitative et l'unique sous-produit formé est le diazote, il a donc été préféré de faire une synthèse en un pot (« *one-pot* ») du produit final.

L'introduction du groupement phosphine peut se faire en partant de la diphénylphosphine selon une procédure modifiée de la littérature.<sup>108</sup> Une solution de diphénylphosphure de lithium ( $\text{LiPPh}_2$ ) est donc préparée séparément en procédant à l'addition de *n*-butyllithium à  $-78$  °C sur une solution de diphénylphosphine dans le tétrahydrofurane. La formation du phosphure est observable à l'apparition d'une couleur rouge soutenue. Le suivi de la réaction peut être réalisé à l'aide de la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ*, le phosphure résonne sous la forme d'un singulet à  $-26,3$  ppm. La solution de  $\text{LiPPh}_2$  est ensuite ajoutée goutte à goutte à  $0$  °C à la solution étherée de l'iminophosphorane. La réaction est rapide et, après concentration du milieu réactionnel, du pentane est ajouté pour faire précipiter le ligand. La poudre obtenue est filtrée et lavée plusieurs fois avec du pentane. Le spectre  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du ligand présente deux singulets : le premier à  $7,46$  ppm correspond à la fonction iminophosphorane et son déplacement est très peu modifié par rapport à l'étape intermédiaire ; le second à  $-11,29$  ppm

<sup>108</sup> Liu, C.-Y.; Chen, D.-Y.; Cheng, M.-C.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T., *Organometallics* **1995**, *14*, 1983-1991.

est caractéristique d'une aryle-phosphine. Le ligand est obtenu sous forme d'un adduit avec du chlorure de lithium qui peut être confirmé par la RMN  $^7\text{Li}$  avec un singulet à  $-0,5$  ppm.

Partant de l'acide dipicolinique, la synthèse représentée au Schéma 42 se fait en 7 étapes pour un rendement total de 37 %.

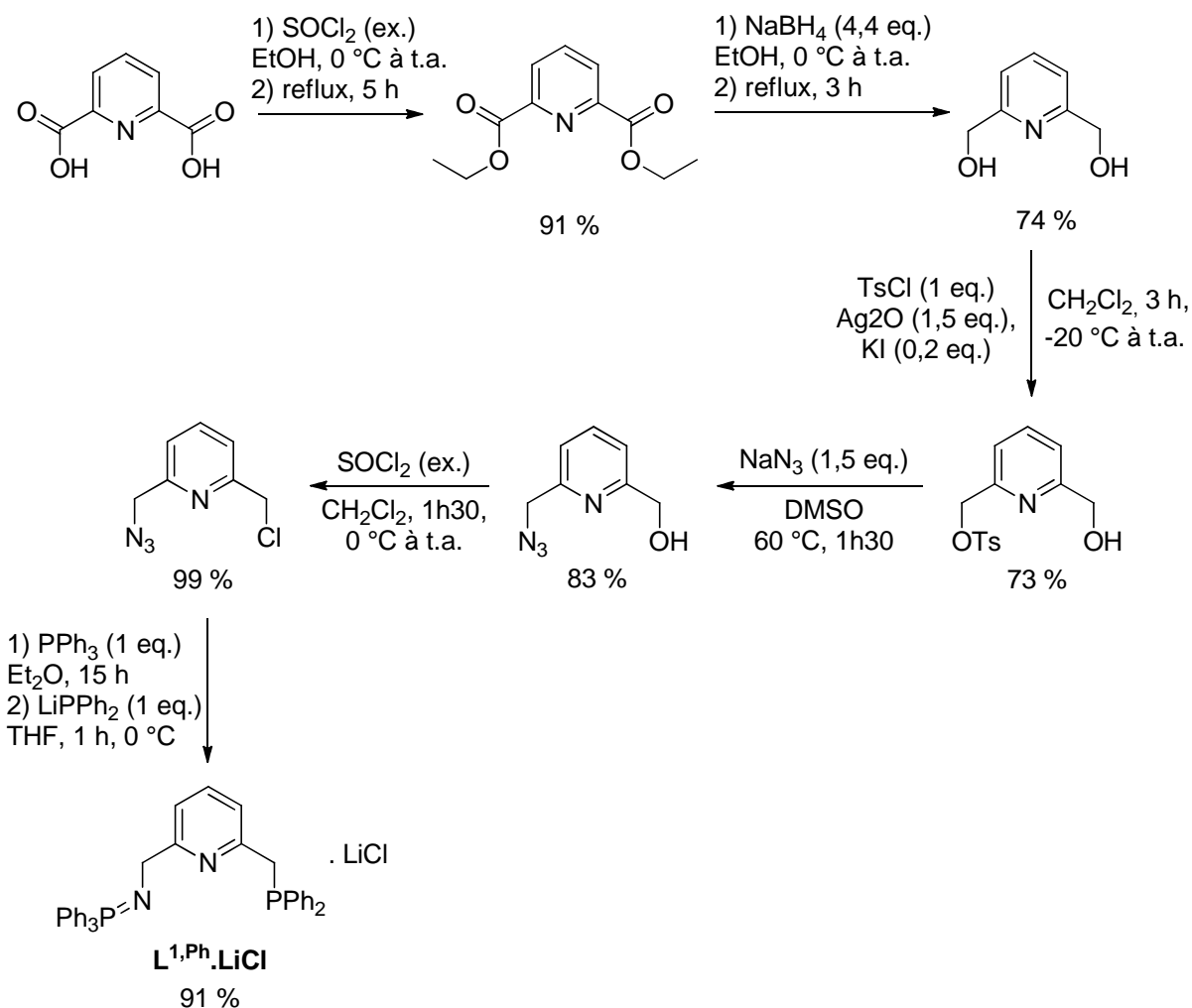


Schéma 42– Synthèse totale du ligand  $\text{L}^{1,\text{Ph}}$ .

### 1.3) Synthèse de dérivés cyclohexyles

La synthèse d'un analogue de  $\text{L}^{1,\text{Ph}}$  différant par la nature des substituants du phosphore a ensuite été entreprise. L'introduction de dérivés cyclohexyles permettrait d'augmenter l'encombrement stérique et la basicité de la fonction iminophosphorane, et ainsi potentiellement modifier les propriétés des complexes formés.

La synthèse de ce ligand dérivé est très similaire à celle de  $\text{L}^{1,\text{Ph}}$ . Seule la dernière étape change, la tricyclohexylphosphine est utilisée à la place de la triphénylphosphine lors de la réaction de Staudinger avec l'azote. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* révèle l'apparition d'un

singulet à 22,3 ppm. Bien qu'utilisant une phosphine plus donneuse que dans le cas de la triphénylphosphine, la réaction est lente à cause du fort encombrement stérique inhérent aux substituants cyclohexyles de la phosphine.<sup>109</sup> Ce dernier limite l'extrusion du diazote lors de la réaction.

Le bras phosphine est ensuite introduit de la même manière que précédemment à l'aide d'une substitution nucléophile sur le bras chloré avec du diphénylphosphure de lithium dans le THF (Schéma 43). A nouveau, la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* est une méthode de choix pour valider l'obtention du produit ; le spectre révèle deux singulets : le premier à 30,4 ppm est celui de l'iminophosphorane et le second à -10 ppm est celui de la phosphine. Alors que dans le cas de  $L^{1,\text{Ph}}$  le déplacement de l'iminophosphorane est très peu changé entre l'intermédiaire et le produit final, le même déplacement est ici beaucoup plus impacté avec un différentiel de 8 ppm entre les deux produits. Cela indique une plus forte interaction que précédemment entre la fonction iminophosphorane et le sel de chlorure de lithium.

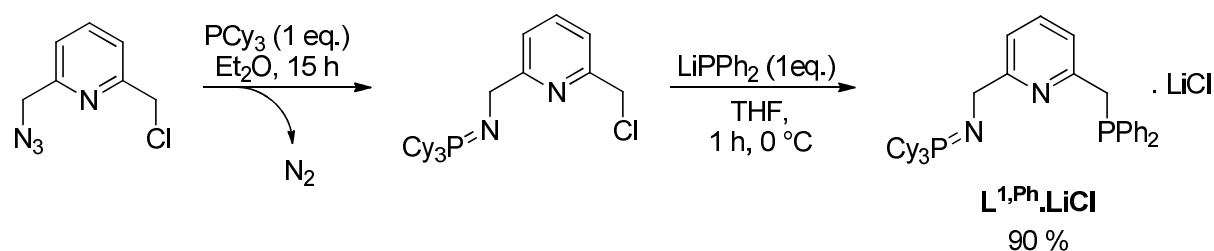


Schéma 43- Synthèse de l'analogue  $L^{1,\text{Cy}}$ .

Une nouvelle famille de ligands pinceurs mixtes phosphine-iminophosphorane a ainsi été synthétisée dont les structures sont rappelées en Schéma 44.

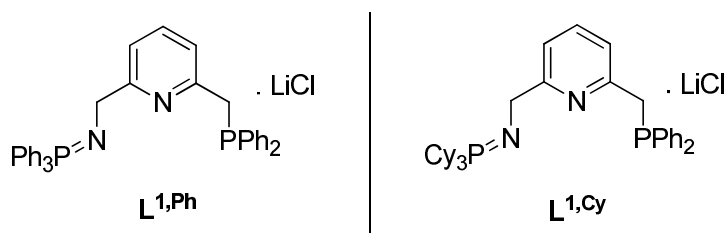


Schéma 44- Famille de ligands  $L^1$ .

<sup>109</sup> Staudinger, H.; Meyer, J., *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646.



## II Coordination au ruthénium et réactivité

Une fois que ces ligands furent synthétisés, leur coordination aux métaux du groupe 8 a été étudiée et plus particulièrement au ruthénium(II). Les ligands pinceurs sont souvent associés à ce métal car sa configuration  $d^6$  privilégie la géométrie octaédrique, c'est également un métal qui stabilise bien les hydrures dont les complexes métalliques sont souvent impliqués dans les processus catalytiques que ce soit en tant qu'espèces actives ou intermédiaires réactionnels. De plus les complexes de ruthénium(II) présentent l'intérêt d'être diamagnétiques, ce qui rend l'analyse par spectroscopie RMN bien plus aisée.

### II.1) Travaux préliminaires avec un précurseur dichlorure

L'étude de la coordination en vue d'obtenir des espèces hydrures a été initiée avec des espèces dichlorures de ruthénium(II) dans le cadre d'une thèse précédente au laboratoire.<sup>110</sup> Les résultats obtenus dans le cadre de l'obtention d'espèces hydrures furent décevants. Un résumé de ces résultats est présenté en Schéma 45.

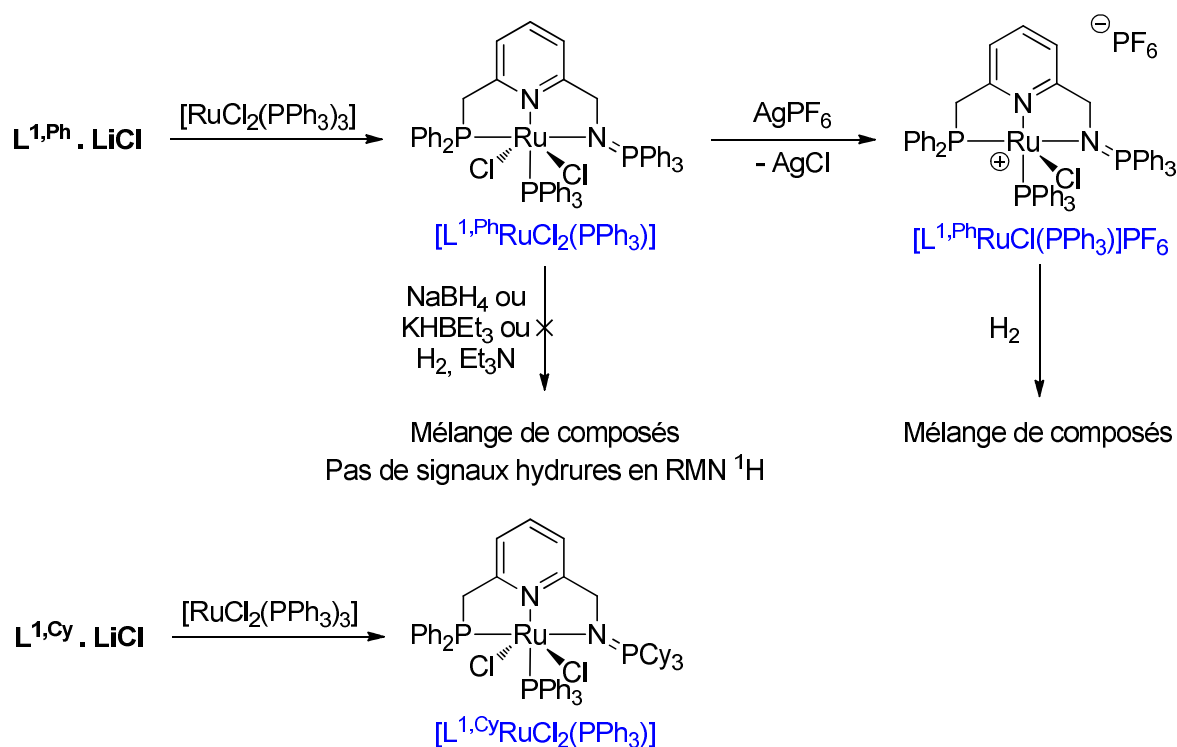


Schéma 45- Résumé de la synthèse et la réactivité des complexes dichlorures de ruthénium(II).

<sup>110</sup> Cheisson, T. Synthèse et réactivité de complexes à ligand iminophosphorane : des métaux de transition aux actinides Ecole polytechnique, Palaiseau, 2015.

Dans le cas des deux ligands, la coordination avec le précurseur  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  a permis d'isoler les complexes octaédriques  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$  et  $[\text{L}^{1,\text{Cy}}\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$  après libération de deux équivalents de triphénylphosphine. Les deux complexes diffèrent par la position de la triphénylphosphine. Dans le cas de  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ , la triphénylphosphine se retrouve en position *trans* par rapport à la pyridine, alors que dans le cas de  $[\text{L}^{1,\text{Cy}}\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$  un ligand chlorure occupe cette position. Cette différence a été attribuée au plus grand encombrement stérique provoqué par les substituants cyclohexyles de l'imino-phosphorane qui impose la position apicale à la triphénylphosphine. Les complexes obtenus sont électroniquement et stériquement saturés, et il n'a pas été possible de les modifier pour induire une réactivité.

La génération de complexes hydrures à partir de ces espèces *via* différentes méthodes a été entreprise sans succès : la substitution d'un ligand chlorure par un hydrure en utilisant notamment des borohydrures tels que  $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{KHB}(\text{Et})_3$ , ainsi que l'addition directe de dihydrogène sur le complexe dichlorure ou sur un intermédiaire cationisé grâce à un sel d'argent.

## *II.2) Coordination de $\text{L}^{1,\text{Ph}}$ avec un précurseur hydrure*

### a. Orthoméallation

L'échec de la substitution des ligands chlorures a donc conduit à modifier l'approche synthétique et envisager d'utiliser un précurseur de ruthénium comprenant déjà un hydrure. L'utilisation de précurseurs carbonylés est, dans ce cas, à proscrire du fait de la formation de produits secondaires à cause de la réactivité type aza-Wittig des ligands et des complexes formés.<sup>111</sup> L'intérêt s'est donc porté sur le précurseur  $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ .

La réaction de ce précurseur avec le ligand  $\text{L}^{1,\text{Ph}}$  dans le toluène conduit à la formation d'un nouveau complexe observable par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Le spectre se compose d'un doublet de doublet à 72,0 ppm (attribué au bras phosphine), ainsi que deux doublets à 59,7 et 41,1 ppm qui correspondent respectivement à la triphénylphosphine et à l'imino-phosphorane. De plus le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$  présente un signal à -16,57 ppm correspondant à l'hydrure. C'est un doublet de doublet ( $^2\text{J}_{\text{P,H}} = 31,5$  et  $22,5$  Hz) dont la valeur et la similarité des

<sup>111</sup> Scondo, A.; Dumarcay, F.; Marsura, A.; Barth, D., *J. Supercrit. Fluids* **2010**, 53, 60-63.

constantes de couplage suggèrent que l'hydrure est en *cis* des deux phosphines et donc que la triphénylphosphine est en position apicale

Cependant le complexe formé n'est pas stable et évolue lentement en un nouveau produit. La réaction est complète en une semaine à température ambiante ou en une nuit à reflux du toluène. Trois nouveaux pics sont observés en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  : deux doublets à 53,3 et 48,4 ppm ( $^2J_{\text{P,H}} = 31$  Hz) ainsi qu'un singulet à 48,2 ppm qui a été attribué à l'iminophosphorane notamment grâce aux spectres 2D (Figure 7). Une caractéristique notable de ce nouveau complexe est l'absence de résonance d'hydrure en RMN  $^1\text{H}$ .

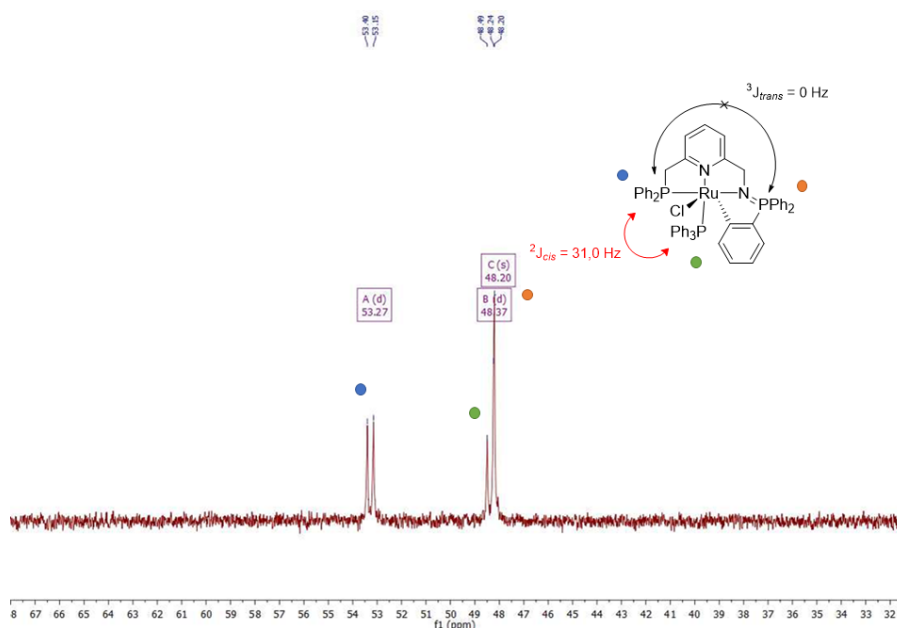


Figure 7- Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[L^{1,\text{Cyclomet}}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)]$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

La structure de diffraction des rayons X, présentée en Figure 8, révèle une espèce cyclométallée résultant de l'activation C-H en *ortho* d'un substituant phényle de l'iminophosphorane et à la libération de  $\text{H}_2$ . La réactivité de la position *ortho* a déjà été observée pour des iminophosphoranes de triarylphosphine dans le cadre de la lithiation de cette dernière<sup>112</sup> ou de la cyclométallation avec des métaux de transition.<sup>113</sup>

Dans cette structure, le ruthénium adopte une géométrie octaédrique dont les atomes N1, N2, P2, P3 et Ru1 sont presque coplanaires. En revanche, la fonction iminophosphorane se voit très fortement déformée du fait de la liaison ruthénium-carbone, l'angle Ru1-N1-P1 est de

<sup>112</sup> Boubekur, L.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Demange, M.; Auffrant, A.; Le Floch, P., *Organometallics* **2006**, 25, 3091-3094.

<sup>113</sup> Bielsa, R.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P., *Dalton Trans.* **2008**, 1787-1794; Aguilar, D.; Bielsa, R.; Contel, M.; Lledós, A.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P., *Organometallics* **2008**, 27, 2929-2936.

111,4° et P1 est à 1,47 Å du plan de coordination principal formé par les atomes N1, N2, P2 et P3. Ce dernier est presque perpendiculaire au plan formé par les atomes C11-N1-P1-C9 (angle de 89,4°). Ces déformations peuvent expliquer la faible interaction magnétique entre P1 et P2 et également l'absence de couplage  $^3J_{P,P}$  en RMN comme présenté dans la Figure 7. La liaison Ru-C formée mesure 2,072(3) Å et est en *trans* du ligand chlorure dont la liaison au ruthénium est allongée (2,5412(7) Å) comparativement à  $[L^{1,Ph}RuCl_2(PPh_3)]$  (2,4168(7) Å).

La très faible symétrie rend difficile l'analyse directe des spectres RMN  $^{13}C$  et  $^1H$ , cependant les RMN 2D HSQC, HMBC fournissent de nombreuses informations : les protons du métallacycle sont blindés (déplacements entre 6,35 et 7,40 ppm), il est possible d'attribuer tous les carbones de ce dernier, en particulier le carbone métallé dont le déplacement est de 191,2 ppm.<sup>114</sup> Cette valeur est en accord avec des résultats de la littérature pour des iminophosphoranes cyclométallés.<sup>115</sup> En revanche, le grand nombre de carbones et la faible symétrie de la molécule rendent complexe l'attribution des autres carbones.

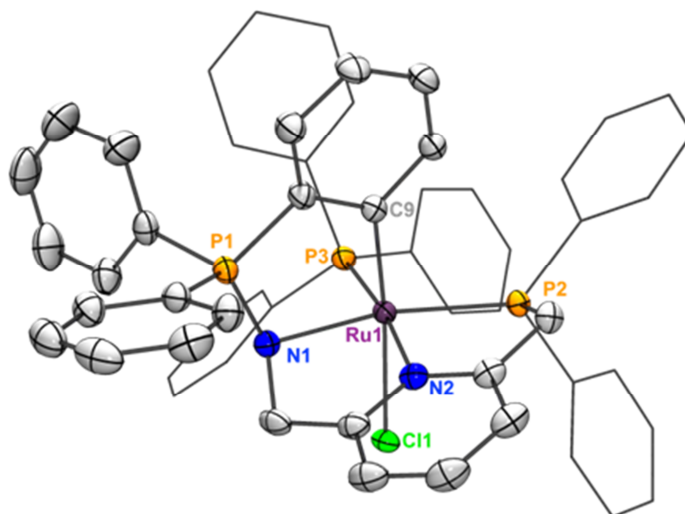


Figure 8- ORTEP de  $[L^{1,Cyclomet}RuCl(PPh_3)]$ . Une molécule et demie de benzène et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Certains phényles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1–Ru1 2.193(2), P2–Ru1 2.2821(8), N2–Ru1 2.094(2), P3–Ru1 2,3087(8), Cl1–Ru1 2,5412(7), C9–Ru1 2,072(3); N1–Ru1–P2 157.49(7), N2–Ru1–P4 173.08(7), C9–Ru1–Cl1 172.69(8), N1–Ru1–N2 76.6(1), P2–Ru1–N2 80.94(7), P2–Ru1–P3 104.23(3), N1–Ru1–P3 98.26(7), Cl1–Ru1–N1 88.08(7), Cl1–Ru1–P2 91.65(3), Cl1–Ru1–N2 86.35(7), Cl1–Ru1–P3 88.88(3), C9–Ru1–N2 88.9(1), C9–Ru1–N1 85.4(1), C9–Ru1–P3 95.34(8), C9–Ru1–P2 80.94(7).

<sup>114</sup> Cheisson, T.; Mazaud, L.; Auffrant, A., *Dalton Trans.* **2018**, 47, 14521 - 14530.

<sup>115</sup> Aguilar, D.; Bielsa, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P., *Organometallics* **2011**, 30, 642-648.

## b. Réactivité du complexe cyclométallé

La réactivité du complexe cyclométallé a ensuite été sondée. Il a d'abord été mis à réagir avec des sources d'hydrures telles que le catecholborane, le triphénylsilane ou le pinacolborane. Même après plusieurs jours et en chauffant à 50 °C, la RMN  $^{31}\text{P}$  ne permet pas d'observer l'évolution du complexe ; la RMN  $^1\text{H}$ , quant à elle, révèle l'absence de pic avec un déplacement négatif qui est caractéristique d'espèces hydrures de ces complexes (Schéma 46).

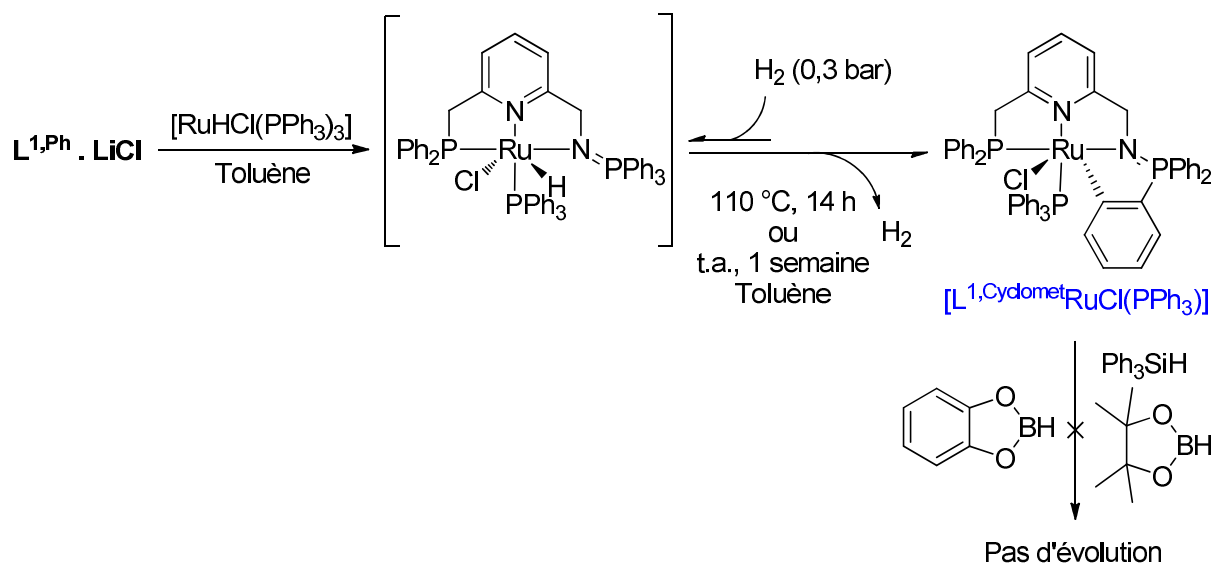


Schéma 46- Synthèse et réactivité d'un complexe cyclométallé.

En revanche la réaction de formation du complexe cyclométallé s'avère réversible malgré une cinétique lente. Après addition de 0,3 bar de dihydrogène sur le complexe cyclométallé dans le THF- $d_8$  dans un tube J-Young, un jeu de trois pics caractéristique du complexe hydrures apparaît lentement. Au bout de 48 h à température ambiante, la conversion est d'environ 50 %. La présence de dihydrogène en solution est confirmée par un singulet à 4,55 ppm en RMN  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ . La formation de l'hydrures est validée par un singulet à -16,57 ppm.

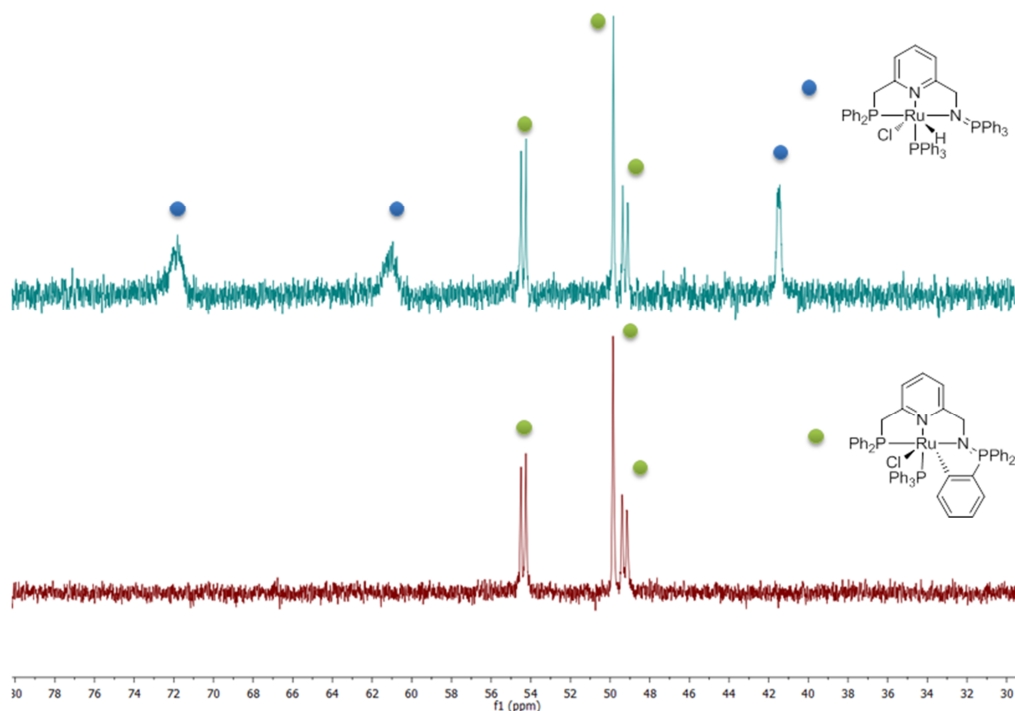


Figure 9- Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans le THF- $d_8$  de  $[\text{L}^{1,\text{Cyclomet}}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)]$ . Haut : 72h à 40 °C après ajout de  $\text{H}_2$ . Bas : Avant ajout de  $\text{H}_2$ .

### II.3) Coordination de $\text{L}^{1,\text{Cy}}$ avec un précurseur hydrure

#### a. Coordination

En partant du principe que l'activation C-H serait plus difficile sur un carbone hybridé  $\text{sp}^3$ , la coordination de  $\text{L}^{1,\text{Cy}}$  avec  $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$  a été réalisée. De la même manière que pour  $\text{L}^{1,\text{Ph}}$ , la réaction a été conduite dans le benzène à température ambiante. Après une nuit, la RMN  $^{31}\text{P}$  *in situ* indique un mélange d'isomères A et B (A étant l'isomère majoritaire) dans un ratio approximatif de 2 : 1.

En effet, la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans le THF- $d_8$  présente deux jeux de trois résonnances (Figure 10) que l'analyse des spectres 2D permet d'attribuer :

- Pour l'isomère A : un doublet large apparent à 68,0 ppm ( $^2\text{J}_{\text{P,P}} = 37,0$  Hz), un doublet à 65,2 ppm ( $^2\text{J}_{\text{P,P}} = 37,0$  Hz) et un doublet à 51,8 ppm ( $^3\text{J}_{\text{P,P}} \sim 7,5$  Hz) qui correspondent respectivement au bras phosphine, à la triphénylphosphine et à l'iminophosphorane.
- Pour l'isomère B : un doublet de doublet à 77,9 ppm ( $\text{J}_{\text{P,P}} \sim 34,0$  Hz et 16 Hz), un doublet à 58,2 ppm ( $\text{J}_{\text{P,P}} \sim 34,0$  Hz) et un doublet à 54,4 ppm ( $\text{J}_{\text{P,P}} \sim 16$  Hz) qui

correspondent respectivement au bras phosphine, à la triphénylphosphine et à l'iminophosphorane.

Du fait de la présence de deux isomères, l'analyse des spectres RMN proton est difficile. Cependant l'étude attentive des spectres 2D permet d'attribuer certaines résonnances notables. Pour l'isomère A, les protons benzyliques du bras phosphine sont des doublets à 3,88 et 4,09 ppm avec une constante de couplage géminale de 16 Hz similaire à celle observée pour ce ligand. Ceux en  $\alpha$  de l'iminophosphorane sont également des doublets à 4,85 et 4,75 ppm avec une constante de couplage géminale de 15 Hz. L'hydrure, quant à lui, résonne à -14,4 ppm. Pour l'isomère B minoritaire, les déplacements des protons du bras phosphine sont 5,41 et 3,63 ppm, ceux proches de l'iminophosphorane résonnent à 4,75 et 4,85 ppm. Le déplacement de l'hydrure est de -15,6 ppm.

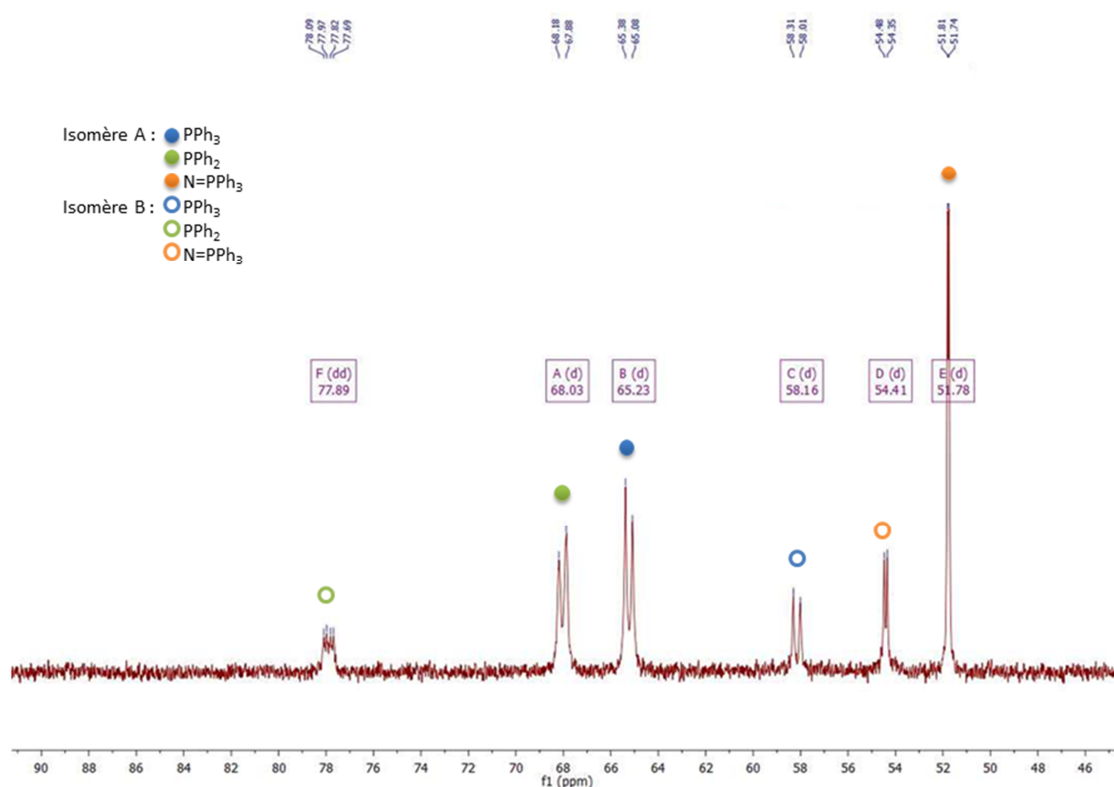


Figure 10- Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{L}^{1,\text{Cy}}\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)]$  dans le  $\text{THF-}d_8$ .

Des cristaux de l'un des deux isomères ont pu être obtenus depuis une solution concentrée de toluène. L'analyse par diffraction des rayons X de ceux-ci révèle deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Le complexe possède une géométrie octaédrique déformée avec l'hydrure et le chlorure en position apicale comme présenté dans la Figure 11. La triphénylphosphine est, quant à elle, située dans le plan du ligand pincer en *trans* de la pyridine à 2,276(1) Å du ruthénium. Comme observé précédemment pour ce type

de complexes, l'atome de phosphore de la fonction iminophosphorane est hors du plan de coordination principal formé par les atomes N1-N2-P2-P3 à une distance de 1,41 Å.

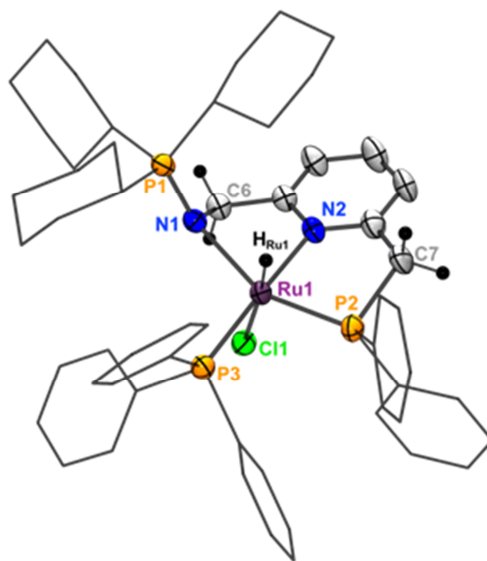


Figure 11- ORTEP de  $[L^{1.Cy}RuHCl(PPh_3)]$ . Les atomes d'hydrogène à l'exception de  $H_{Ru1}$  et ceux liés aux carbones C6 et C7 ainsi qu'une des deux molécules indépendantes de l'unité asymétrique ont été omis pour plus de clarté. Les phényles et les cyclohexyles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^\circ$ ) sélectionnés : N1–P1 1.612(3), HRu1–Ru1 1.57(5), N1–Ru1 2.269(3), P2–Ru1 2.217(1), N2–Ru1 2.107(4), P3–Ru1 2.276(1), Cl1–Ru1 2.603(1); N1–Ru1–P2 154.61(9), HRu1–Ru1–Cl1 175(2), P3–Ru1–N2 176.3(1), N1–Ru1–N2 75.3(1), P2–Ru1–N2 82.0(1), Cl1–Ru1–N1 87.32(9), Cl1–Ru1–P2 102.51(4), N2–Ru1–Cl1 86.3(1), N1–Ru1–P3 105.70(9), P2–Ru1–P3 97.70(4), Cl1–Ru1–P3 90.18(4), N1–Ru1–HRu1 89(2), N2–Ru1–HRu1 96(2), P2–Ru1–HRu1 82(2), P3–Ru1–HRu1 87(2).

L'unité asymétrique est composée de deux molécules qui présentent une relation d'énantiométrie, la figure ci-dessous montre les deux molécules selon le même axe P-Ru-N<sub>py</sub>.

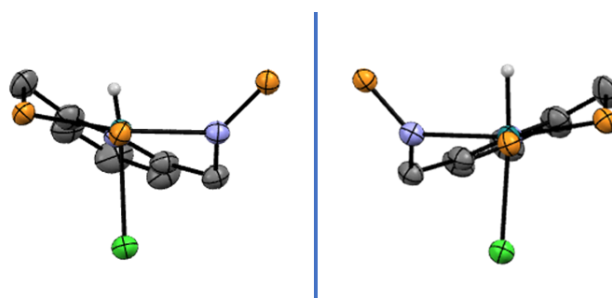


Figure 12- ORTEP de  $[L^{1.Cy}RuHCl(PPh_3)]$ . Représentation des deux molécules indépendantes de l'unité asymétrique selon l'axe PPh<sub>3</sub>-Ru-N<sub>pyr</sub>. Les atomes d'hydrogène à l'exception des hydrures ont été omis pour plus de clarté. Les phényles et les cyclohexyles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci.



## b. Réactivité avec une base forte

Le complexe  $[L^{1,Cy}RuHCl(PPh_3)]$  présente une bonne stabilité thermique à l'échelle de plusieurs jours, par conséquent la déprotonation d'un proton benzylique a été testée. L'addition d'un équivalent de KHMDS à une solution de  $[L^{1,Cy}RuHCl(PPh_3)]$  conduit à un complexe déaromatisé  $[L^{1,Cy*}RuH(PPh_3)]$  présenté dans le Schéma 47.

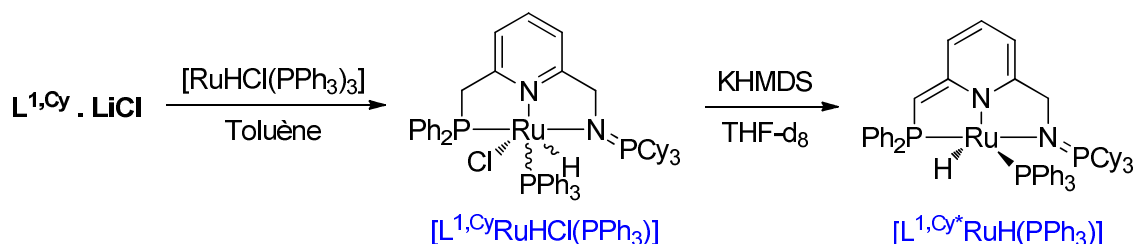


Schéma 47- Synthèse et réactivité d'un complexe hydrure.

Il est intéressant de noter que le mélange d'isomères donne un produit unique après ajout de KHMDS dans le THF- $d_8$ .

Ce produit est caractérisé par trois signaux en RMN  $^{31}P\{^1H\}$  : deux doublets à 99,0 ppm ( $^2J_{P,P} = 60.0$  Hz) et 51,1 ppm ( $^3J_{P,P} = 15.0$  Hz), et un doublet de doublet à 64,1 ppm ( $J_{P,P} = 60.0$  et 15.0 Hz) qui correspondent respectivement à la triphénylphosphine, à la fonction iminophosphorane et au bras phosphine. Le signal de l'hydrure est à -12,30 ppm et se présente sous la forme d'un doublet de doublet ( $^2J_{P,H} = 50.0$  and 14.5 Hz) comme présenté en Figure 13. Des expériences de découplage sélectif ont permis l'attribution de la plus grande constante de couplage au couplage avec la triphénylphosphine qui est donc en *trans* de l'hydrure. Le complexe déaromatisé présente une stabilité limitée en solution sur de longues durées.

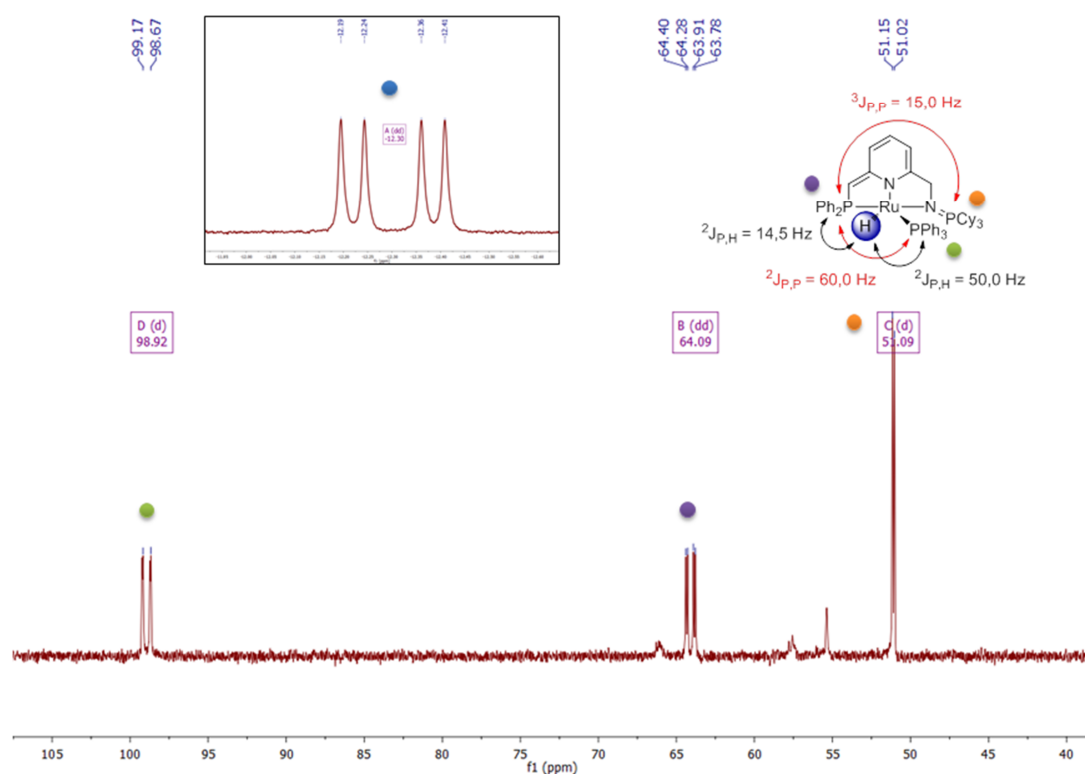


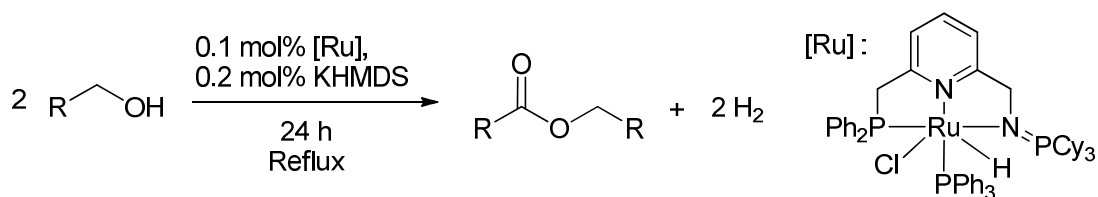
Figure 13- Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{L}^{1,\text{Cy}^*}\text{RuH}(\text{PPh}_3)]$  dans le THF- $d_8$ . Encart : Signal de l'hydrure en RMN  $^1\text{H}$  (fenêtre spectrale : de -12,00 à -12,60 ppm).

## II.4) Catalyse

### a. Couplage déshydrogénant d'alcools primaires

Une fois un complexe de ruthénium hydrure stable également capable de déaromatisation *via* une déprotonation en position benzylique obtenu, son application en catalyse a été envisagée. D'autant plus que la stabilité de l'espèce déaromatisée pourrait être augmentée en présence d'un substrat. Ainsi le couplage déshydrogénant d'alcools primaires a été exploré.

La réaction a été conduite avec 0,1 mol% de  $[\text{RuL}^{1,\text{Cy}}\text{HCl}(\text{PPh}_3)]$ , 0,2 mol% de KHMDS dans l'alcool à reflux ou alors au reflux du toluène lorsque l'ester formé n'est pas liquide pendant 24 heures. La conversion a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2. Du fait de la stabilité moyenne du complexe déaromatisé, la déprotonation est effectuée *in situ* même si le groupe de Milstein a précédemment montré que les résultats sont meilleurs en introduisant le catalyseur actif directement dans le mélange réactionnel.



Substrat	T (°C)	Conversion (%) <sup>a</sup>
Pentan-1-ol	138	82
Hexan-1-ol	157	71
Alcool benzylique <sup>b</sup>	115	71
Alcool 4-méthylbenzylique <sup>b</sup>	115	76
Alcool 4-chlorobenzylique <sup>b</sup>	115	26

Tableau 2- Tableau récapitulatif de la catalyse du couplage déshydrogénant d'alcools primaires.  
<sup>a</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H. <sup>b</sup> Réaction dans le toluène.

Dans le cas des alcools aliphatiques les résultats sont bons avec des conversions qui varient entre 71 et 82 %. Cependant, dans le cas de l'alcool benzylique avec un chlorure en *para*, la conversion est plus faible. D'une manière générale, ce catalyseur n'est pas aussi efficace que d'autres catalyseurs à base de ruthénium comprenant un ligand pinceurs PNN avec une amine décrits dans la littérature.<sup>116</sup> Ceci peut s'expliquer par une moins bonne stabilité de l'espèce déaromatisée ou un plus fort encombrement de la sphère de coordination de  $[\text{RuL}^{1,\text{Cy}}\text{HCl}(\text{PPh}_3)]$  à cause de la triphénylphosphine qui diminue l'accessibilité du substrat au centre métallique.

#### b. Couplage déshydrogénant d'alcools et d'amines primaires

Comme décrit lors du chapitre introductif, l'hémilabilité du ligand peut modifier l'issue de la réaction catalytique. Pour rappel, le groupe de Milstein a montré qu'à partir des mêmes substrats le produit d'une réaction peut être différent à l'aide d'une modification fine du ligand. Il a notamment travaillé sur le couplage déshydrogénant d'alcools primaires et d'amines primaires.<sup>117</sup> Les deux catalyseurs utilisés sont présentés dans le Schéma 48. Ces deux derniers se différencient par la nature du ligand : le premier est de type PNN avec un bras amine potentiellement labile, alors que le second est porteur de deux phosphines. Le complexe PNP catalyse la formation d'imines alors que le complexe PNN catalyse la formation d'amides. Durant la réaction avec le complexe de PNP l'aldéhyde intermédiaire se dissocie du métal pour former un hémiaminal en solution qui subit une déshydratation pour

<sup>116</sup> Spasyuk, D.; Smith, S.; Gusev, D. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2772-2775; Zhang, J.; Leitun, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841.

<sup>117</sup> Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Science* **2007**, *317*, 790-2; Gnanaprakasam, B.; Zhang, J.; Milstein, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468-1471.

former *in fine* l'imine. Dans l'autre cas, la labilité du bras amine permet l'attaque nucléophile sur l'aldéhyde qui reste dans la sphère de coordination du métal. Cette attaque est suivie d'une déshydrogénation pour donner l'amide. Ces mécanismes ont été étayés par les calculs du groupe de Wang pour la synthèse d'imines<sup>118</sup> ou d'amides.<sup>119</sup>

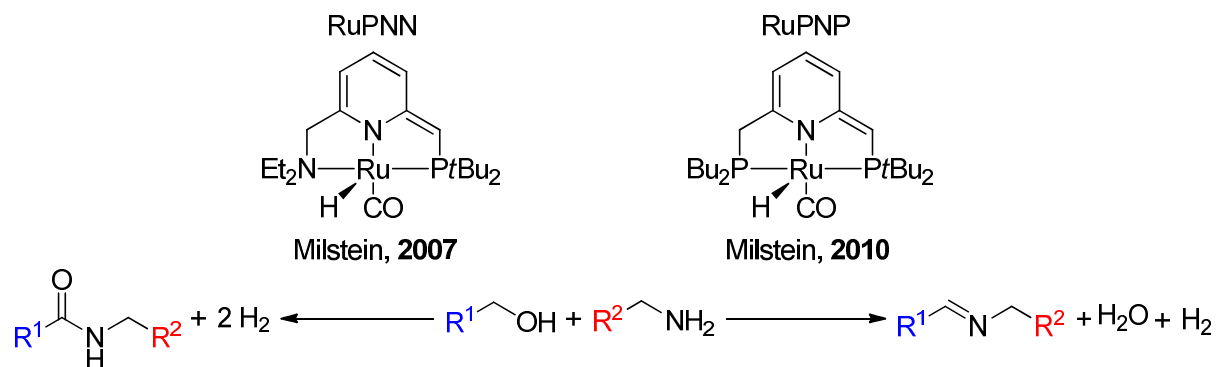


Schéma 48- Catalyse de couplage déshydrogénant d'alcools avec des amines primaires et impact de la nature du ligand sur la réaction.

Dans le but de mieux appréhender le comportement de  $[\text{RuL}^{1,\text{Cy}}\text{HCl}(\text{PPh}_3)]$  face à un substrat, le couplage déshydrogénant de la benzylamine et de l'hexan-1-ol a été étudié (Schéma 49). La réaction a été conduite au reflux du toluène sous flux d'azote durant 27 heures en présence d'un léger excès de benzylamine.

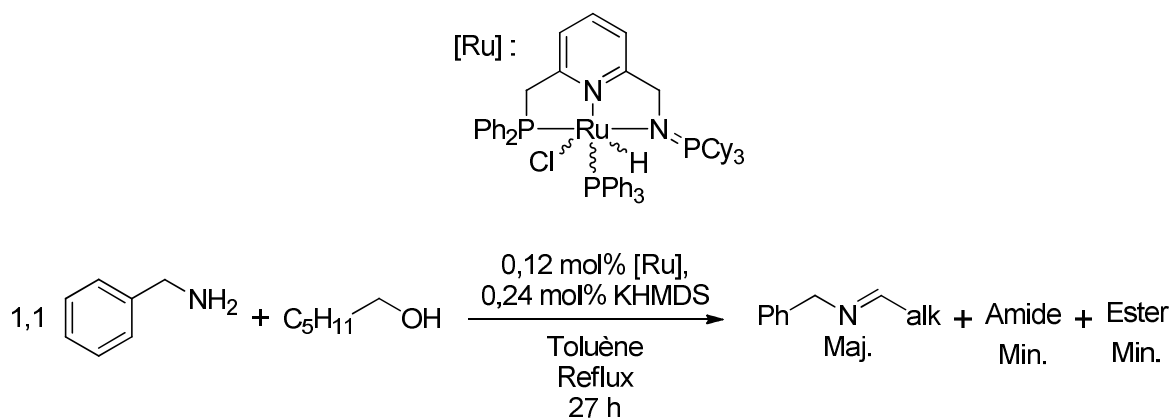


Schéma 49- Catalyse de couplage déshydrogénant de benzylamine et d'hexan-1-ol.

Le résultat de la réaction a pu être étudié par la RMN  $^1\text{H}$ , un spectre du mélange réactionnel est présenté en Figure 14, il montre :

- La présence des produits de départ (triplet à 3,60 ppm ( $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz) et singulet à 3,87 ppm, pour respectivement l'alcool et l'amine).

<sup>118</sup> Li, H.; Wang, X.; Wen, M.; Wang, Z.-X., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 5011-5020.

<sup>119</sup> Li, H.; Wang, X.; Huang, F.; Lu, G.; Jiang, J.; Wang, Z.-X., *Organometallics* **2011**, 30, 5233-5247.

- La formation majoritaire de l'imine, à l'origine du singulet à 4,56 ppm, correspondant au CH<sub>2</sub> en α de l'azote, et au triplet à 7,78 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4,9 Hz) caractéristique du CH de l'imine.
- La formation minoritaire d'ester et d'amide, dont les signaux sont respectivement le triplet à 4,06 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz) et le doublet à 4,43 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5,7 Hz).

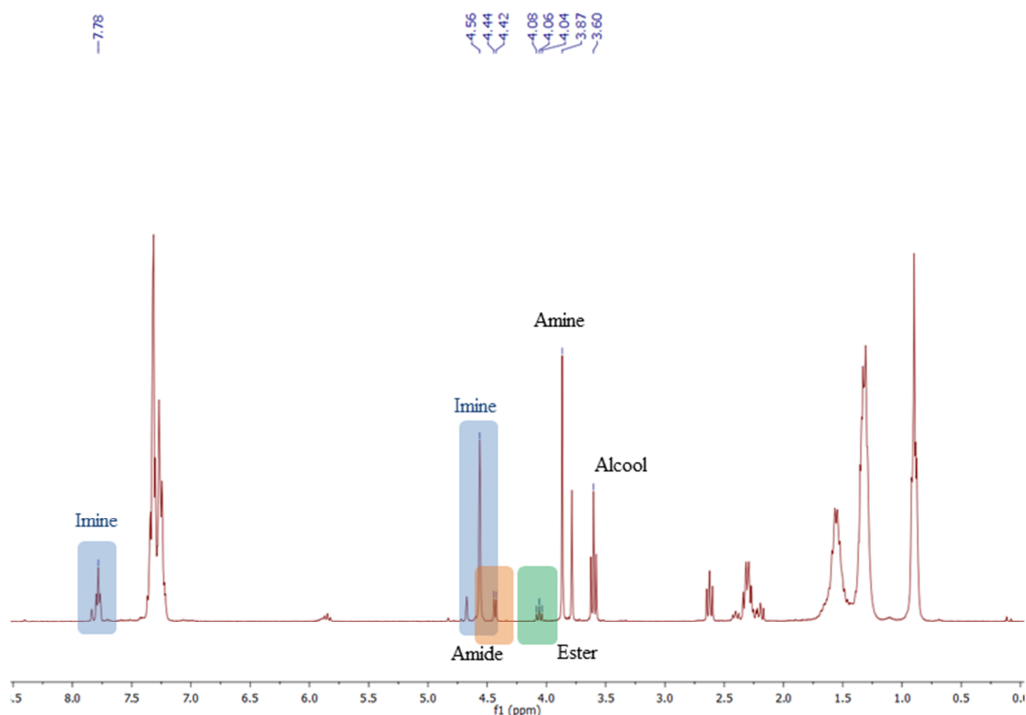


Figure 14- Spectre RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel dans le chloroforme-*d*<sub>1</sub> après 27h à reflux du toluène.

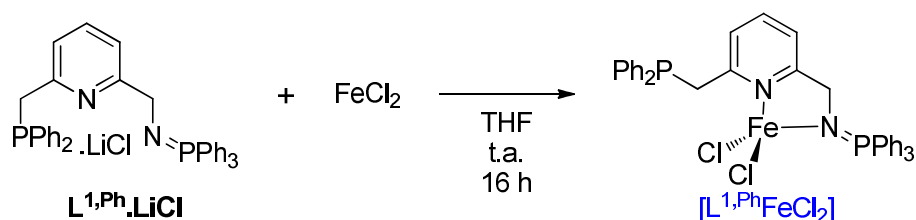
En considérant que [RuL<sup>1,Cy</sup>HCl(PPh<sub>3</sub>)] a un mécanisme comparable aux complexes pinceurs de Milstein RuPNN et RuPNP décrits plus haut, la production majoritaire d'imine semble indiquer que, dans ces conditions, le bras iminophosphorane reste lié au centre métallique durant le processus catalytique. De plus, conformément aux résultats observés par le groupe de Milstein<sup>117</sup> et rationalisés par le groupe de Wang<sup>118</sup>, la formation d'ester et d'amide est minoritaire. En effet, la cinétique de couplage aldéhyde-amine est meilleure que celle du couplage aldéhyde-alcool.

### III Coordination au fer et réactivité

Durant les dernières décennies un effort de recherche conséquent a été porté par de nombreux groupes dans le but de mettre au point des systèmes catalytiques innovants utilisant des métaux de la première période.<sup>120,121</sup> En effet, la raréfaction des ressources en métaux nobles comme le ruthénium ou le palladium a conduit à une augmentation drastique de la valeur monétaire de ces métaux.<sup>122</sup> Les ligands pinceurs ont d'ores et déjà été utilisés avec succès dans des catalyseurs au fer.<sup>123</sup>

#### III.1) Coordination avec un précurseur fer dichlorure

D'une manière similaire aux travaux précédents sur le ruthénium, il a d'abord été entrepris la complexation du ligand  $L^{1,Ph}$  avec le dichlorure de fer dans le THF (Schéma 50).



La disparition des signaux caractéristiques du ligand est observée durant le suivi de la réaction *via* RMN  $^{31}P\{^1H\}$  *in situ*, cela semble indiquer une complexation du ligand pour former un complexe paramagnétique. Après une nuit d'agitation à température ambiante, un précipité de couleur vert pâle se forme. Après plusieurs lavages avec du THF pour retirer le sel de chlorure de lithium et séchage sous vide, une poudre de couleur pâle est obtenue avec un rendement de 62 %.

L'analyse de la RMN  $^1H$  confirme la formation d'un complexe paramagnétique, avec des signaux fortement blindés et déblindés (signaux larges à 230,01, 60 et - 61,85 ppm) comme présenté en Figure 15.

<sup>120</sup> Mukherjee, A.; Milstein, D., *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435-11469.

<sup>121</sup> Chakraborty, S.; Leitius, G.; Milstein, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2074-2078.

<sup>122</sup> FastMarkets & Denver Gold Group. Historical Palladium Prices. <https://www.denvergold.org/precious-metal-prices-charts/historical-palladium-prices/> (Juin 2019).

<sup>123</sup> Butschke, B.; Feller, M.; Diskin-Posner, Y.; Milstein, D., *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4428-4437; Langer, R.; Leitius, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120-2124.

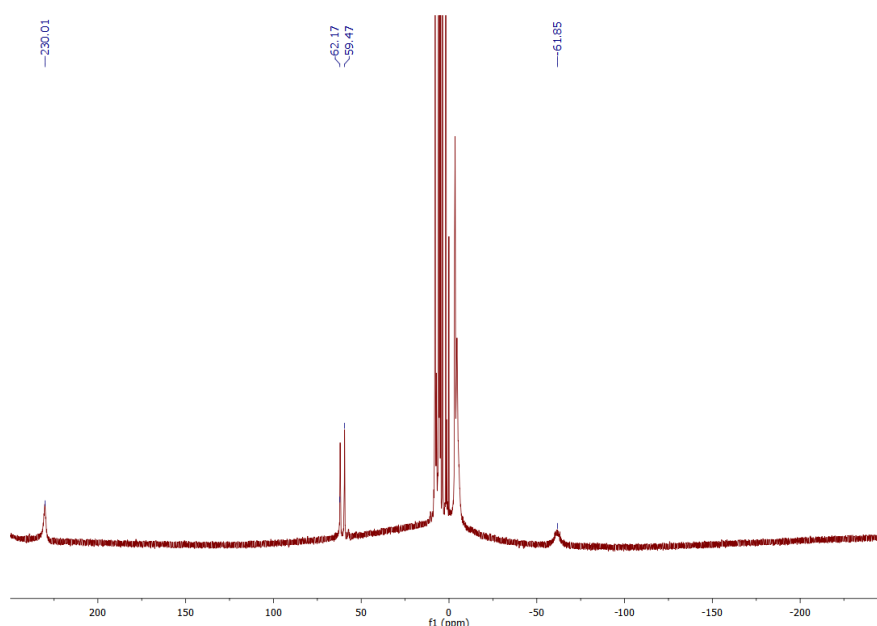


Figure 15- Spectre  $^1\text{H}$  de  $[\text{L}^{1.\text{Ph}}\text{FeCl}_2]$  dans le  $\text{DCM-d}_2$ .

Il est donc difficile de tirer des informations structurales du spectre RMN. La structure a pu être élucidée par la diffraction des rayons X sur des cristaux obtenus depuis une solution saturée de THF (Figure 16). L'atome de fer présente une géométrie tétraédrique déformée ( $\tau_4 = 0,85$ )<sup>124</sup> coordonné seulement par les azotes de la pyridine et du bras iminophosphorane. La formation d'un métallacycle à 5 chaînons induit une déformation puisque, par exemple, l'angle N2–Fe1–N1 est de 80.66°. La liaison iminophosphorane mesure 1,609 Å, cette distance est allongée par rapport au ligand libre du fait de la coordination. Le bras phosphine n'est pas coordonné au centre métallique, il pointe à l'opposé du métal pour diminuer au maximum les interactions stériques entre les substituants phényles. Cette structure démontre la bonne affinité de l'imino-phosphorane pour le fer(II), en effet sa coordination est privilégiée à celle de la phosphine.

<sup>124</sup> Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P., *Dalton Trans.* **2007**, 955-964.

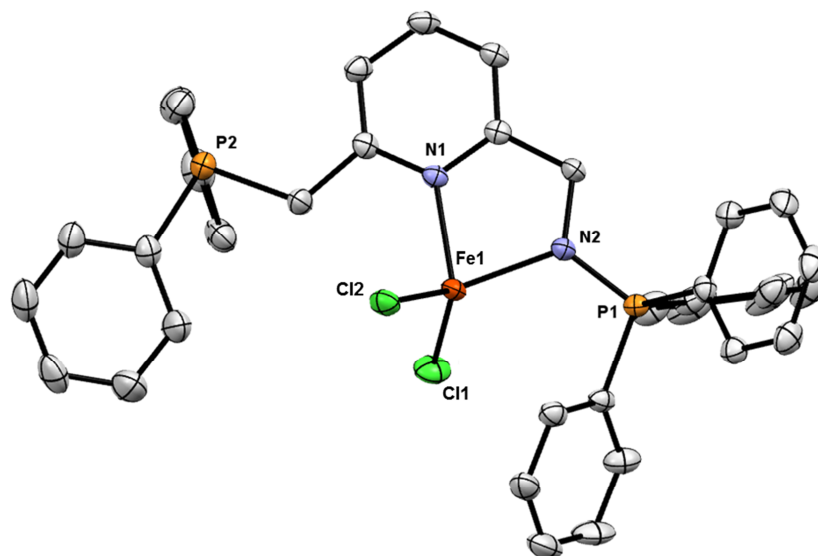


Figure 16- ORTEP de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$ . Une molécule de THF et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Fe1–N2 2.043(2), Fe1–N1 2.104(2), Fe1–Cl1 2.2639(7), Fe1–Cl2 2.2830(6), P1–N2 1.609(2), N2–Fe1–N1 80.66(7), N2–Fe1–Cl1 114.00(6), N1–Fe1–Cl1 108.54(5), N2–Fe1–Cl2 118.79(6), N1–Fe1–Cl2 105.80(5), Cl1–Fe1–Cl2 120.20(3).

Du fait de son paramagnétisme en solution, la mesure du moment magnétique en solution selon la méthode d'Evans a été menée à bien.<sup>125</sup> Le moment magnétique calculé est de  $4,8 \mu_B$  qui correspond à un spin de 2 d'après la formule « spin-only » :  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ . Cette valeur est en accord avec un complexe haut-spin de fer(II) dans une géométrie tétraédrique.

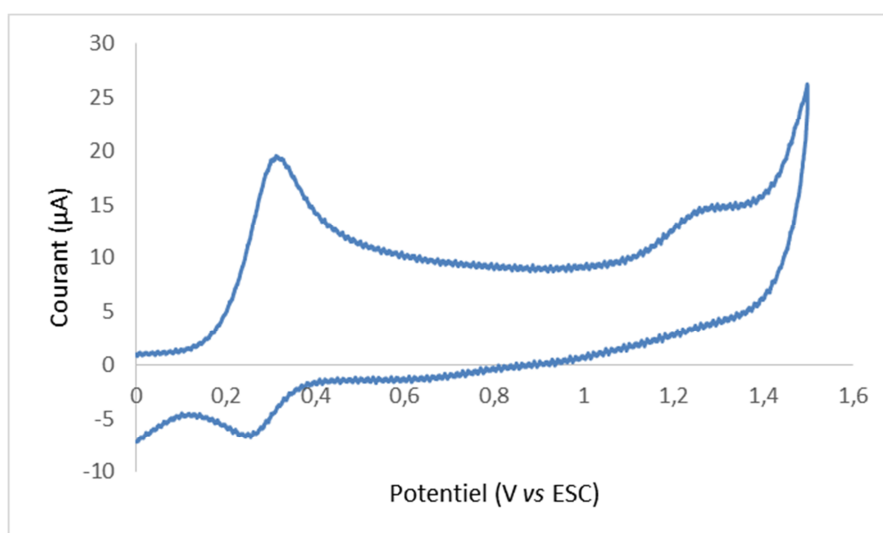


Figure 17- Voltampérogramme cyclique en oxydation de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  dans le dichlorométhane.

<sup>125</sup> Schubert, E. M., *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 62; Piguët, C., *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 815.



La voltampérométrie cyclique du complexe montre deux oxydations à  $E_1 = 0,28$  V et  $E_2 = 1,26$  V. Le premier est un phénomène quasi-réversible alors que le second ne l'est pas. La première oxydation est attribuée au couple  $Fe^{II}/Fe^{III}$ , celle-ci se fait à un potentiel inférieur à ceux rencontrés pour des complexes de fer dichlorures possédant un ligand bidentate iminopyridine (1,1 V dans l'acétonitrile)<sup>126</sup> ou un ligand bipyridine (0,9 V dans le dichlorométhane).<sup>127</sup> Dans la fenêtre de potentiels explorée (jusqu'à - 2 V) aucune réduction n'a pu être mise en évidence.

### III.2) Réactivité de $[L^{1,Ph}FeCl_2]$

#### a. Substitution d'un ligand chlorure

La substitution des ligands chlorures du fer a été envisagée en utilisant différents borohydrures.  $NaBH_4$  et  $KHBEt_3$  n'ont pas donné satisfaction dans aucune des conditions testées. Si un changement de couleur est observé dans tous les cas, des mélanges de produits sont obtenus et le paramagnétisme de certains des complexes formés rend l'analyse de ces composés difficile. Lorsque  $LiAlH_4$  est ajouté à une suspension de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  à - 35 °C dans le THF la solution prend rapidement une teinte rouge. Le spectre RMN  $^1H$  de la poudre obtenue après séchage montre un mélange de produits diamagnétiques, ce qui signifie que la géométrie tétraédrique du fer a été modifiée. Il est à noter également la présence de deux résonances à - 7,90 et - 10,61 ppm qui montrent la formation d'hydrures comme résumé au Schéma 51.

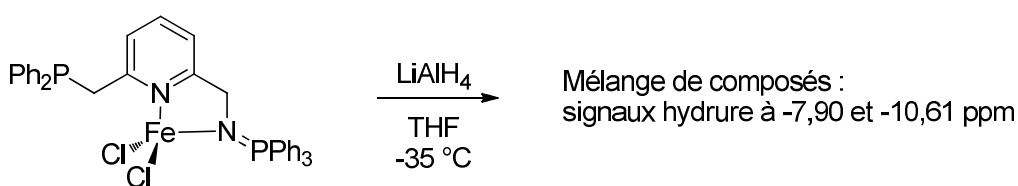


Schéma 51- Réactivité de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  avec  $LiAlH_4$ .

#### b. Avec une base forte et un substrat

Le complexe dichlorure a été mis en réaction avec une base pour effectuer la déprotonation benzylique. Lors de l'ajout d'un équivalent de  $KHMDS$  à une solution de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$ , le mélange réactionnel prend rapidement une couleur extrêmement foncée

<sup>126</sup> Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Dalton Trans.* **2003**, 2824-2830.

<sup>127</sup> Benson, E. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. P., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1458-1464.

observée pour les complexes déaromatisés de ruthénium. La stabilité des espèces formées est limitée et elles n'ont pas pu être caractérisées plus en avant de par leur paramagnétisme.

Afin de savoir si l'espèce engendrée était en mesure de catalyser un couplage déshydrogénant, la réaction de l'homocouplage de l'hexan-1-ol a été choisie comme modèle. Un essai catalytique avec 0,5 mol% de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  déprotoné *in situ* avec du KHMDS a été conduit (Schéma 52). Après 90 h en chauffant à reflux du toluène aucune conversion n'est observée en RMN  $^1H$ . Ce résultat souligne l'importance des complexes hydrures dans la catalyse.



Schéma 52- Essai de catalyse avec  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$ .

### c. Cationisation

Afin d'évaluer la possibilité de pouvoir libérer un site de coordination sur le complexe et d'augmenter sa réactivité,  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  a été traité avec des composés abstracteurs d'halogène. Contrairement au complexe analogue de ruthénium, l'utilisation de sels d'argent trop oxydants est à proscrire. Pour rappel la première oxydation du complexe a lieu à 0,28 V alors que le potentiel du couple  $Ag^+/Ag$  est de 1,11 V vs ESC.<sup>128</sup> Ainsi le complexe dichlorure a été mis à réagir avec du trichlorure de gallium qui a déjà été utilisé pour abstraire des chlorures.<sup>129</sup> De manière reproductible, cette réaction conduit à un mélange de produits incluant un produit de dégradation qui a pu être analysé par diffraction des rayons X dont la structure est présentée ci-dessous (Figure 18).

Dans cette structure dimérique les deux atomes de fer sont pontés par deux atomes de chlore. Ils sont dans un environnement géométrique bipyramidal à base trigonale. Les ligands pinceurs sont coordonnés par l'azote de la pyridine ainsi que par le bras phosphine. Les iminophosphoranes se sont protonés en aminophosphoniums en témoigne la longueur de liaison de 1,622(2) Å entre N2 et P2.

<sup>128</sup> Connelly, N. G.; Geiger, W. E., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.

<sup>129</sup> Cui, J.; Li, Y.; Ganguly, R.; Kinjo, R., *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 460, 2-7; Doux, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Floch, Pascal L.; Mézailles, N., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 687-698.

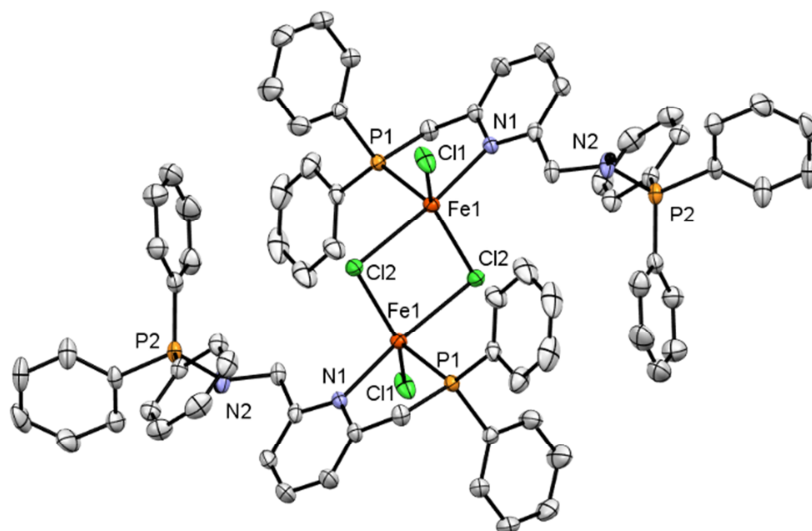


Figure 18- ORTEP d'un produit de dégradation de la réaction de cationisation. Les contre-ions  $\text{GaCl}_4^-$  et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés :  $\text{Fe1-N1}$  2.270(2),  $\text{Fe1-Cl1}$  2.2737(6),  $\text{Fe1-Cl2}$  2.2970(6),  $\text{Fe1-P1}$  2.3993(6),  $\text{P2-N2}$  1.622(2),  $\text{N1-Fe1-Cl1}$  91.60(4),  $\text{N1-Fe1-Cl2}$  96.40(4),  $\text{Cl1-Fe1-Cl2}$  134.07(3),  $\text{N1-Fe1-P1}$  80.42(4),  $\text{Cl1-Fe1-P1}$  110.05(2),  $\text{Cl2-Fe1-P1}$  115.88(2).

De façon alternative, les sels de thallium ont déjà été utilisés avec succès par le groupe de Milstein dans le cadre de complexes dichlorures.<sup>130</sup> Lors de la réaction de  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{FeCl}_2]$  avec un équivalent de triflate de thallium ( $\text{TlOTf}$ ) dans l'acétonitrile deutéré un changement de couleur est rapidement observé ainsi que l'apparition d'un précipité blanchâtre correspondant à la formation du chlorure de thallium. Après filtration la solution est analysée en RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre évolue significativement par rapport au produit de départ : disparition des signaux à 230, 60 et - 60 ppm ; apparition de signaux à 15,57, 11,97 et - 6,20 ppm. Afin d'avoir plus d'informations sur la structure du complexe, une analyse par spectrométrie de masse a été conduite. Celle-ci révèle entre autres deux massifs majoritaires à 567,2 et 284,1 u.a. correspondant respectivement au ligand protoné mono chargé et dichargé qui confirment la faible stabilité du complexe formé. Il est également possible d'observer un pic minoritaire à 657,1 u.a. qui correspond bien à l'espèce cationique mono chargée  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{FeCl}]^+$ . Malheureusement il a été impossible d'obtenir des cristaux analysables par diffraction des rayons X qui auraient sans doute permis d'élucider la structure du complexe.

Cette réaction a également été conduite avec deux équivalents de triflate de thallium dans des conditions similaires (Schéma 53). Les spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus sont très similaires à ceux

<sup>130</sup> Zhang, J.; Gandelman, M.; Herrman, D.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1955-1960.

obtenus précédemment avec un équivalent de triflate de thallium. Ce résultat a été également observé par le groupe de Milstein lors de la cationisation de complexes de fer dichlorure.<sup>130</sup>

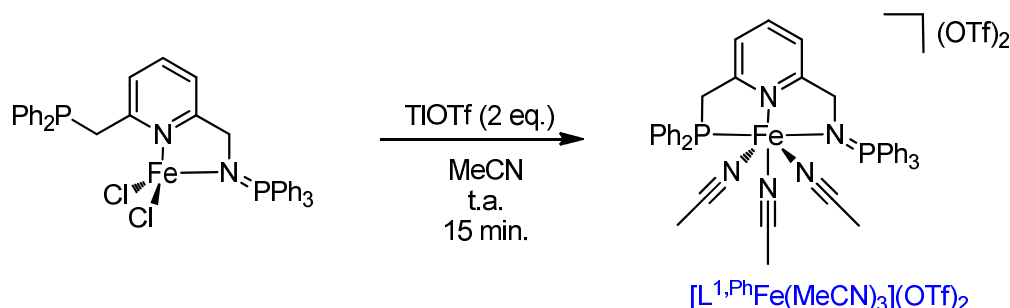


Schéma 53- Synthèse d'un complexe dicationique de fer(II).

Néanmoins l'obtention de cristaux de qualité suffisante depuis une solution saturée dans un solvant peu coordonnant comme le benzène a permis de confirmer à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X que les deux ligands chlorures ont été retirés avec succès. Même si la mauvaise qualité des cristaux empêche un bon affinage de la structure, celle-ci présente plusieurs caractéristiques notables. Le complexe cristallise sous la forme d'un complexe neutre. Le centre métallique est dans un environnement géométrique pyramidal à base carrée. En effet le déficit électronique induit par la déhalogénéation a conduit à la coordination du bras phosphine auparavant libre dans  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$ . Les deux triflates sont directement coordonnés au métal, cependant la mauvaise résolution de la structure empêche la distinction des deux distances. La distance entre le fer et les atomes d'oxygènes coordonnants des triflates (2,02(2) Å) est inférieure à la moyenne de celles trouvées dans la littérature (2,12 Å).<sup>131</sup> La distance la liaison phosphore-azote de l'imino-phosphorane (1,65(2) Å) est allongée comparativement à  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  (1,609(2) Å).

<sup>131</sup> Moyenne de 334 structures de la CCDC.

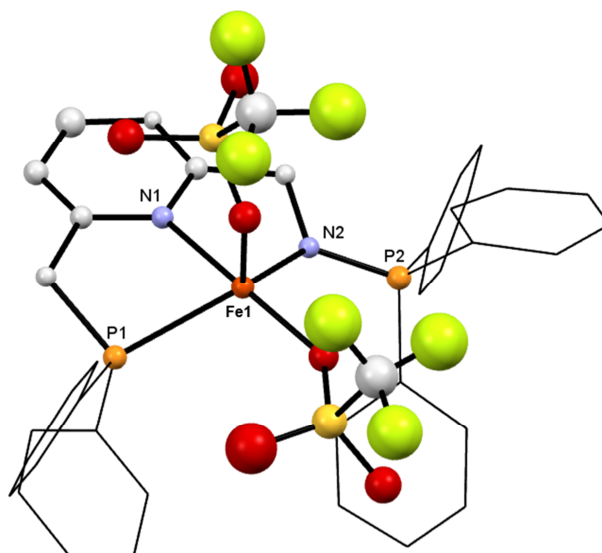


Figure 19- ORTEP de  $[L^{1.Ph}Fe(OTf)_2]$ . Les atomes sont résolus isotropiquement. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les phényles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Fe1–P1 2.479(6), Fe1–O1 2.01(1), Fe1–O4 2.03(1), Fe1–N1 2.17(2), Fe1–N2 2.03(1), P2–N2 1.65(2), O1–Fe1–P1 106.3(4), O1–Fe1–O4 88.5(6), O1–Fe1–N1 172.5(6), O1–Fe1–N2 98.9(6), O4–Fe1–P1 103.1(4), O4–Fe1–N1 97.9(6), N1–Fe1–P1 76.2(4), N2–Fe1–P1 135.1(5), N2–Fe1–O4 114.3(6), N2–Fe1–N1 74.9(6).

La diffusion d'éther diéthylique dans une solution saturée du même composé dans l'acétonitrile a permis d'obtenir des cristaux analysables par diffraction des rayons X. Dans cette structure, le fer(II) est dans un environnement octaédrique déformé. A l'instar de la structure précédente, les deux bras latéraux du ligand pinceur sont coordonnés au centre métallique. La sphère de coordination est complétée par trois molécules d'acétonitrile alors que deux contre-ions triflates sont présents en seconde sphère de coordination (Figure 20). L'obtention de cette molécule dicationique de fer(II) permet de souligner l'intérêt de la fonction iminophosphorane pour stabiliser les espèces électrodéficientes.

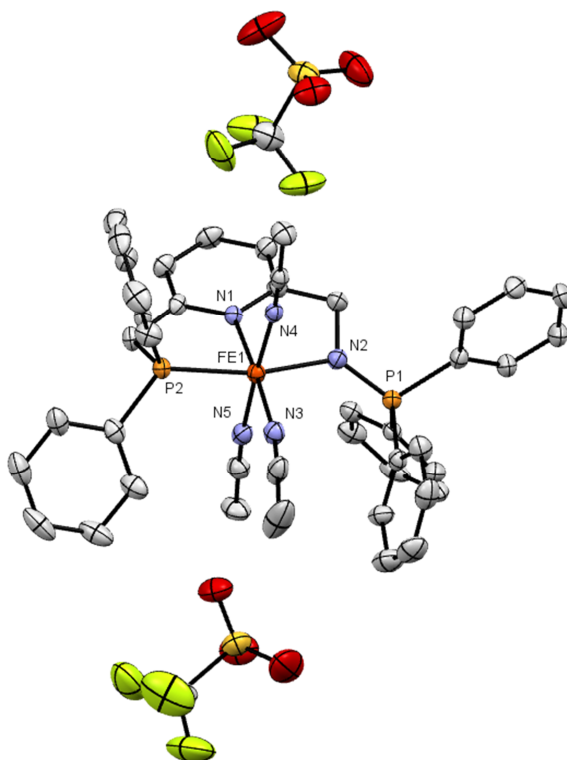


Figure 20- ORTEP de  $[L^{1,Ph}Fe(MeCN)_3](OTf)_2$ . Les atomes d'hydrogène et une molécule d'acétonitrile ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^\circ$ ) sélectionnés :  $Fe1-P2$  2.2338(15),  $Fe1-N1$  1.972(4),  $Fe1-N2$  2.060(4),  $Fe1-N3$  1.933(5),  $Fe1-N4$  1.932(5),  $Fe1-N5$  1.925(5),  $P1-N2$  1.589(4),  $N2-Fe1-P2$  164.87(13),  $N3-Fe1-N1$  176.8(2),  $N5-Fe1-N4$  177.0(2).

#### d. Réduction

La réduction du complexe par la voie chimique a également été envisagée. Diverses méthodes ont été utilisées sans succès. Un résultat surprenant a été obtenu lors de la tentative de réduction de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  par du potassium-graphite ( $KC_8$ ) dans le toluène après 16 heures d'agitation. Des cristaux d'une espèce formée ont pu être obtenus après avoir laissé reposer plusieurs jours à froid une solution saturée. L'analyse par diffraction des rayons X des cristaux a révélé une structure de fer(II) tétraédrique. Les deux ligands chlorures sont toujours présents sur le centre métallique, en revanche la fonction phosphine a disparu. Le complexe obtenu est présenté en Figure 21. Les longueurs et angles de cette molécule sont très proches de ceux observés pour  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$ . La RMN  $^{31}P$  *in situ* du mélange réactionnel montre un signal à - 6,56 ppm qui correspond à un déplacement classique de triarylphosphine. Cependant ni le composé phosphoré formé ni le mécanisme n'ont pu être élucidés à ce jour.

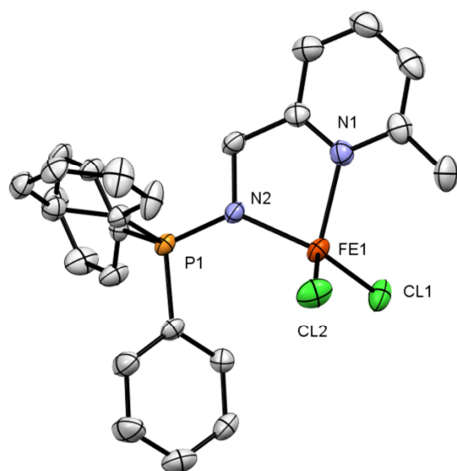


Figure 21- ORTEP du produit de réduction de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$ . Une molécule de toluène et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^{\circ}$ ) sélectionnés : Fe1–N2, 2.040(3), Fe1–N1 2.113(3), Fe1–Cl2 2.249(1), Fe1–Cl1 2.275(1), P1–N2 1.610(3), N2–Fe1–N1 80.5(1), N2–Fe1–Cl2 114.63(8), N1–Fe1–Cl2 111.64(8), N2–Fe1–Cl1 115.20(8), N1–Fe1–Cl1 107.22(8), Cl2–Fe1–Cl1 120.20(4).

#### e. Modification de la géométrie du centre métallique

Dans le but de mieux connaître la stabilité du complexe  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  vis-à-vis du monoxyde de carbone, celui-ci a été mis en présence de CO à 0,3 bar dans le dichlorométhane. Après plusieurs jours à température ambiante et une semaine à 40 degrés le spectre RMN  $^1H$  est identique et le spectre  $^{31}P$  ne présente pas le signal caractéristique de l'oxyde de triphénylphosphine qui serait produit dans le cas d'une dégradation de l'iminophosphorane *via* une réactivité type aza-Wittig. Ce résultat dénote une remarquable stabilité du complexe. En effet, ses analogues au ruthénium se dégradent sous atmosphère de CO à température ambiante en moins de 48 heures.

Dans le but de modifier la géométrie et d'introduire des ligands  $\pi$ -accepteurs, le complexe a été mis en présence de *tert*-butylnitrile dans le dichlorométhane (Schéma 54). Un changement de couleur est observé rapidement du vert vers l'orange. La RMN  $^{31}P$  *in situ* montre une évolution rapide : en 30 minutes un seul produit, caractérisé par deux doublets à 75,3 et 47,2 ppm, est observable en solution. Les déplacements et la présence d'une constante de couplage  $J_{P,P}$  de 5,5 Hz indiquent que les deux bras du ligand sont coordonnés au métal. La constante de couplage observée est significativement plus faible que pour les analogues de ruthénium décrits précédemment ( $^3J_{P,P} \sim 15$  Hz). Il est possible d'observer un intermédiaire réactionnel dont les deux doublets sont blindés par rapport au complexe final (déplacements de 75,0 et 45,2 ppm).

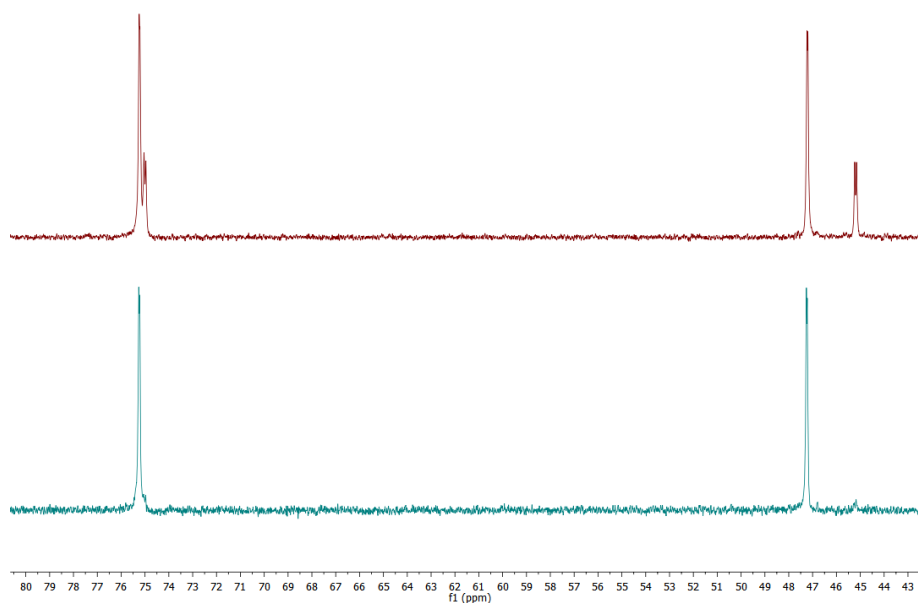


Figure 22- Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  in situ de la réaction de  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{FeCl}_2]$  avec l'isonitrile. Haut :  $t = 15$  mn.  
Bas :  $t = 30$  mn

Certaines informations notables peuvent être tirées des RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de ce composé :

- Les groupements  $\text{CH}_2$  des bras ont des déplacements de 4,83 et 4,34 ppm en RMN  $^1\text{H}$
- Les groupements  $\text{CH}_3$  sont significativement blindés du fait de la coordination ( $\Delta\delta = 0,21$  ppm)
- Le carbone coordonné de l'isonitrile résonne, en RMN  $^{13}\text{C}$ , sous la forme d'un doublet de doublet à 163,6 ppm ( $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 13,6$  Hz  $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 3,0$  Hz) qui se transforme en singulet en RMN  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ . Ce déplacement est similaire à celui observé dans le cas de complexe myoglobine-isonitrile.<sup>132</sup>
- Le diamagnétisme de ce complexe est cohérent avec un changement de géométrie vers un complexe bas-spin octaédrique de fer(II) du à la présence d'un ligand à champ fort tel que l'isonitrile.

<sup>132</sup> Morishima, I.; Hayashi, T.; Inubushi, T.; Yonezawa, T.; Uemura, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 483-485.



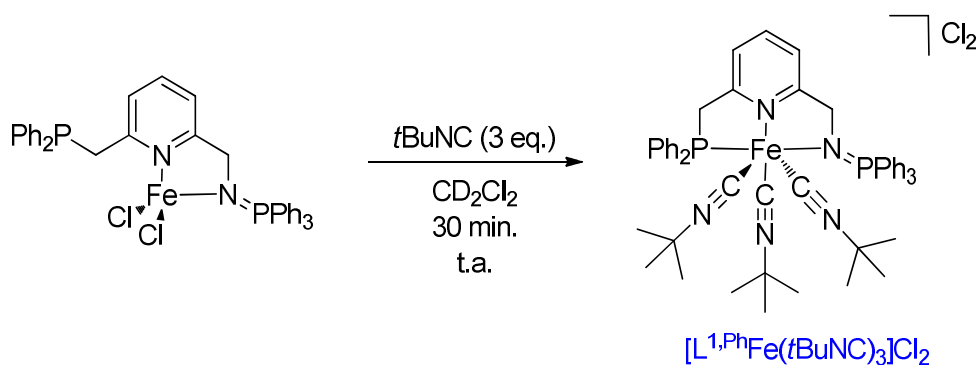


Schéma 54- Réactivité de  $[L^{1,Ph}FeCl_2]$  avec le tert-butylisocyanure

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont pu être obtenus par diffusion gazeuse à froid d'éther diéthylique dans une solution concentrée du complexe dans le dichlorométhane. Cette structure montre la formation d'une espèce dicationique de fer(II). Le centre métallique est dans un environnement géométrique octaédrique déformé à cause de l'encombrement de la sphère de coordination (Figure 23). Les trois atomes coordinants du ligand pinceur sont impliqués dans une liaison avec l'ion métallique. La sphère de coordination est complétée par trois molécules de *t*-butylisocyanure. Deux contre-ions chlorure assurent l'électroneutralité.

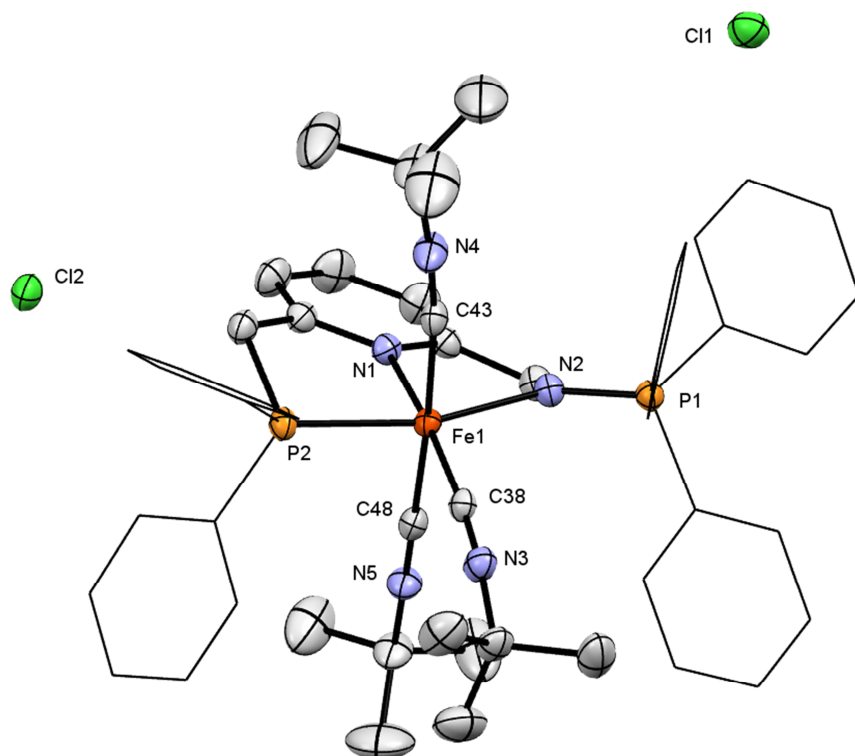


Figure 23- ORTEP de  $[L^{1,Ph}Fe(tBuNC)_3]Cl_2$ . Une molécule de dichlorométhane et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les phényles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci.

## IV Conclusion et perspectives

La synthèse d'une famille de ligands mixtes phosphine-iminophosphorane a été décrite dans ce chapitre. La coordination de ces ligands avec un précurseur de ruthénium contenant un hydruure a donné lieu à des résultats différents selon la nature des substituants de l'iminophosphorane. Dans le cas de substituants phényles, le complexe hydruure formé n'est pas stable et évolue en une nouvelle espèce cyclométallée en libérant du dihydrogène. Même si la réversibilité de cette réaction a été prouvée, la stabilité du complexe formé pose un problème en vue d'une application en catalyse. Les ligands possédant des substituants cyclohexyles sur l'iminophosphorane forment avec le même précurseur deux isomères contenant un hydruure qu'il est possible de déprotoner en position benzylique pour permettre le phénomène de coopération métal-ligand *via* déaromatisation de la pyridine en présence d'un substrat.

Ce complexe hydruure a pu être utilisé avec succès dans différentes catalyses de déshydrogénation comme l'homocouplage d'alcools primaires ou la formation d'imine à partir d'alcools et d'amines primaires.

La substitution du ruthénium par un métal de la première période comme le fer a été développée avec succès. Un complexe tétraédrique de fer(II) dichlorure a pu être isolé. Si sa stabilité vis-à-vis du monoxyde de carbone a démontré la bonne affinité de l'iminophosphorane pour les petits cations, les essais d'obtention d'espèces fer-hydrure furent, dans l'ensemble, décevants.

L'obtention de l'espèce  $[L^{1,Ph}Fe(MeCN)_3](OTf)_2$ , qui fait l'objet de caractérisations supplémentaires, à partir du complexe dichlorure permet d'illustrer à nouveau la différence de réactivité comparativement aux ligands analogues possédant deux bras phosphine ou phosphine-amine. Ce complexe déhalogéné pourrait présenter une réactivité accrue en vue de la synthèse de complexes fer-hydrure.

Il a été démontré qu'il était possible de changer la géométrie du métal en le faisant réagir avec un ligand  $\pi$ -accepteur comme le *tert*-butylisonitrile. La réactivité de ce complexe pourrait être

significativement différente de celle du complexe tétraédrique et conduire au développement de catalyseurs.<sup>133</sup>

---

<sup>133</sup> Thompson, C. V.; Davis, I.; DeGayner, J. A.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J., *Organometallics* **2017**, *36*, 4928-4935.



# **Chapitre III**

**Développement de complexes de cuivre  
incorporant des ligands pinceurs  
iminophosphorane et études de réactivité**

## I Synthèse du ligand

Les complexes de cuivre comportant un ou plusieurs ligands iminophosphoranes sont relativement rares dans la littérature (moins de 100 résultats dans la base de données Reaxys). En effet, les propriétés des iminophosphoranes en coordination (bon  $\sigma$  et  $\pi$  donneur) rendent labiles les complexes formés. C'est particulièrement le cas lorsque le centre métallique est riche en électrons comme avec le cuivre au degré d'oxydation I.

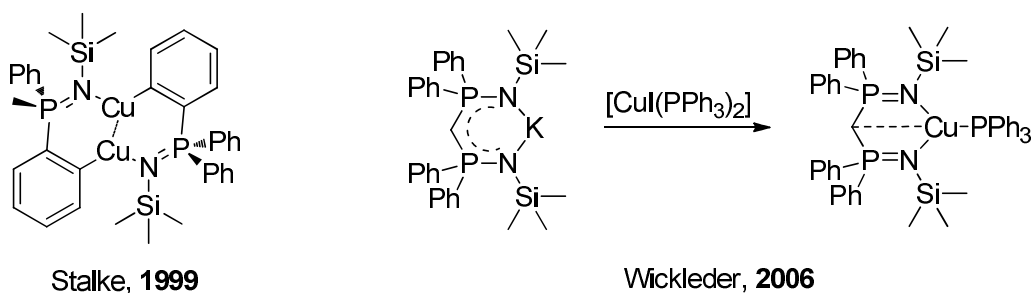


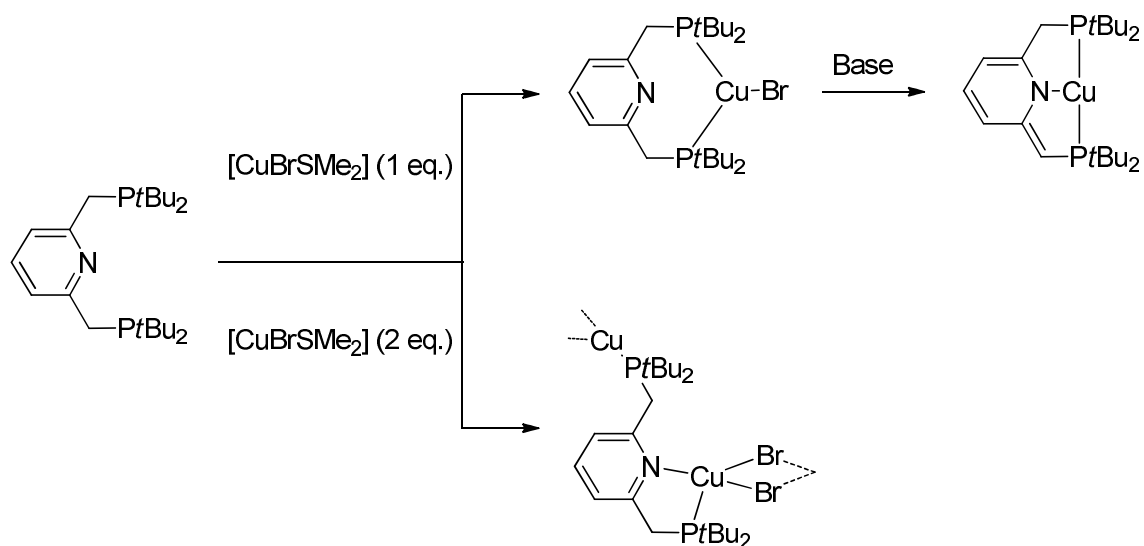
Schéma 55- Exemples de complexes de cuivre comportant un ligand iminophosphorane.

Dans le Schéma 55, deux exemples de complexes cuivre-iminophosphorane sont présentés. En 1999, le groupe de Stalke a publié un complexe dimérique de cuivre utilisant la facilité d'*ortho*-lithiation des substituants phényles de l'imino-phosphorane.<sup>134</sup> L'azote de l'imino-phosphorane permet, quant à lui, de favoriser le dimère en privilégiant une liaison intermoléculaire avec un cuivre. Dans le second exemple, le bis(iminophosphorane)méthane est déprotoné pour obtenir le ligand monoanionique bis(iminophosphorane)méthanure qui réagit ensuite avec  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2]$  pour conduire à un complexe tétraédrique déformé.<sup>135</sup>

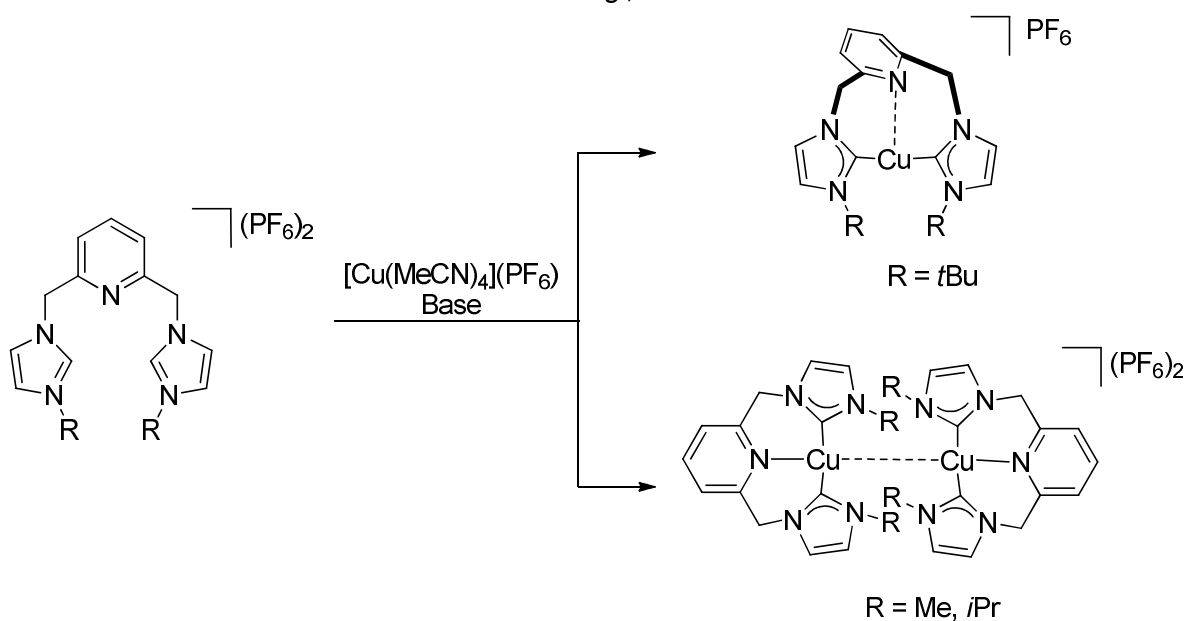
Par ailleurs les ligands pinceurs sont rarement utilisés en association avec le cuivre, en effet la géométrie préférentielle du cuivre(I) est la géométrie tétraédrique qui est défavorisée par ce type de ligands. Le cuivre(I) possède des orbitales d remplies et donc les interactions sont principalement de nature stérique. Ainsi la coordination de centre cuivre(I) avec des ligands pinceurs conduit à une grande variété de structures dont plusieurs exemples sont décrits dans le Schéma 56.

<sup>134</sup> Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertrand, G.; Stalke, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 173-178.

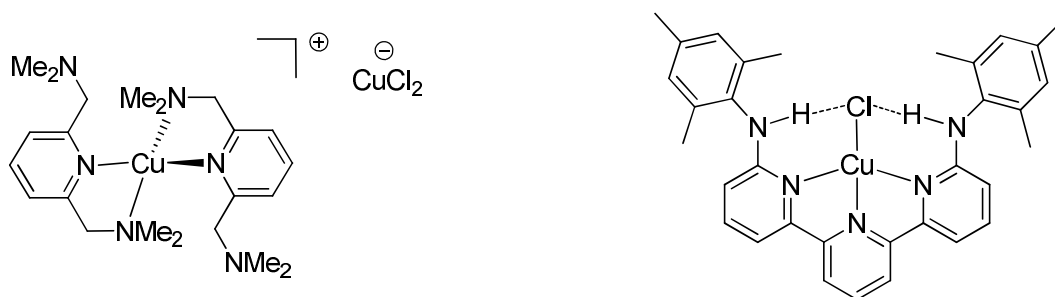
<sup>135</sup> Panda, T. K.; Roesky, P. W.; Larsen, P.; Zhang, S.; Wickleder, C., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7503-7508.



Van Der Vlugt, 2011



Tahsini, 2016 / 2018



Caulton, 2002

Szymczak, 2016

Schéma 56- Exemples de complexes de cuivre(I) comportant des ligands pinceurs.

Le premier exemple, présenté dans le Schéma 56 (haut), a été décrit par le groupe de van der Vlugt. Ce groupe a décrit la réaction d'un ligand pinceur bis(phosphine) à cœur



pyridine avec un équivalent de [CuBr(SMe<sub>2</sub>)]. Celle-ci conduit à la formation d'un complexe monométallique de cuivre(I) possédant un ligand pinceur partiellement coordonné. En effet, l'atome d'azote de la pyridine centrale n'est pas impliqué dans la coordination. La structure de ce ligand peut être modifiée par ajout de base forte induisant la déaromatisation de la pyridine qui peut alors coordiner le centre métallique. En revanche, si deux équivalents de précurseur métallique sont utilisés, un polymère de coordination est isolé à l'état solide. Un premier centre cuivre est coordonné au ligand pinceur *via* l'atome d'azote de la pyridine et l'atome de phosphore d'un des deux bras phosphine. Le second centre cuivre est, quant à lui, coordonné à la phosphine de l'autre bras. Chaque cuivre est relié à un autre monomère grâce à deux ligands bromure pontants pour former la chaîne polymérique.<sup>136</sup>

L'exemple suivant (Schéma 56, Milieu) illustre la propension du cuivre à s'engager dans des interactions métal-métal (cuprophiliques). Le groupe de Tahsini a utilisé une famille de ligands pinceurs à cœur pyridine avec des bras portant des NHCs dont la substitution sur le second atome d'atome varie. La réaction de ce ligand, possédant des substituants peu encombrants comme des méthyles ou *iso*-propyles, avec un équivalent de [Cu(MeCN)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>) conduit à la formation d'un dimère de cuivre(I) dont les deux centres métalliques sont en interaction avec une distance cuivre-cuivre de l'ordre de 2,6 Å.<sup>137</sup> Des substituants du NHC plus encombrants comme *t*Bu doivent être utilisés pour défavoriser cette dimérisation et ainsi obtenir un complexe monomérique de cuivre(I). La géométrie de ce complexe en T est fortement déformée à cause de l'encombrement stérique des substituants.<sup>138</sup>

Caulton a étudié, d'un point de vue expérimental et théorique, le complexe de cuivre(I) d'un ligand NNN à bras diméthylamine (Schéma 56, Bas). La réaction conduit à la formation d'un complexe cationique homoleptique avec deux ligands pinceurs pour un centre cuivre avec un contre-anion CuCl<sub>2</sub>. Cette étude comprend une partie théorique qui démontre que la géométrie plan carré est fortement défavorisée pour un complexe pinceur de cuivre(I) comparativement à la géométrie tétraédrique ou la formation d'un complexe de coordinence 3.<sup>139</sup> Cependant, il est possible de trouver des exemples de complexes plan carré de cuivre(I) avec un ligand pinceur dans la littérature. En 2016, le groupe de Szymczak a développé un ligand pinceur neutre à base de terpyridine disubstituée en positions 6 et 6'' par la mésitylamine (Schéma 56,

---

<sup>136</sup> van der Vlugt, J. I.; Pidko, E. A.; Bauer, R. C.; Gloaguen, Y.; Rong, M. K.; Lutz, M., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3850-3854.

<sup>137</sup> Domyati, D.; Hope, S. L.; Latifi, R.; Hearn, M. D.; Tahsini, L., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11685-11693.

<sup>138</sup> Domyati, D.; Latifi, R.; Tahsini, L., *J. Organomet. Chem.* **2018**, *860*, 98-105.

<sup>139</sup> Vedernikov, A. N.; Wu, P.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 103-110.

Bas). Cette substitution permet l'introduction d'un groupement donneur de liaison hydrogène. Par conséquent, les fonctions amines interagissent avec le ligand halogénure du centre cuivre et imposent une géométrie plan carré au complexe. Ces liaisons hydrogène sont absolument nécessaires pour obtenir cette géométrie, en effet lorsque que des halogénures, moins bons accepteurs de liaisons hydrogène, comme les ligands bromure ou iodure sont utilisés le complexe se déforme de plus en plus vers la géométrie tétraédrique. La mésitylamine est utilisée pour fournir un encombrement stérique suffisant qui empêche la dimérisation du complexe.<sup>140</sup>

Au regard de ces différents exemples l'étude de la chimie de coordination de ligands pinceurs avec le cuivre(I) semble complexe du fait de la grande variété des espèces formées. Cependant le diamagnétisme de ce métal et la potentielle hémilabilité de l'imino-phosphorane sur ce centre riche en électrons rendent intéressante l'étude de la coordination de ligands pinceurs iminophosphorane.

Dans le chapitre précédent, la synthèse et l'étude de la coordination au ruthénium et au fer d'une famille de ligands pinceurs PNN mixtes phosphine-iminophosphorane possédant un cœur pyridine ( $L^1$ ) ont été décrits. Ce chapitre concerne le développement et la synthèse d'un nouveau ligand pinceur possédant une plus grande rigidité de structure ( $L^2$ ), l'étude de la coordination de  $L^1$  et  $L^2$  au cuivre(I) et la réactivité des complexes formés.

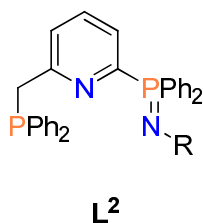


Schéma 57- Ligand PNN mixte phosphine-iminophosphorane.

### I.1) Rétrosynthèse

Il est possible de trouver dans la littérature des exemples de synthèse de ligands dont la structure se rapproche de celle de  $L^2$  (Schéma 58). La première a été décrite en 2005 par le groupe de D. Milstein et permet d'isoler un tridentate phosphine-pyridine-amine. Celle-ci commence par l'halogénéation radicalaire de la lutidine puis la substitution de cet halogène par une amine secondaire. La dernière étape permet d'introduire la fonction phosphine *via* une

---

<sup>140</sup> Dahl, E. W.; Szymczak, N. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3101-3105.

déprotonation du méthyle.<sup>141</sup> Le second exemple est issu des travaux de Wang, la synthèse décrite est celle d'un ligand pinceur bis(iminophosphorane) dissymétrique *via*, entre autres, deux réactions de Staudinger.<sup>142</sup>

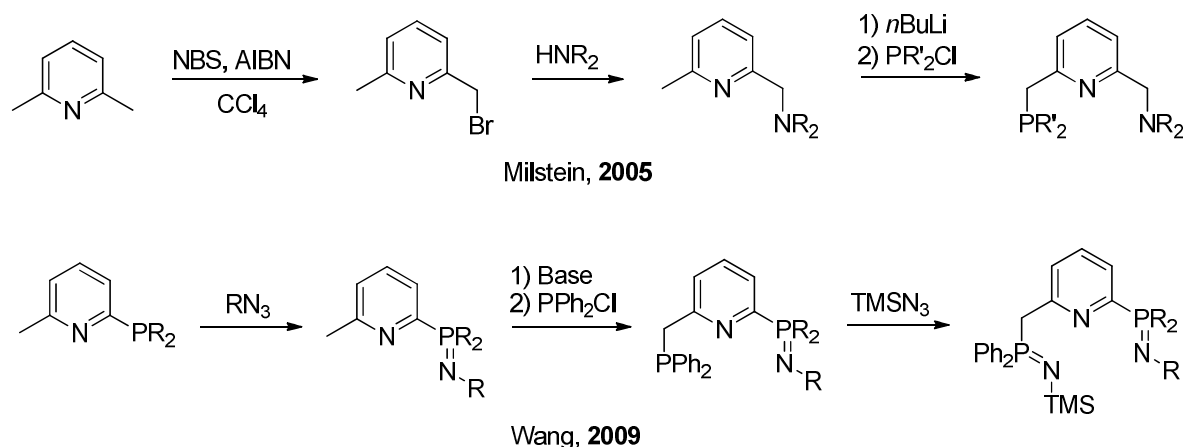


Schéma 58- Synthèse de ligands analogues.

Par conséquent deux voies de synthèse peuvent être envisagées pour obtenir  $L^2$  (Schéma 59). De manière similaire à la synthèse de la famille  $L^1$ , il convient d'introduire en premier la fonction iminophosphorane avant la fonction phosphine pour éviter la présence simultanée de deux fonctions phosphine qui seront difficiles à différencier par la suite.

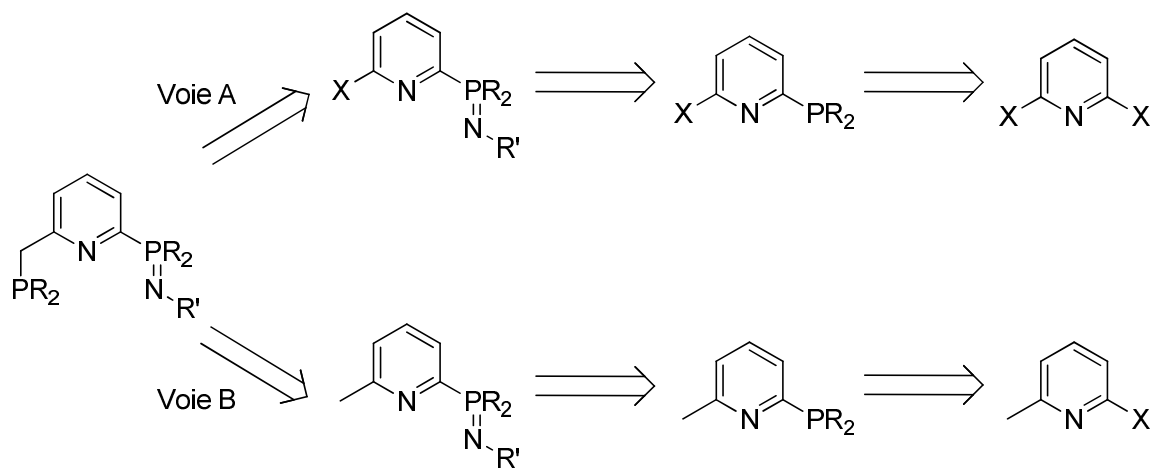


Schéma 59- Voies de synthèse de  $L^2$ .

La voie A part d'une pyridine disubstituée par un halogénure en positions 2 et 6 qui est ensuite monosubstituée par une phosphine. Cette dernière est par la suite transformée en fonction iminophosphorane. Le fragment «  $CH_2PR_2$  » est ensuite directement introduit par

<sup>141</sup> Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841.

<sup>142</sup> Chai, Z.-Y.; Wang, Z.-X., *Dalton Trans.* **2009**, 8005-8012; Chai, Z.-Y.; Zhang, C.; Wang, Z.-X., *Organometallics* **2008**, *27*, 1626-1633.

substitution de l'halogénure. La voie B commence par l'introduction d'une phosphine à partir de la picoline halogénée en position 2. Cette dernière est transformée en fonction iminophosphorane puis la deuxième fonction phosphine est introduite de manière similaire aux deux voies de synthèse de Wang et Milstein, c'est-à-dire par lithiation benzylique et piégeage du nucléophile ainsi formé par la chlorodiphénylphosphine.

## I.2) Voie A

### a. Synthèse du fragment iminophosphorane

La première étape, consistant en la substitution d'un halogénure par une phosphine, est une procédure modifiée de la littérature.<sup>143</sup> Un échange halogène-métal est réalisé à froid sur la 2,6-dibromopyridine avec le *n*-butyllithium puis un équivalent de chlorodiphénylphosphine est ajouté ce qui conduit à la formation de la 2-bromo-6-(diphénylphosphino)pyridine avec un rendement de 60 % (Schéma 60). Cette phosphine est notamment caractérisée en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  par un singulet à - 7,9 ppm.

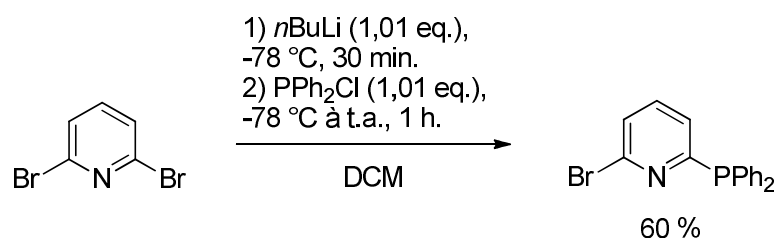


Schéma 60- Synthèse de la 2-bromo-6-(diphénylphosphino)pyridine.

La synthèse d'un azoture, nécessaire pour la réaction de Staudinger et l'introduction de l'imino-phosphorane, a ensuite été entreprise. L'azoture de benzyle a été sélectionné car c'est un azoture relativement stable. Il a été synthétisé grâce à la méthode d'Alvarez.<sup>144</sup> Après réaction entre deux équivalents d'azoture de sodium et d'un équivalent de bromure de benzyle dans le DMSO, l'azoture désiré est obtenu avec un bon rendement de 90 %.

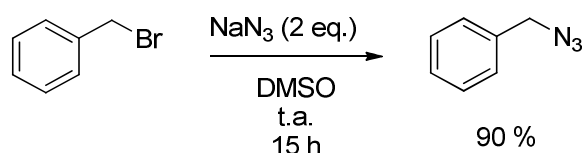


Schéma 61- Synthèse de l'azoture de benzyle.

<sup>143</sup> Šmejkal, T.; Breit, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *47*, 311-315.

<sup>144</sup> Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T., *Synthesis* **1997**, *1997*, 413-414.

La fonction iminophosphorane est ensuite introduite grâce à la réaction de Staudinger entre l'azoture de benzyle et la 2-bromo-6-(diphénylphosphino)pyridine dans l'éther diéthylique. Un dégagement gazeux lent est observé dès le début de la réaction. Il correspond au dégagement de diazote caractéristique de l'avancement de la réaction. Après traitement de la réaction, l'imino-phosphorane est obtenu avec un bon rendement de 81 %. Celui est caractérisé par un singulet à 3,6 ppm en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ . L'obtention du produit est validée par l'analyse de son spectre RMN  $^1\text{H}$ , dans lequel les protons benzyliques résonnent à 4,69 ppm avec une constante de couplage au phosphore de 16,0 Hz.

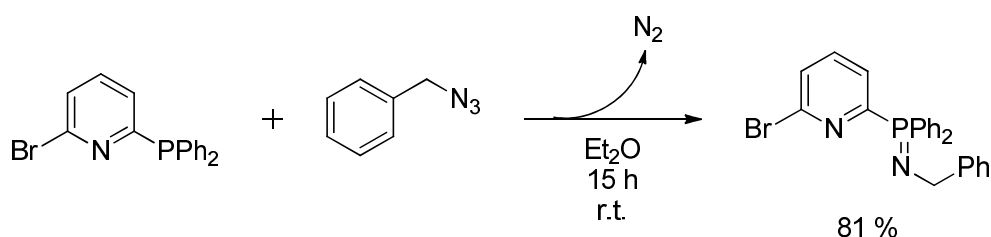


Schéma 62- Synthèse de l'imino-phosphorane.

#### b. Synthèse du fragment phosphine

La préparation du nucléophile permettant l'introduction du fragment phosphine est une procédure issue de la littérature.<sup>145</sup> La méthyldiphénylphosphine est déprotonée à l'aide de *n*-butyllithium en présence d'un équivalent de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine pour stabiliser le produit lithié. Le produit final précipite du milieu réactionnel sous la forme d'un solide blanc. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* permet de contrôler l'avancement de la réaction en observant la disparition du singulet de la méthyldiphénylphosphine à - 26,8 ppm. Après lavage du précipité avec de l'éther de pétrole, le lithien est obtenu avec un rendement de 60 %. Ce dernier est caractérisé par un singulet à - 2,4 ppm dans le THF-d<sub>8</sub>. La RMN  $^1\text{H}$  permet de confirmer la bonne déprotonation du produit de départ. En effet, les protons du méthyle résonnent autour de 1,5 ppm pour la phosphine de départ ;<sup>146</sup> le signal est fortement blindé dans le produit déprotoné (doublet à - 0,38 ppm). Les intégrations permettent également de confirmer cette déprotonation.

<sup>145</sup> Schore, N. E.; Benner, L. S.; LaBelle, B. E., *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3200-3208.

<sup>146</sup> Sun, M.; Zang, Y.-S.; Hou, L.-K.; Chen, X.-X.; Sun, W.; Yang, S.-D., *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 6796-6801.

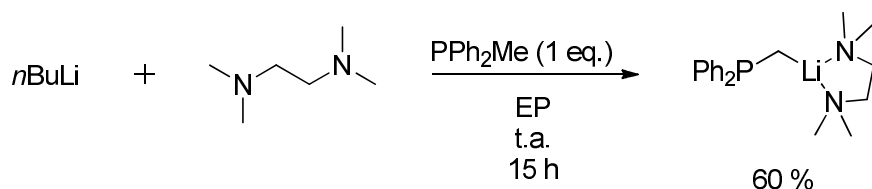


Schéma 63- Préparation du fragment phosphine.

Une fois les deux fragments préparés, la substitution du bromure du fragment de l'imino-phosphorane a été réalisée (Schéma 64). En premier lieu une solution d'un équivalent de lithien dans le THF a été canulée à froid ( $0\text{ }^\circ\text{C}$  ou  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) sur une solution de l'imino-phosphorane dans le THF. Cependant, malgré l'utilisation de différentes conditions réactionnelles comme par exemple la concentration, un mélange de produits inséparables a été obtenu. La voie A ne permet donc pas d'obtenir une synthèse générale réalisable pour cette famille de ligands.

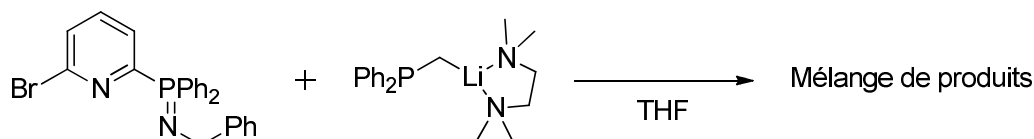


Schéma 64- Tentative de synthèse de  $L^2$ .

### 1.3) Voie B

#### a. Synthèse de la phosphine

La synthèse de  $L^2$  en utilisant la voie A ayant échoué, la deuxième voie de synthèse a été utilisée. La première étape de celle-ci est la synthèse de la 2-(diphénylphosphino)-6-méthylpyridine à l'aide d'une procédure modifiée de la littérature.<sup>147</sup> Cette synthèse est présentée dans le Schéma 65. Une solution de diphénylphosphure de lithium ( $\text{LiPPh}_2$ ) est donc préparée en procédant à l'addition de  $n$ -butyllithium à froid sur une solution de diphénylphosphine dans le THF. L'apparition d'une couleur rouge et d'un signal à  $-26,3$  ppm dans le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* confirment la formation du phosphure. Celui-ci est ensuite ajouté lentement à froid à une solution de 2-bromo-6-méthylpyridine. Après plusieurs heures d'agitation à température ambiante, la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du milieu réactionnel indique la consommation de l'intégralité du phosphure et l'apparition d'un nouveau produit caractérisé par un singulet à  $-4,9$  ppm. Ce déplacement est cohérent avec la formation d'une

<sup>147</sup> Grotjahn, D. B.; Lev, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12232-12233.

triarylphosphine. Après traitement, la 2-(diphénylphosphino)-6-méthylpyridine est obtenue avec un rendement presque quantitatif de 97 %.

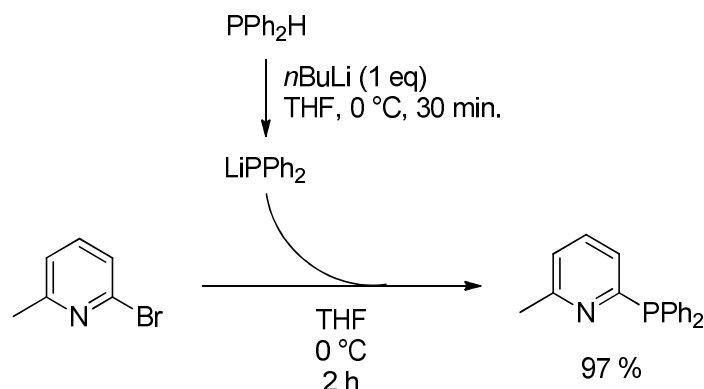


Schéma 65- Synthèse de la 2-(diphénylphosphino)-6-méthylpyridine.

#### b. Réaction de Kirsanov

Dans le but de pouvoir développer une famille de ligands plus facilement modifiables et introduire des substituants de plus faible masse moléculaire, la réaction de Kirsanov a été préférée à celle de Staudinger pour transformer la phosphine en iminophosphorane. Comme expliqué dans l'introduction, la version modifiée de cette réaction a été utilisée afin d'obtenir le sel de bromure d'aminophosphonium qui est plus stable que l'imino-phosphorane. La première étape consiste en la formation du bromure de bromophosphonium en ajoutant lentement du dibrome à  $-78\text{ °C}$  sur une solution de 2-(diphénylphosphino)-6-méthylpyridine dans le dichlorométhane. Après une heure d'agitation à température ambiante le mélange réactionnel est à nouveau refroidi à  $-78\text{ °C}$  puis le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) et la *t*-butylamine sont ajoutés successivement (Schéma 66). Un précipité blanc apparaît durant la réaction. Celui-ci correspond à la précipitation du diacide conjugué du DABCO. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du milieu réactionnel permet de suivre l'avancement de la réaction avec l'apparition d'un singulet à 23,2 ppm. Après traitement, le sel de bromure d'aminophosphonium est obtenu avec un bon rendement de 74 %.

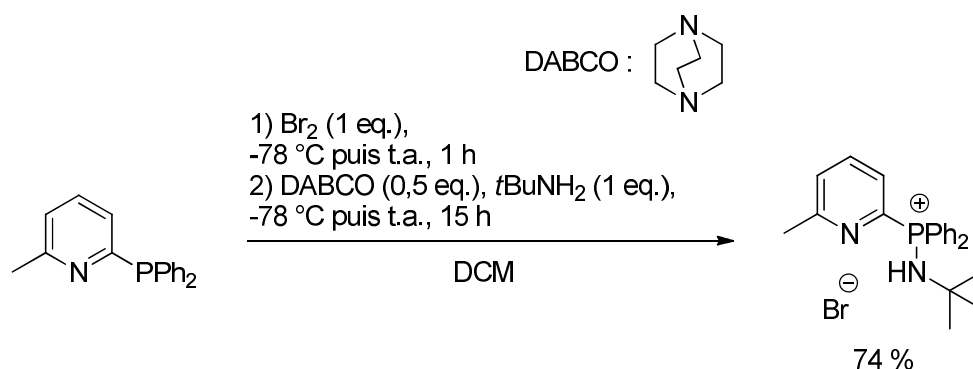


Schéma 66- Synthèse du sel d'aminophosphonium.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C du produit final confirment l'obtention du produit. Par exemple les protons et les carbones du groupement *t*Bu couplent avec le phosphore (<sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0,9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.2 Hz). De plus, le doublet large intégrant pour un proton à 7,1 ppm avec une constante de couplage au phosphore de 6,8 Hz est caractéristique du proton acide de la fonction aminophosphonium.

La spectrométrie de masse permet également de confirmer l'obtention de l'aminophosphonium. Un massif à 349 u.a., qui correspond bien à la masse moléculaire du cation du sel d'aminophosphonium, est observé.

### c. Lithiation sélective et substitution

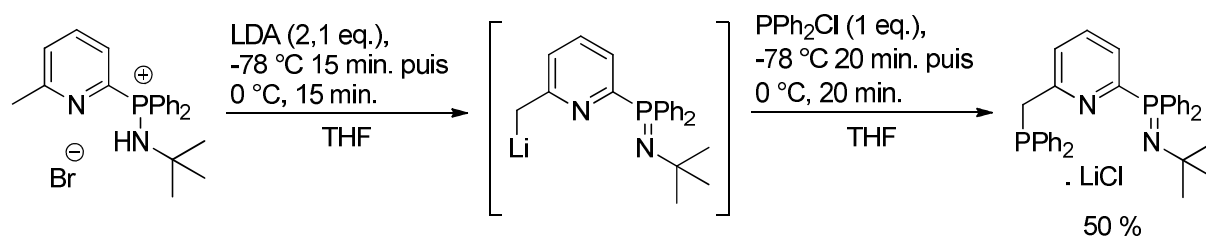
La dernière étape consiste en la lithiation sélective du groupement méthyle du fragment lutidine suivie de sa réaction avec la chlorodiphénylphosphine (PPh<sub>2</sub>Cl) comme électrophile. Cette lithiation est favorisée grâce à la stabilisation du carbanion par déaromatisation de la pyridine. Le premier équivalent de lithien permet de déprotoner l'aminophosphonium et le second équivalent permet la formation du carbanion. Dans un premier temps la réaction a été réalisée avec le *n*-butyllithium ce qui a conduit la formation d'un mélange complexe de produits. Le diisopropylamide de lithium (LDA) a ensuite été utilisé comme base, étant moins nucléophile il peut permettre de réduire la formation de sous-produits.

Après ajout à froid de 2,1 équivalents de LDA fraîchement préparé à une suspension du sel d'aminophosphonium dans le THF, une solution homogène de couleur rouge foncé est obtenue. Le spectre RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} indique la formation d'un produit majoritaire présentant un signal à 7,3 ppm. Celui correspond très probablement au carbanion intermédiaire présenté dans le Schéma 67. Après refroidissement du mélange réactionnel à -78 °C, un équivalent de



$\text{PPh}_2\text{Cl}$  est ajouté lentement conduisant à la décoloration progressive du mélange réactionnel en accord avec la consommation progressive du carbanion. L'analyse *in situ* par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  permet de confirmer la formation d'un nouveau produit majoritaire caractérisé par deux pics à  $-11,3$  et  $-16,3$  ppm.

Après le lavage du produit brut avec du toluène froid et du pentane,  $\text{L}^2$  est obtenu sous la forme d'un adduit avec un sel de lithium avec un rendement moyen de 50 %. La présence de l'adduit de sel de lithium a été confirmée par la RMN  $^7\text{Li}$ , en effet le spectre de  $\text{L}^2$  présente un singulet à  $-6,7$  ppm. Le faible rendement peut s'expliquer à la fois par la purification qui comprend un lavage au toluène dans lequel le produit est partiellement soluble mais également par la facile *ortho*-métallation des iminophosphoranes qui peut conduire à la formation de sous-produits.



L'analyse des spectres RMN permettent de valider la formation de  $\text{L}^2$ . Ainsi en RMN  $^{13}\text{C}$  plusieurs carbones de la pyridine (notamment ceux des positions 3 et 5) résonnent sous la forme de doublets de doublets qui se simplifient en singulets sous l'effet du découplage du phosphore, confirmant leur proximité vis-à-vis de la phosphine introduite. Les protons benzyliques sont déblindés du fait de l'introduction de la fonction phosphine ( $\Delta\delta = 1$  ppm). L'analyse par spectroscopie de masse a également permis de confirmer la formation de  $\text{L}^2$ . Celle-ci révèle, entre autres, la présence d'un massif à un rapport  $m/z$  de 533,2, caractéristique de l'ion monochargé et protoné de  $\text{L}^2$  sans le sel de lithium.

La Figure 24, présentée ci-dessous, regroupe les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des espèces formées au cours de cette synthèse. Elle permet de souligner l'intérêt de la RMN du phosphore dans l'analyse et le suivi de réaction des différentes espèces impliquées. Chacune d'entre elles possède un ou plusieurs déplacements chimiques uniques variant entre  $-44$  ppm pour le signal de la diphénylphosphine et  $24$  ppm pour celui du sel d'aminophosphonium.

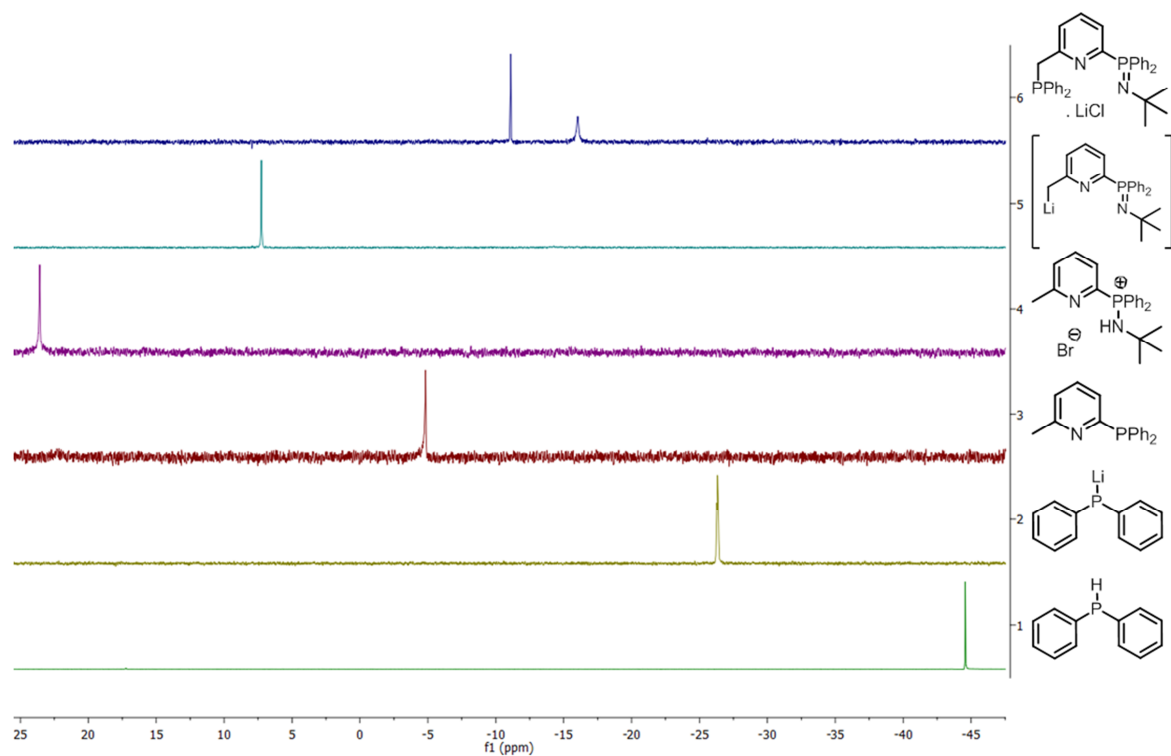


Figure 24- Evolution des déplacements chimiques en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  lors de la synthèse de  $L^2$ . Solvants d'analyse : 1.  $\text{CDCl}_3$ , 2. THF, 3.  $\text{CDCl}_3$ , 4.  $\text{CDCl}_3$ , 5. THF, 6. THF- $d_8$ .

## II Chimie de coordination et catalyse

### II.1) Etude préliminaire avec le palladium

Comme décrit en introduction la chimie de coordination des ligands pinceurs avec le cuivre(I) est assez imprévisible donc plusieurs essais de coordination ont été conduits dans le but de mieux appréhender le comportement du ligand  $L^2$ . Ces essais se sont principalement concentrés sur le palladium (II).

Ainsi le ligand  $L^2$  a été mis à réagir avec différents précurseurs de palladium tels que  $PdCl_2$ ,  $[PdCl_2(COD)]$ ,  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  et  $[PdCl_2(PhCN)_2]$ . Lors de la réaction de  $L^2$  avec un équivalent de  $[PdCl_2(COD)]$  dans le THF, un précipité orange se forme rapidement (Schéma 68). Après lavage de celui-ci avec de l'éther de pétrole, l'analyse par RMN du phosphore de la poudre montre la présence d'un mélange d'au moins deux produits différents.

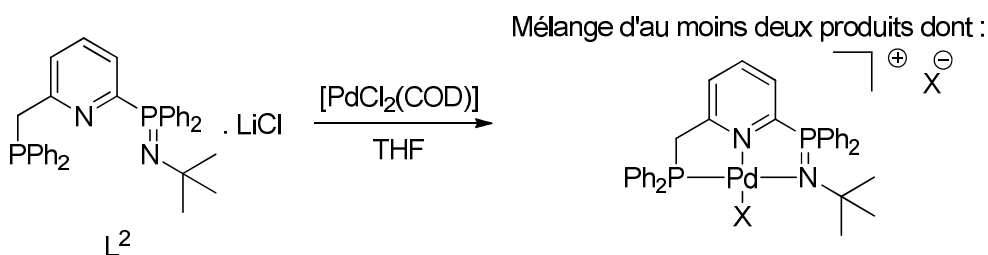


Schéma 68- Essai de coordination au palladium.

L'obtention de monocristaux analysables par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure de l'une des espèces formées durant la réaction. Cette structure, bien que de faible résolution du fait de la piètre qualité des cristaux obtenus, est présentée en Figure 25. Cette structure est composée d'un complexe plan carré cationique de palladium avec le ligand neutre  $L^2$  et un ligand halogénure. La géométrie plan carré autour du centre métallique est déformée du fait de l'encombrement stérique produit par les phényles et le substituant *t*Bu de l'imino-phosphorane. Le ligand pinceur  $L^2$  est lui aussi fortement déformé, en effet les deux bras du ligand sont positionnés de part et d'autre du plan de la pyridine (distance au plan formé par la pyridine : P1, 1,0 Å ; N14, 0,6 Å).

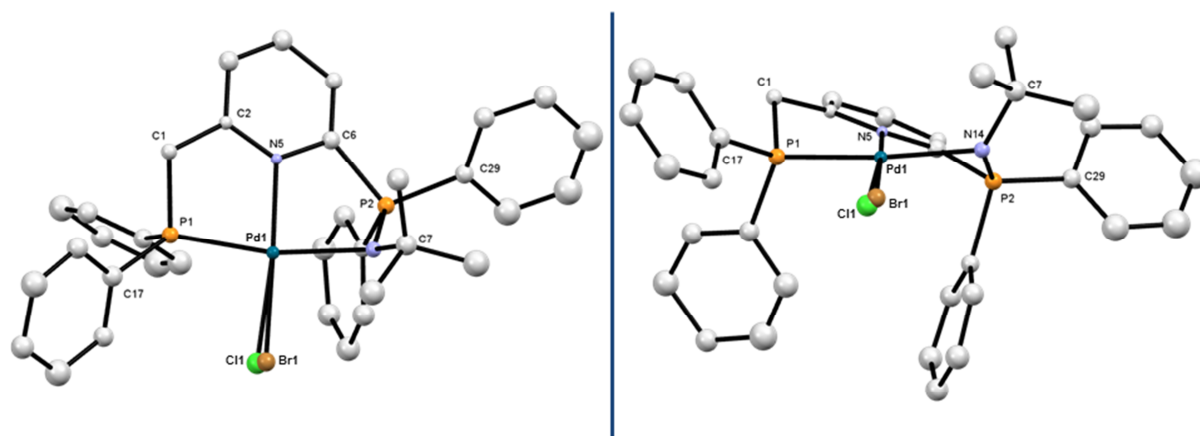


Figure 25- ORTEP de  $[L^2PdX]Br$ . Seul le centre métallique a pu être résolu anisotropiquement. Deux molécules de dichlorométhane, un anion bromure ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. La structure a été résolue avec un désordre chlore/brome. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Pd1–Cl1 2.38(2), Pd1–Br1 2.35(1), Pd1–P1 2.223(5), Pd1–P2 2.845(6), Pd1–N5 2.05(1), Pd1–N14 2.14(2), P1–C1 1.83(2), P2–N14 1.61(2), Cl1–Pd1–P2 119.5(4), Br1–Pd1–P2 117.0(2), P1–Pd1–Cl1 92.1(4), P1–Pd1–Br1 96.9(3), P1–Pd1–P2 137.2(2), N5–Pd1–Cl1 168.3(6), N5–Pd1–Br1 173.7(5), N5–Pd1–P1 81.2(5), N5–Pd1–P2 62.2(4), N5–Pd1–N14 87.0(6).

Par ailleurs les données structurales semblent indiquer la présence d'un désordre bromure/chlorure sur la position en *trans* de l'atome d'azote de la pyridine. Ce résultat peut sembler surprenant dans un premier temps dans la mesure où le précurseur métallique engagé dans la réaction est un dérivé chlorure. Cette métathèse d'halogénure peut être due à la présence de sels de bromure de lithium issus de la déprotonation de l'aminophosphonium lors de la dernière étape de la synthèse du ligand.

Un tel échange d'halogène a déjà été observé précédemment au laboratoire avec des ligands bidentes phosphine-iminophosphorane lors de leur complexation avec un autre métal du groupe 10. Après déprotonation du sel d'aminophosphonium, le ligand est complexé au  $[PtCl_2(COD)]$ . L'espèce cristallisée est un complexe plan carré avec un mélange de bromure et de chlorure.<sup>148</sup> Elle peut expliquer la difficulté d'obtenir un produit de réaction unique.

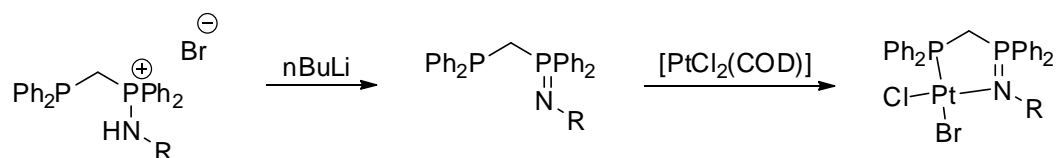


Schéma 69- Exemple d'échange d'halogénure dans un complexe avec un métal du groupe 10.

Dans le but de prévenir cet échange, différentes tentatives d'extraction préalable du ligand seul dans des solvants apolaires ont été réalisées. Malheureusement, et malgré une

<sup>148</sup> Boubekour, L. Les iminophosphoranes : Synthèse, propriétés en coordination et applications en catalyse. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2006.

amélioration des résultats obtenus, aucun complexe pur n'a pu être obtenu. L'impossibilité de procéder à des lavages aqueux du ligand rend la séparation des sels de lithium, partiellement solubles dans la plupart des solvants organiques, très difficile.

## II.2) Coordination au cuivre(I)

Suite aux difficultés rencontrées lors de la synthèse de complexes de palladium avec  $L^2$ , la coordination de  $L^2$  au cuivre(I) a été étudiée. Elle a été menée avec le bromure de cuivre(I) dans l'acétonitrile (Schéma 70). Après une heure d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le complexe est extrait dans le benzène à plusieurs reprises pour le séparer des sels de lithium. Le complexe  $[L^2CuBr]$  est obtenu avec un rendement de 77 %. L'analyse de la RMN multinoyaux permet de caractériser le complexe. En RMN  $^{31}P\{^1H\}$  les deux phosphores résonnent sous la forme d'un singulet à 8,9 ppm et un singulet large à -9,6 ppm correspondant respectivement à la fonction iminophosphorane et la fonction phosphine. Cette attribution est confirmée par la RMN 2D  $^{31}P-^1H$ , en effet une tache de corrélation est observée entre le massif très caractéristique des protons du *t*Bu et le signal phosphore à 8,9 ppm. Le singulet correspondant aux protons benzyliques en *alpha* de la fonction phosphine est situé à 4,40 ppm, ceux-ci sont significativement déblindés du fait de la coordination ( $\Delta\delta \sim 0,8$  ppm).

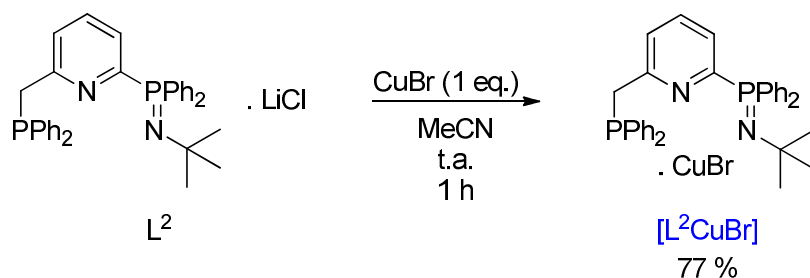


Schéma 70- Synthèse de  $[L^2CuBr]$ .

Afin de déterminer la structure en solution de ce complexe, à savoir s'il est monomérique ou dimérique,  $[L^2CuBr]$  a été étudié par RMN DOSY. Des travaux précédents concernant la coordination de ligands pinceurs bis(iminophosphorane) au cuivre(I) a conduit, suivant la nature des précurseurs utilisés, à des espèces monomériques et dimériques.<sup>149</sup>

L'expérience RMN DOSY consiste à utiliser une séquence « Pulsed Gradient Spin-Echo ». En mesurant plusieurs spectres à différentes valeurs du gradient, on peut effectuer une

<sup>149</sup> Cheisson, T.; Auffrant, A., *Dalton Trans.* **2014**, 43, 13399 - 13409.

régression linéaire et obtenir *in fine* la valeur du coefficient de diffusion de la molécule étudiée.<sup>150</sup>

Cette méthode permet, entre autres, la séparation des signaux de mélanges complexes ou même d'estimer la masse molaire d'une molécule inconnue.<sup>151</sup> Elle permet également d'estimer le rayon hydrodynamique  $R_H$  de la molécule à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

- $k_B$  représente la constante de Boltzmann
- T la température
- $\eta$  la viscosité dynamique du solvant d'analyse
- D le coefficient de diffusion de la molécule

En appliquant cette méthode à  $[L^2CuBr]$ , comme présenté à la Figure 26, il est possible d'estimer un coefficient de diffusion de  $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Il est intéressant de noter que les signaux caractéristiques du complexe (notamment la région aromatique) diffusent plus lentement que ceux du solvant d'analyse, ici le  $CD_3CN$ , ce qui conduit à un coefficient de diffusion plus faible. Le rayon hydrodynamique correspondant à ce coefficient de diffusion est d'environ 5 Å. Cette valeur relativement faible semble indiquer que l'espèce est présente sous forme monomérique dans un solvant coordinant.

---

<sup>150</sup> Johnson, C. S., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34, 203-256.

<sup>151</sup> Li, D.; Kagan, G.; Hopson, R.; Williard, P. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5627-5634.

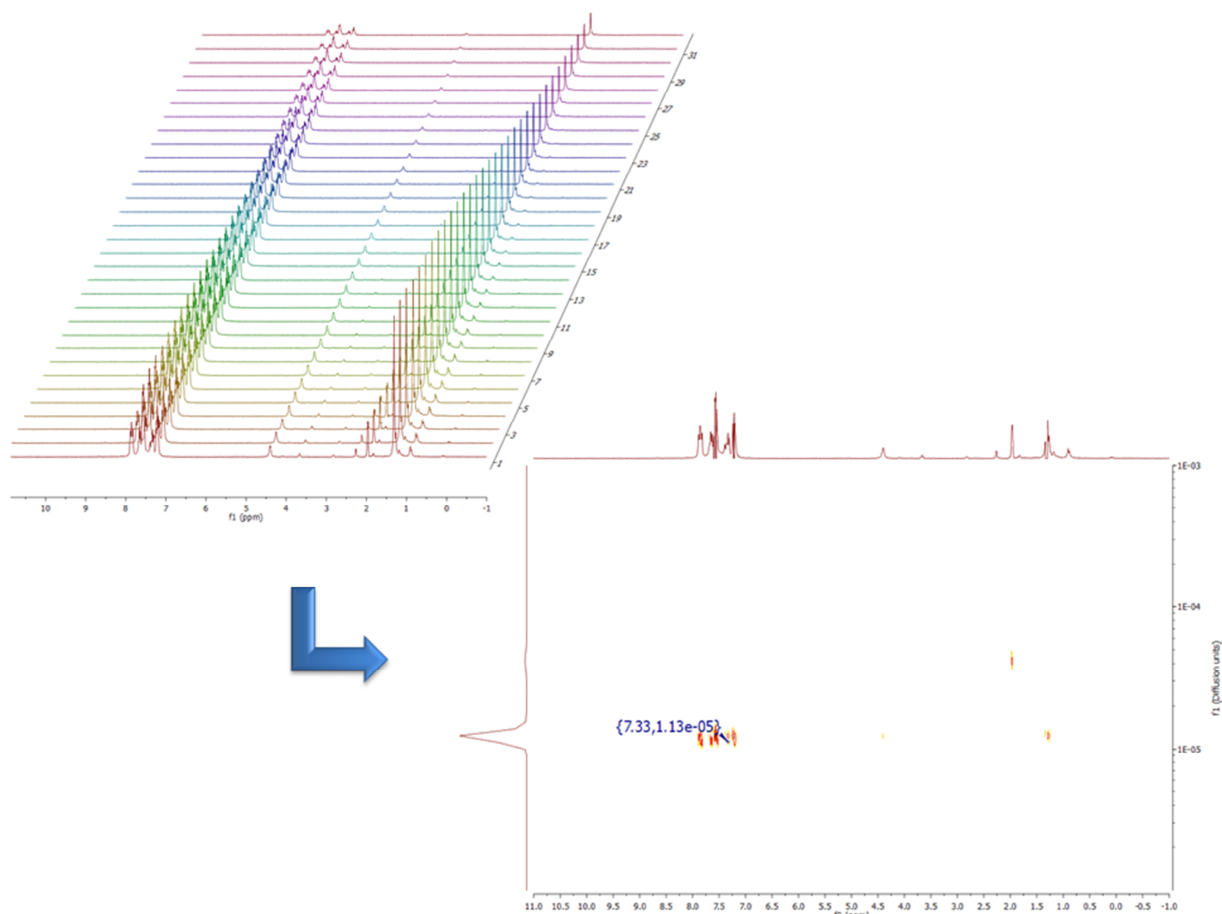


Figure 26- RMN  $^1\text{H}$  DOSY de  $[\text{L}^2\text{CuBr}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Malgré de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux analysables par diffraction des rayons X du complexe possédant une stœchiométrie ligand/cuivre (1/1). En revanche des cristaux d'une espèce possédant une stœchiométrie différente ont pu être analysés. Ces cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution concentrée du complexe dans la pyridine. Cette structure est présentée dans la Figure 27. Celle-ci comprend une molécule de ligand  $\text{L}^2$ , un fragment  $[\text{CuBr}]_2$  et une molécule de pyridine. Le premier cuivre est coordonné au ligand pinceur par les atomes d'azote de la pyridine centrale et celui de l'iminophosphorane. Cet atome est dans un environnement géométrique pyramide à base carrée fortement déformé ( $\tau_5 = 0,41$ )<sup>152</sup> du fait des atomes pontants. Il est également impliqué dans une liaison cuivre-cuivre de 2,76 Å. Cette longueur est très proche de la moyenne des liaisons cuivre-cuivre de la CCDC de 2,7 Å. Les deux atomes de brome sont pontants entre les deux centres métalliques. Le second cuivre est relié à  $\text{L}^2$  par l'atome de phosphore de la fonction phosphine avec une géométrie pyramidale à

<sup>152</sup> Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.

base carrée ( $\tau_5 = 0,14$ ). Une molécule de pyridine vient compléter la coordination de ce centre cuivre.

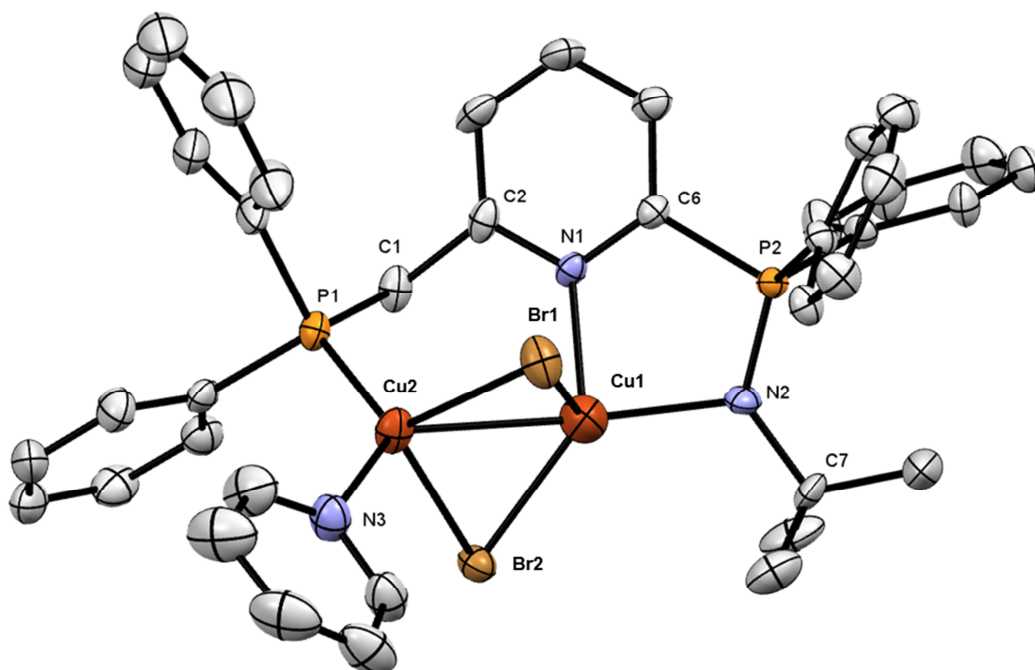


Figure 27- ORTEP. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Br2–Cu2 2.6099(13), Br2–Cu1 2.3573(16), Br1–Cu2 2.4785(13), Br1–Cu1 2.7481(17), Cu2–Cu1 2.7580(17), Cu2–P1 2.183(2), Cu2–N3 2.036(8), Cu1–N2 2.078(7), Cu1–N1 2.072(6), P2–N2 1.563(6), Cu1–Br2–Cu2 67.23(5), C2–N1–Cu1 127.3(5), Cu2–Br1–Cu1 63.45(4), Br2–Cu2–Cu1 52.01(4), Br1–Cu2–Br2 105.08(4), P1–Cu2–Br2 99.73(6), P1–Cu2–Cu1 94.91(6), N3–Cu2–Br2 104.8(2), N3–Cu2–Br1 97.0(2), N3–Cu2–P1 127.7(2), Br2–Cu1–Br1 104.36(6), Br1–Cu1–Cu2 53.51(4), N2–Cu1–Br1 103.12(18), N2–Cu1–Cu2 156.19(19), N1–Cu1–Br1 93.80(17), N1–Cu1–Cu2 98.26(17), N1–Cu1–N2 86.8(2).

### II.3) Comparaison avec $L^{1,Ph}$

#### a. Complexation avec CuBr

Suite aux difficultés rencontrées lors de la caractérisation des complexes formés avec le ligand  $L^2$ , la synthèse de complexes analogues de cuivre(I) avec le ligand  $L^{1,Ph}$  a été entreprise. Ainsi lorsque le sel de bromure de cuivre(I) est mélangé avec  $L^{1,Ph}$  dans l'acétonitrile, un nouveau complexe est obtenu avec un rendement de 57 % après traitement (Schéma 71). Ce complexe est caractérisé par un singulet à 28,2 ppm et un singulet mal défini à - 11,2 ppm en RMN  $^{31}P\{^1H\}$ , correspondant respectivement à l'imino-phosphorane et la phosphine. Le déplacement est presque inchangé par rapport au ligand libre indiquant une interaction faible avec le centre métallique. En RMN  $^1H$ , les protons benzyliques résonnent à 4,44 et 3,56 ppm. Le premier correspond aux protons situés en *alpha* de l'azote de



l'imino-phosphorane comme le montre le spectre 2D  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ . Les protons benzyliques sont peu impactés par la coordination, en effet un léger déblindage est observé pour les protons en  $\alpha$  de l'imino-phosphorane ( $\Delta\delta < 0,12$  ppm). La constante de couplage au phosphore de ceux-ci ( $^3J_{\text{P,H}} = 10,6$  Hz) est partiellement éteinte comparativement au ligand libre ( $^3J_{\text{P,H}} = 15,0$  Hz).

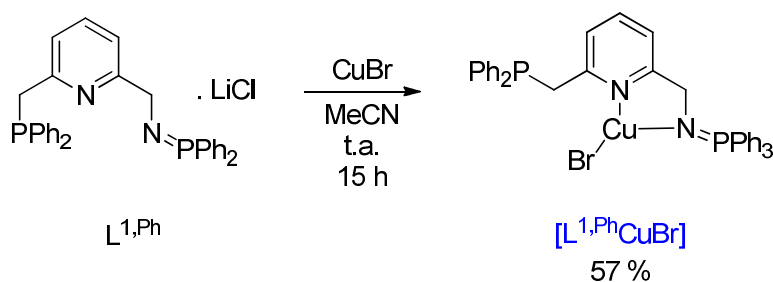


Schéma 71- Synthèse de  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{CuBr}]$ .

Des cristaux obtenus à partir d'une solution concentrée de  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{CuBr}]$  dans l'acétonitrile ont pu être analysés par diffraction des rayons X. La structure est présentée dans la Figure 28. Le complexe cristallise sous forme dimérique. Chaque ligand pinceur est lié au premier centre cuivre(I) par les azotes de la pyridine centrale et de l'imino-phosphorane et au deuxième atome de cuivre par sa phosphine. Un ligand bromure complète la sphère de coordination du métal. Chaque cuivre est dans environnement géométrique « seesaw » ou balançoire ( $\tau_4 = 0,67$ ).<sup>153</sup> La liaison iminophosphorane est relativement courte pour un iminophosphorane coordonné (1,593(4) Å), ceci témoigne de la faible interaction électronique entre l'imino-phosphorane et le cuivre.

<sup>153</sup> Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P., *Dalton Trans.* **2007**, 955-964.

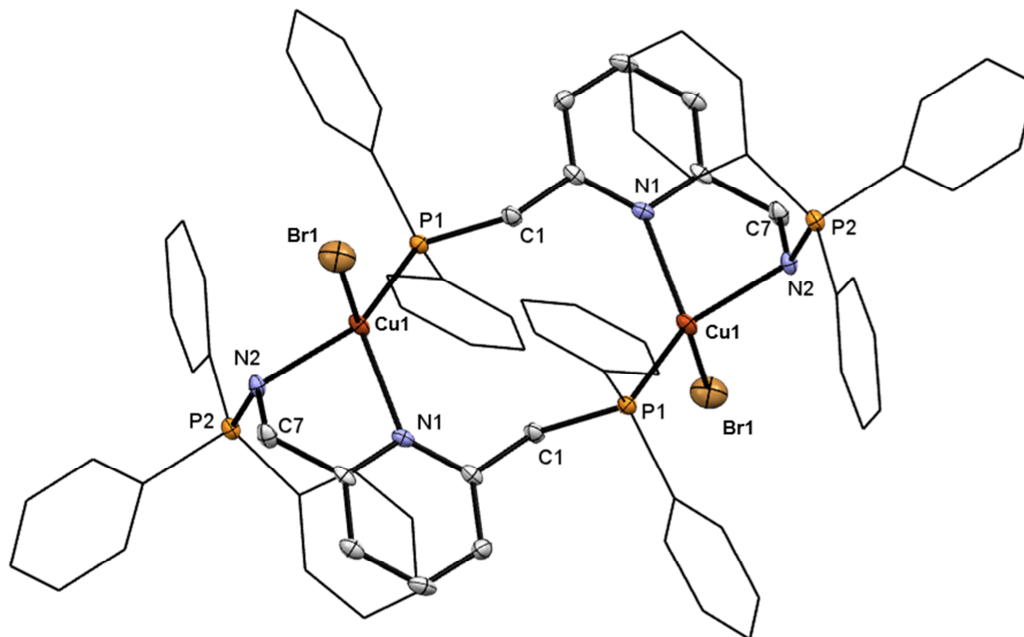


Figure 28- ORTEP de  $[L^{1,Ph}CuBr]_2$ . Une molécule d'acétonitrile ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les phényles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Br1–Cu1 2.5372(7), Cu1–N2 2.073(3), Cu1–P1 2.196(1), Cu1–N1 2.215(3), P1–C1 1.862(4), P2–N2 1.593(4), N2–C7 1.473(5), N2–Cu1–P1 139.2(1), N2–Cu1–N1 80.0(1), P1–Cu1–N1 126.5(1), N2–Cu1–Br1 94.6(1), P1–Cu1–Br1 107.31(4), N1–Cu1–Br1 101.1(1), C7–N2–P2 117.1(3).

Cette espèce dimérique conduit à la formation d'un métallacycle à dix chaînons. Les deux pyridines sont positionnées antiparallèlement (angle entre les deux plans formés par les pyridines de 2°). Ces deux plans sont décalés d'une distance moyenne de 0,86 Å. Remarquablement la liaison iminophosphorane est quasi-perpendiculaire (88°) au plan de la pyridine, le phosphore pointant dans la direction opposée au brome (Figure 29). De la même manière les liaisons aux ligands bromure sont antiparallèles en pointant vers l'extérieur de la molécule.

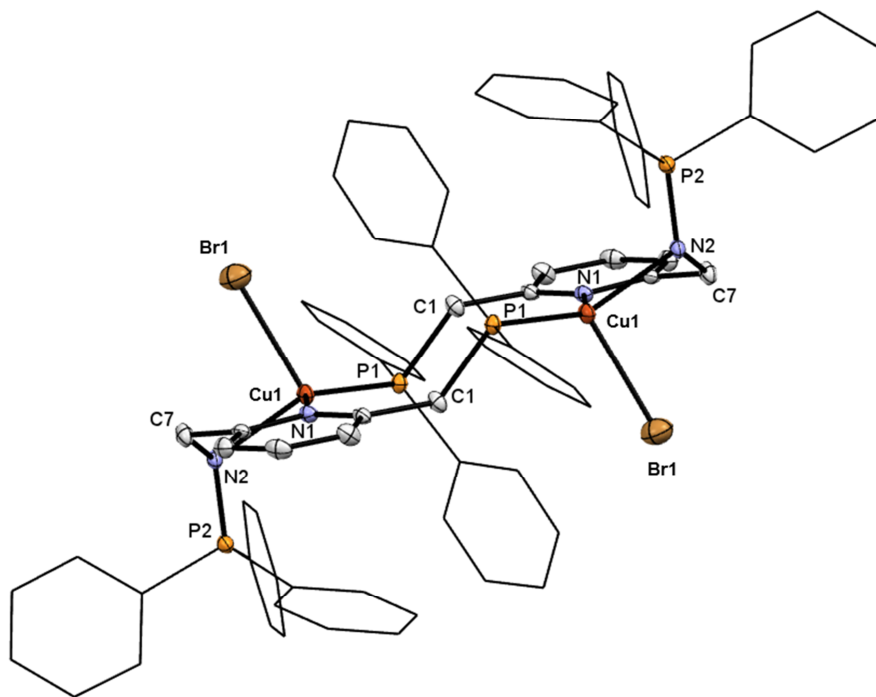


Figure 29- ORTEP de  $[L^{1,Ph}CuBr]_2$ .

Afin de statuer sur le maintien cette forme dimérique en solution, une RMN DOSY du complexe dans l'acétonitrile a été menée. Elle permet de calculer un coefficient de diffusion de  $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Ce volume correspond à un rayon hydrodynamique de  $5,6 \text{ \AA}$  calculé à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein. Si la molécule est approximée à une sphère, il est possible de calculer un volume d'environ  $750 \text{ \AA}^3$ . Le volume de la maille obtenu à l'aide des données cristallographiques est de  $3495 \text{ \AA}^3$ . La maille comprend deux molécules dimériques et 4 molécules d'acétonitrile. Le volume calculé par RMN DOSY est inférieur à la moitié de ce volume ce qui semble indiquer que la forme dimérique n'est pas maintenue en solution dans un solvant coordonnant.

#### b. Complexation avec CuCl

Afin d'évaluer l'impact de l'halogénure utilisé sur les espèces formées, la synthèse de l'analogue chlorure de  $[L^{1,Ph}CuBr]$  a été conduite. Lorsque  $L^{1,Ph}$  et le sel de chlorure de cuivre(I) sont mélangés dans le THF, un précipité blanc apparaît progressivement. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du surnageant après une nuit d'agitation à température ambiante révèle l'absence de produit phosphoré en solution. Après purification du précipité blanc à l'aide de plusieurs lavages au THF pour éliminer les sels de lithium, le complexe  $[L^{1,Ph}CuCl]$  est obtenu avec un bon rendement de 87 % (Schéma 72).

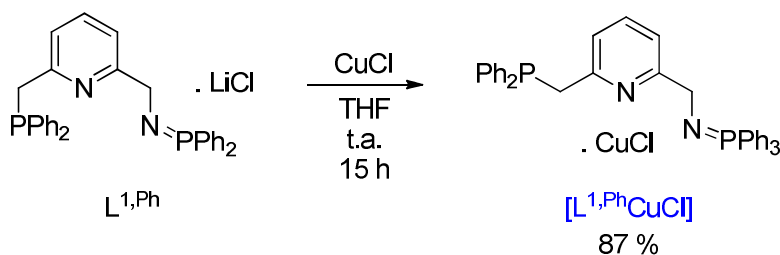


Schéma 72- Synthèse de  $[L^{1,Ph}CuCl]$ .

Ce complexe possède une très faible solubilité dans la plupart des solvants utilisés couramment. Cette propriété facilite la purification par lavage, cependant elle rend l'analyse par spectroscopie RMN très difficile. De ce fait il est impossible de statuer sur la structure du complexe formé.

La spectroscopie de masse a néanmoins permis de confirmer la formation d'un complexe monomérique de cuivre. Son spectre est présenté dans la Figure 30. Plusieurs ions de rapport m/z caractéristique sont observés :

- L'ion de rapport m/z de 567,21 correspond au ligand monoprotoné.
- L'ion de rapport m/z 629,13 de faible intensité est celui correspondant au complexe dépourvu de ligand chlorure.
- L'ion avec un rapport m/z de 665,11 est, quant à lui, caractéristique du complexe monoprotoné.

Par ailleurs l'analyse élémentaire corrobore cette formulation et permet de confirmer l'absence de sels de lithium qui pouvaient expliquer les difficultés à obtenir une analyse correcte pour les complexes précédents.

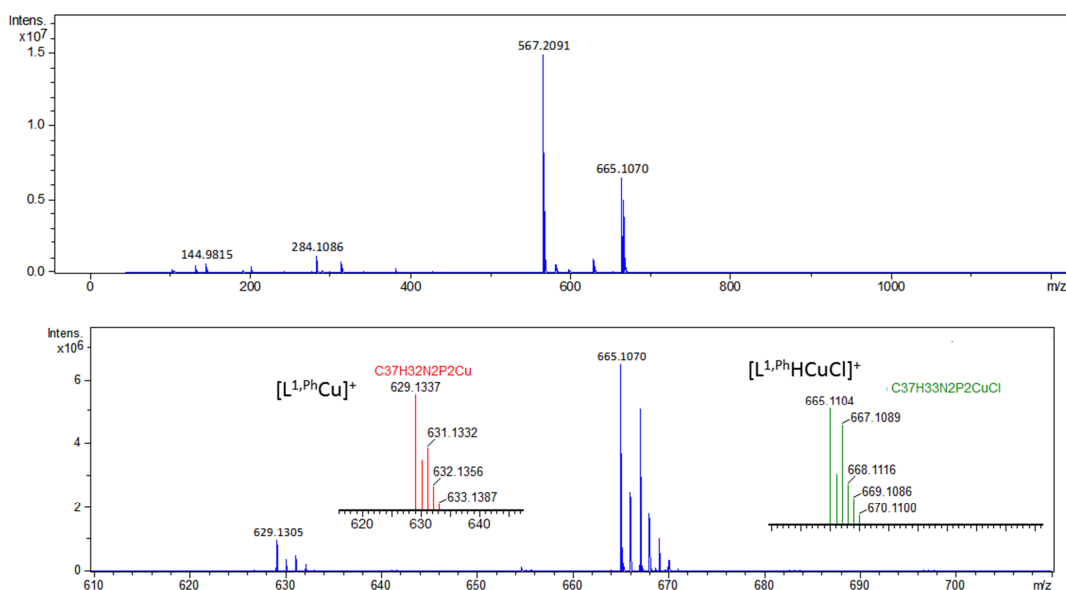
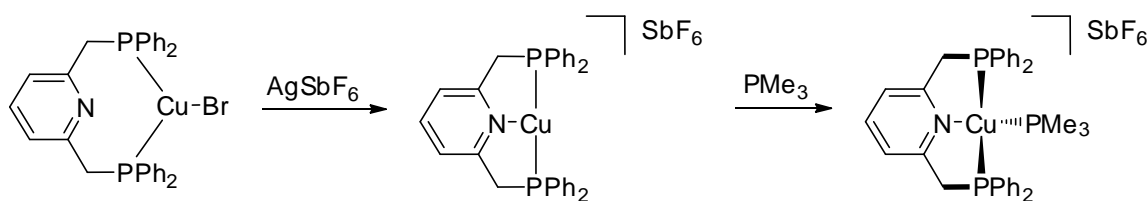


Figure 30- Spectre de masse en mode ESI-P dans l'acétonitrile de  $[L^{1,Ph}CuCl]$ .

### c. Synthèse d'un complexe cationique de cuivre(I)

Van der Vlugt a démontré que la cationisation du centre de cuivre(I) permettait, dans le cas d'un ligand pinceur bis(phosphine)pyridine de forcer la coordination de la pyridine centrale pour conduire à un rare exemple de complexe en T (Schéma 73). La déhalogénéation est conduite avec un équivalent d'hexafluoroantimonate d'argent. Ce complexe cationique présente une réactivité avec différents nucléophiles comme le *tert*-butylisonitrile ou la triméthylphosphine. Dans le cas de la réaction avec cette dernière le mode de coordination *mer* du ligand pinceur est fortement modifié pour donner lieu à une géométrie pseudo-tétraédrique.<sup>154</sup>



Van Der Vlugt, **2008**

Schéma 73- Complexe en T de cuivre(I).

Afin d'obtenir un complexe plus soluble, et donc plus facile à analyser, la déhalogénéation du complexe  $[L^{1,Ph}CuCl]$  a été menée à bien. La réaction a été réalisée avec un équivalent de triflate de thallium (Schéma 74). La suspension de  $[L^{1,Ph}CuCl]$  dans

<sup>154</sup> van der Vlugt, J. I.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Meetsma, A., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4442-4444.

l'acétonitrile réagit rapidement et conduit à l'apparition d'un précipité blanc cassé d'apparence différente caractéristique de la formation du sel de chlorure de thallium. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du milieu réactionnel indique la formation d'un produit soluble caractérisé par un singulet à 32,5 ppm et un singulet large à 0,5 ppm. Après filtration des sels de thallium, le complexe est isolé par cristallisation *via* la diffusion d'éther diéthylique dans la solution du complexe avec un rendement de 62 %.

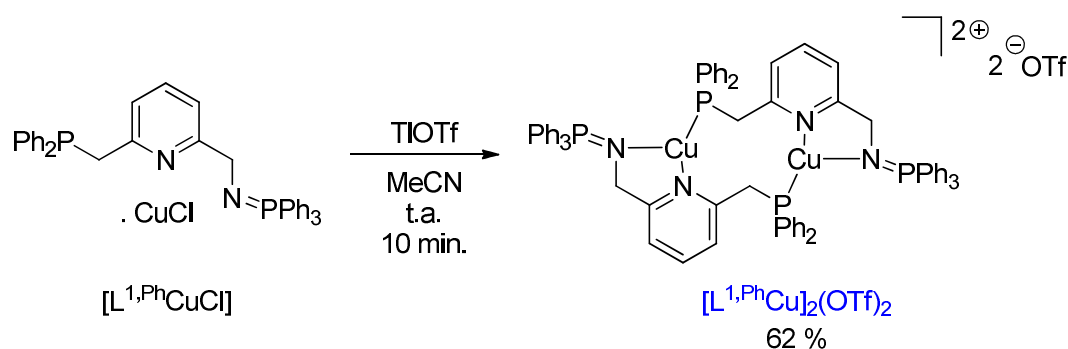


Schéma 74- Synthèse d'un complexe cationique de cuivre(I).

Ces cristaux ont pu être analysés par diffraction des rayons X. La structure obtenue est présentée en Figure 31. Dans celle-ci, le complexe est sous forme dimérique avec deux contre-ions triflate non coordonnés. Les ligands pinceurs sont coordonnés d'une manière assez similaire à  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{CuBr}]$ , en effet chaque ligand est coordonné à un centre cuivre *via* ses deux atomes d'azote alors qu'il est coordonné au deuxième centre cuivre par l'atome de phosphore de la phosphine. Chaque centre métallique est dans un environnement géométrique trigonal plan fortement déformé à cause de la formation d'un métallacycle à cinq chaînons (angle N2-Cu1-N1 de 82,6°).

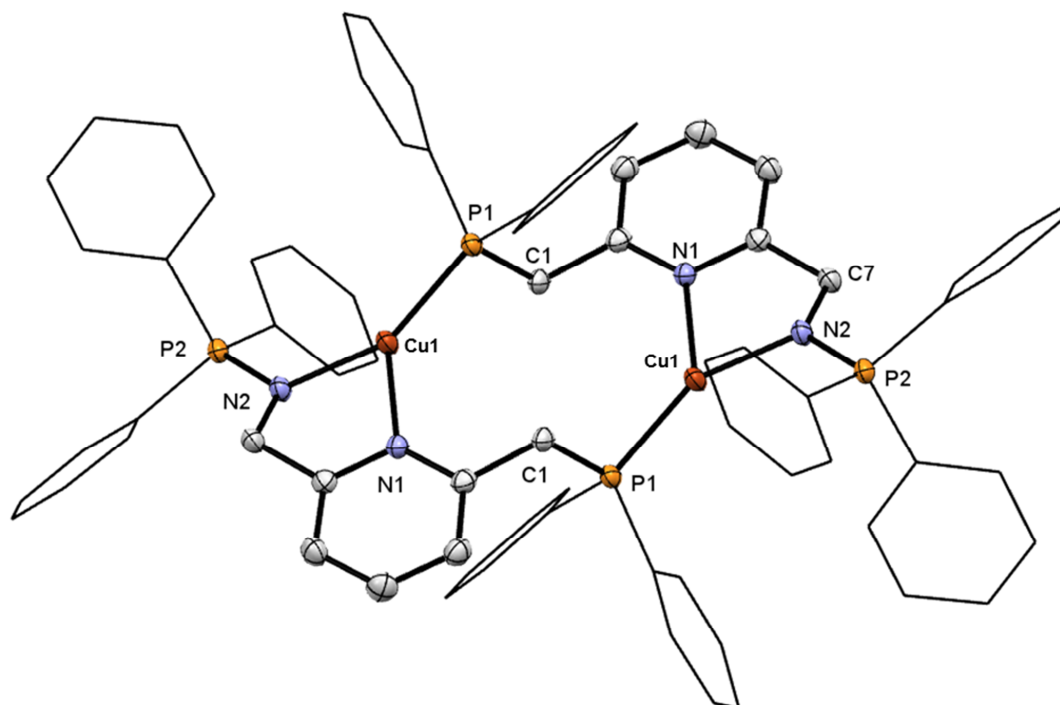


Figure 31- ORTEP de  $[L^{1,Ph}Cu]_2(OTf)_2$ . Deux molécules d'acétonitrile, deux ions triflate ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les phényles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Cu1–P1 2.1669(7), Cu1–N1 2.074(2), Cu1–N2 1.972(2), P1–C1 1.850(2), P2–N2 1.595(2), N2–C7 1.468(3), N1–Cu1–P1 132.30(6), N2–Cu1–P1 144.77(6), N2–Cu1–N1 82.63(8), C1–P1–Cu1 106.72(8), C7–N2–Cu1 109.4(1), C7–N2–P2 121.6(2).

La cationisation entraîne une contraction de la sphère de coordination autour du cuivre. Cette contraction est illustrée par le Tableau 3. Les distances sont diminuées de 6,4 à 1,3 % par rapport au complexe neutre  $[L^{1,Ph}CuBr]_2$ .

Liaison (Å)	$[L^{1,Ph}CuBr]_2$	$[L^{1,Ph}Cu]_2(OTf)_2$	$\Delta$ (%)
Cu–N <sub>Py</sub>	2,215(3)	2,074(2)	-0,141 (-6,4)
Cu–N <sub>iminophosphorane</sub>	2,073(3)	1,972(2)	-0,101 (-5,1)
Cu–P	2,196(1)	2,1669(7)	-0,029 (-1,3)

Tableau 3- Contraction de la sphère de coordination autour du cuivre.

D'une manière similaire à  $[L^{1,Ph}CuBr]_2$  le complexe forme donc un macrocycle à dix chaînons dans une conformation pseudo-chaîse (Figure 32). Les deux pyridines sont également disposées antiparallèlement ( $0,5^\circ$  entre les deux plans de la pyridine). Les deux plans sont légèrement plus éloignés l'un de l'autre que dans  $[L^{1,Ph}CuBr]_2$  (1,26 Å en moyenne). En revanche cette fois-ci la liaison iminophosphorane est situé dans le plan de coordination formé par les atomes Cu1, N1, N2 et P1.

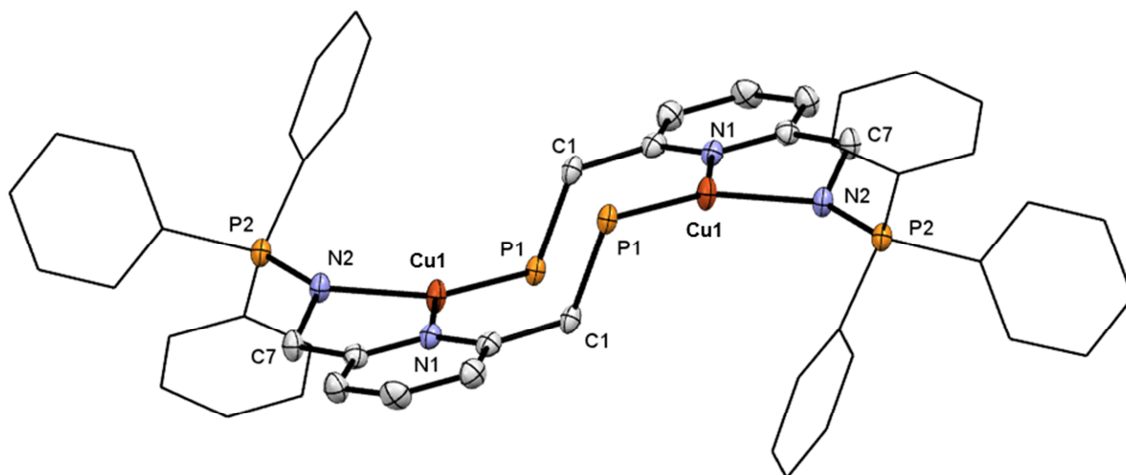


Figure 32- ORTEP de  $[L^{1,Ph}Cu]_2(OTf)_2$ . Deux molécules d'acétonitrile, deux ions triflate, les substituants phényles des phosphines ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les substituants phényles des iminophosphoranes ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci.

Comme observé précédemment le complexe peut cristalliser sous la forme d'un dimère sans que cela perdure en solution dans un solvant coordinant comme l'acétonitrile. Par conséquent la RMN DOSY de ce complexe a été étudiée. Le coefficient de diffusion obtenu est  $8,34 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ce coefficient correspond à un rayon hydrodynamique de  $6,6 \text{ \AA}$ . Si la molécule est approximée à une sphère, il est possible de calculer un volume d'environ  $1200 \text{ \AA}^3$ . Cette valeur peut être comparée avec le volume à l'état solide obtenu à partir de la diffraction des rayons X. Ce volume est de  $1846 \text{ \AA}^3$ , il est environ 1,5 fois supérieur au volume en solution. Cela semble là encore indiquer une dissociation en solution.

#### II.4) Catalyse

Le concept de chimie « click » a été défini par Sharpless en 2001, il décrit un ensemble de réactions qui répond à différents critères tels que l'obtention de produits stables, des rendements chimiques élevés et l'absence de sous-produits ou alors des sous-produits inoffensifs.<sup>155</sup> Parmi les grandes familles de réactions chimiques compatibles avec ce concept, l'une d'entre elles est devenue particulièrement populaire et a été appliquée dans de nombreux domaines : la cycloaddition 1,3-dipolaire d'Huisgen d'azotures sur des alcynes (aussi appelée CuAAC lorsqu'elle est réalisée avec un catalyseur de cuivre(I)).<sup>156</sup> La formation d'un 1,2,3-triazole extrêmement stable et la simplicité de mise en œuvre participent à sa popularité.

<sup>155</sup> Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.

<sup>156</sup> Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.



En général, cette réaction ne nécessite pas de catalyseurs sophistiqués. En revanche, dès qu'il s'agit de faire réagir des alcynes encombrés, les exemples de succès restent rares dans la littérature. C'est donc avec cette catégorie de partenaire acétylénique nous avons testé la catalyse de cycloaddition [3+2] par  $[L^2CuBr]$ . Cela permettra en outre de le comparer au dérivé pyridine bis(iminophosphorane) précédemment mis au point au laboratoire et engagé également dans ce type de réaction catalytique. La cyclisation du *para*-méthoxybenzylazoture avec le *t*-butylacétylène qui est un alcyne terminal encombré a été réalisée sans solvant, à température ambiante, durant deux heures (Schéma 75). Un rendement de 76 % est observé par GC, ce résultat est assez similaire à ceux observés précédemment au laboratoire pour des complexes bis(iminophosphorane) de cuivre(I)<sup>149</sup> ou lorsqu'un complexe de cuivre(I) à ligand NHC encombré est utilisé.<sup>157</sup>

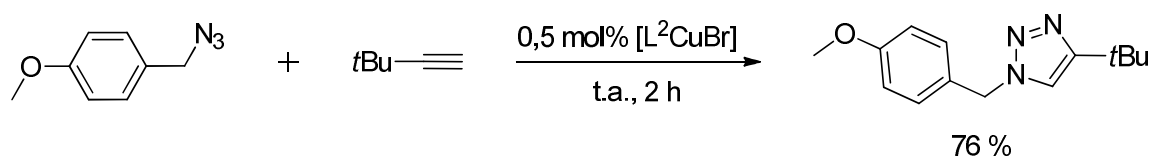


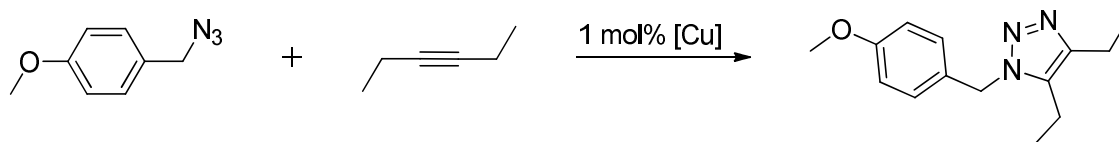
Schéma 75- CuAAC avec un alcyne terminal encombré.

Si la réaction d'Huisgen impliquant des alcynes terminaux est largement décrite dans de multiples conditions et avec de très bons rendements, celle impliquant des alcynes internes est beaucoup plus rare et difficile à réaliser. Par exemple un catalyseur de ruthénium ( $[Cp^*RuCl(PPh_3)_2]$ ) a été utilisé avec succès avec une charge catalytique importante (10 mol%) et un excès d'azoture.<sup>158</sup> Les pinceurs à cœur pyridine bis(iminophosphorane), quant à eux, ne sont pas actifs avec des alcynes internes.

Plusieurs résultats préliminaires de la CuAAC du *para*-méthoxybenzylazoture sur le 3-hexyne sont présentés dans le Tableau 4 en utilisant  $[L^2CuBr]$  et  $[L^{1,Ph}CuBr]$  comme catalyseurs.  $[L^{1,Ph}CuBr]$  semble être plus efficace que  $[L^2CuBr]$  (entrées 2 et 3). Même si les rendements observés restent pour l'instant faible (jusqu'à 20 %), ces résultats restent encourageants et sont l'objet d'études supplémentaires. L'utilisation d'un catalyseur moins encombré comme  $[L^{1,Ph}Cu](OTf)$  pourrait par exemple permettre d'améliorer les rendements.

<sup>157</sup> Chesnokov, G. A.; Topchiy, M. A.; Dzhevakov, P. B.; Griбанov, P. S.; Tukov, A. A.; Khrustalev, V. N.; Asachenko, A. F.; Nechaev, M. S., *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4331-4345.

<sup>158</sup> Majireck, M. M.; Weinreb, S. M., *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8680-8683.



Catalyseur	Solvant	Temps (h)	T (°C)	Rendement (%) <sup>a</sup>
[L <sup>2</sup> CuBr]	/	120	60	9,3
[L <sup>2</sup> CuBr]	Toluène	120	80	20,4
[L <sup>1,Ph</sup> CuBr]	Toluène	90	80	20,3
CuBr <sup>b</sup>	Toluène	24	80	< 5

Tableau 4- Tableau récapitulatif des résultats préliminaires de CuAAC avec un alcyne interne.  
<sup>a</sup> Déterminé par GC. <sup>b</sup> L'azoture de benzyle a été utilisé.

### III Conclusions et perspectives

Ce chapitre décrit la synthèse d'un nouveau ligand pinceur à cœur pyridine possédant une fonction iminophosphorane avec une rigidité structurale accrue par rapport à  $L^1$ . La synthèse de ce ligand est réalisée en trois étapes avec un rendement global de 36 %.

Lors de la coordination de ce ligand  $L^2$  au palladium, plusieurs difficultés ont été rencontrées notamment du fait de la présence d'un mélange de sels de lithium qui a même conduit à une métathèse d'halogénure. La coordination de  $L^2$  au bromure de cuivre(I) a conduit à l'obtention d'un complexe caractérisé par la spectroscopie RMN.

Si les mélanges de sels de lithium semblent être un frein à l'obtention et la caractérisation de complexes purs, il est possible de modifier la synthèse du ligand pour prévenir la formation de ce mélange. Le bromure est issu de la deuxième étape qui utilise la réaction de Kirsanov pour former le sel d'aminophosphonium. Par exemple une métathèse d'halogénure à l'aide d'un lavage de l'aminophosphonium par de la saumure permettrait d'obtenir le sel de chlorure correspondant **A**. Il est également possible de procéder à une déprotonation séquentielle de l'aminophosphonium afin d'isoler l'imino-phosphorane correspondant **B**. Une troisième solution consisterait en l'utilisation de la réaction de Staudinger à la place de la réaction de Kirsanov. Celle-ci permettrait d'obtenir directement un iminophosphorane dont la structure est proche de celle de **B**. Cependant **B** semble difficile à obtenir de cette manière car nécessitant l'utilisation de *t*-butylazoture potentiellement explosif.

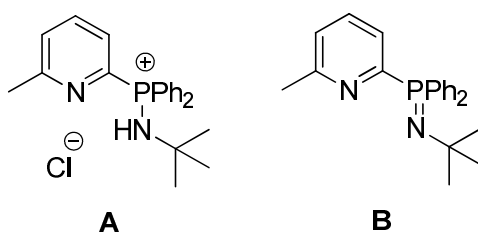


Schéma 76- Intermédiaires alternatifs pour obtenir  $L^2$ .

La synthèse de complexes analogues à  $[L^2CuBr]$  a ensuite été entreprise, ainsi les complexes  $[L^{1,Ph}CuBr]$  et  $[L^{1,Ph}CuCl]$  ont été obtenus. La déhalogénéation de  $[L^{1,Ph}CuCl]$  à l'aide d'un abstracteur d'halogène a permis d'obtenir le complexe  $[L^{1,Ph}Cu](OTf)$ . Des structures par diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence une dimérisation à l'état solide de ces complexes. La RMN DOSY, quant à elle, semble indiquer la dissociation de ces dimères en solution dans un solvant coordinant comme l'acétonitrile.

Les complexes  $[L^{1,Ph}CuBr]$  et  $[L^2CuBr]$  ont ensuite été utilisés avec succès dans la catalyse de cycloaddition 1,3-dipolaire d'Huisgen d'azotures sur des alcynes. Si les résultats obtenus avec un alcyne terminal encombré sont similaires à plusieurs résultats de la littérature, des résultats encourageants ont été enregistrés pour la réaction impliquant des alcynes internes dont la réactivité est moindre. L'optimisation des conditions réactionnelles et l'utilisation d'un catalyseur moins encombré comme  $[L^{1,Ph}Cu](OTf)$  pourrait permettre d'obtenir de bons rendements avec des charges catalytiques faibles. La réactivité de cette espèce cationique avec des nucléophiles comme la triméthylphosphine ou un isonitrile pourrait donner lieu à la formation de complexes possédant une géométrie originale. La coopération métal-ligand pourrait également être utilisée avec une base forte pour déprotoner la position acide en *alpha* de la phosphine et donner lieu à des activations non-usuelles. Par exemple, la déprotonation du complexe  $[L^2CuBr]$  avec une base forte suivie de la réaction avec le thiophénol est actuellement à l'étude.



# **Chapitre IV**

## **Nouveau ligand iminophosphorane triazoté à motif amidoquinoline : synthèse et coordination**

## I Synthèse des ligands

La synthèse d'une nouvelle famille  $L^{3,R}$  de ligands pinceurs NNN a été menée à partir d'aminoquinoline (Schéma 77). Cette famille présente l'avantage d'avoir trois atomes d'azote coordinant de nature différente. La présence de la fonction amide ouvre la possibilité de synthétiser des complexes hydrures grâce à l'addition oxydante d'un métal à un faible degré d'oxydation dans la liaison N-H. La fonction iminophosphorane pourrait permettre de stabiliser les complexes avec un métal de plus haut degré d'oxydation ainsi formés.

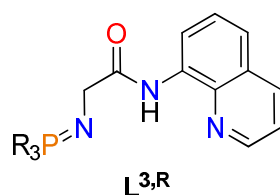


Schéma 77- Famille de ligands NNN mixtes iminophosphorane-quinoline-amide.

### I.1) Rétrosynthèse

Deux rétrosynthèses peuvent être envisagées pour la synthèse de ces types de ligands. En effet l'étape déterminante d'introduction de la fonction iminophosphorane peut être réalisée en suivant la méthode de Kirsanov ou celle de Staudinger (Schéma 78).

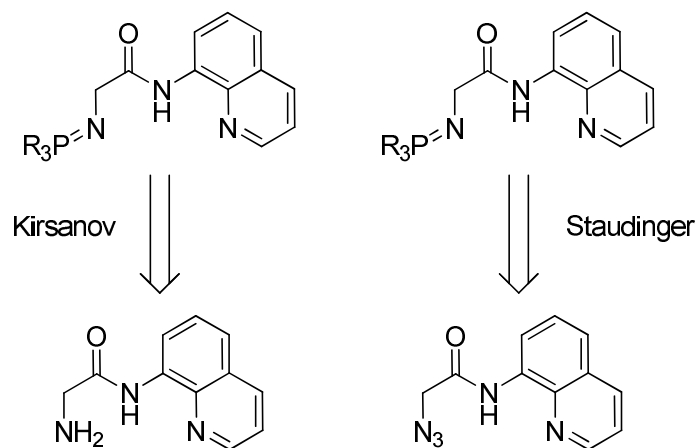


Schéma 78- Voies de synthèse de l'imino phosphorane.

L'azoture nécessaire à la réaction de Staudinger ne remplit pas le critère permettant de jauger sa stabilité  $((N_C+N_O)/N_N = 2,4 < 3)$ .<sup>159</sup> Ainsi en première approche, il semblerait préférable d'utiliser la méthode de Kirsanov. Deux synthèses de cette amine sont décrites

<sup>159</sup> Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.

dans la littérature : l'une utilise le couplage d'un acide aminé avec l'8-aminoquinoline<sup>160</sup> et l'autre utilise la réduction de Staudinger depuis l'azoture correspondant<sup>161</sup> (Schéma 79).

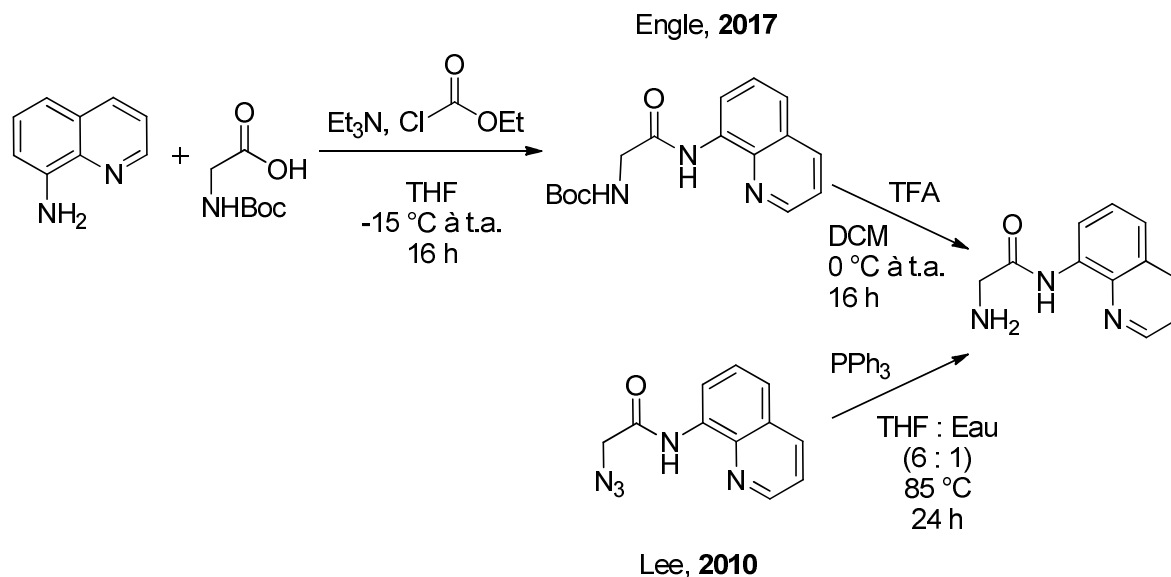


Schéma 79- Synthèses possibles de l'amine.

Si la voie d'Engle présente l'avantage d'obtenir l'amine désirée à partir de la 8-aminoquinoline qui est commerciale, le bilan est mauvais du point de vue de l'économie d'atomes et la purification de la première étape nécessite une purification par chromatographie sur colonne de silice qui rend difficile la synthèse sur de grandes quantités. La seconde voie utilise l'azoture précédemment mentionné réduit *via* la réduction de Staudinger ce qui signifie que le ligand visé a d'ores et déjà été synthétisé puis hydrolysé *in situ*. Cette seconde voie signifie également que l'azoture est stable contrairement à ce qu'indiquait le critère de stabilité.

Ainsi la voie utilisant la méthode de Staudinger pour obtenir l'imino-phosphorane a été retenue. L'azoture correspondant peut être obtenu depuis un halogénure comme décrit dans le chapitre 2 grâce à la méthode d'Alvarez.<sup>162</sup> Plusieurs occurrences de *N*-acylation de motifs amino-benzène,<sup>163</sup> pyridine et quinoline<sup>164</sup> existent dans la littérature, celles-ci permettraient d'introduire le motif halogénoacétamide (Schéma 80) depuis la 8-aminoquinoline commerciale.

<sup>160</sup> O'Duill, M. L.; Matsuura, R.; Wang, Y.; Turnbull, J. L.; Gurak, J. A.; Gao, D.-W.; Lu, G.; Liu, P.; Engle, K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15576-15579.

<sup>161</sup> Zhu, J.-F.; Yuan, H.; Chan, W.-H.; Lee, A. W. M., *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3957-3964.

<sup>162</sup> Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T., *Synthesis* **1997**, *1997*, 413-414.

<sup>163</sup> Majumdar, K. C.; Ray, K.; Ganai, S.; Ghosh, T., *Synthesis* **2010**, *2010*, 858-862.

<sup>164</sup> Mantu, D.; Antoci, V.; Moldoveanu, C.; Zbancioc, G.; Mangalagiu, I. I., *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2016**, *31*, 96-103.



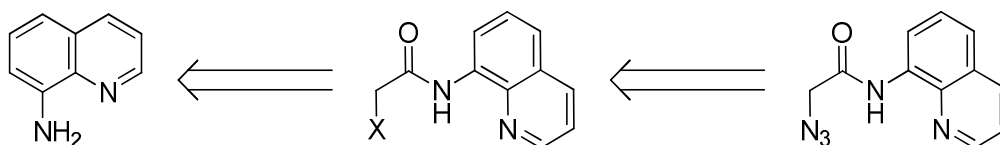


Schéma 80- Rétrosynthèse de l'azoture.

### 1.2) Synthèse de l'azoture

La première étape consiste donc en l'acylation de la 8-aminoquinoline selon un procédé décrit par le groupe de Skrydstrup en 2018.<sup>165</sup> En mettant en présence à 0 °C la 8-aminoquinoline avec le bromure de bromoacétyle et de la triéthylamine, le 2-bromo-N-(quinolin-8-yl)acétamide est obtenu avec un rendement presque quantitatif de 98 % comme présenté dans le Schéma 81.

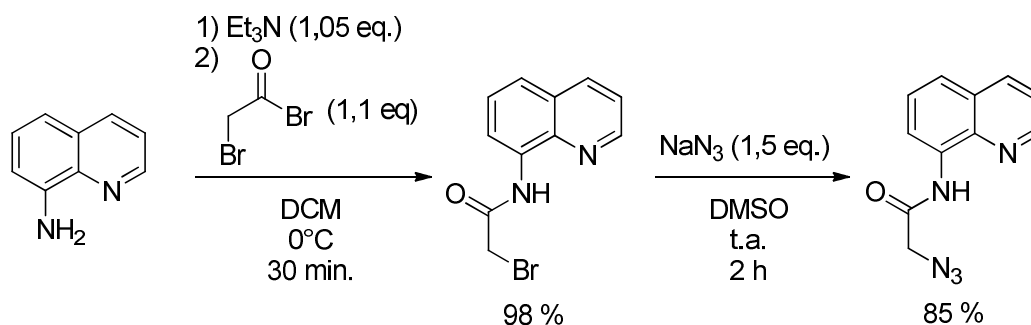


Schéma 81- Synthèse du 2-azido-N-(quinolin-8-yl)acétamide.

Le bromure est ensuite substitué par un azoture avec un excès d'azoture de sodium dans le DMSO *via* la méthode d'Alvarez.<sup>162</sup> Le rendement de cette substitution est de 85 %.

### 1.3) Introduction de l'imino-phosphorane

#### a. Dérivé triphénylphosphine

Une fois l'azoture synthétisé, l'imino-phosphorane est introduit grâce à la réaction de Staudinger entre le bras azoture et la triphénylphosphine dans l'éther diéthylique. Un dégagement gazeux est rapidement observé, il correspond à la libération de diazote qui est caractéristique de l'avancement de la réaction. Un précipité blanc apparaît au cours de la réaction. La RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} *in situ* du mélange réactionnel révèle uniquement la présence de triphénylphosphine qui a été introduite en léger excès, ce qui indiquerait que le précipité est le

<sup>165</sup> Andersen, T. L.; Donslund, A. S.; Neumann, K. T.; Skrydstrup, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 800-804.

produit désiré. Après filtration et lavage avec de l'éther diéthylique et de l'éther de pétrole,  $L^{3,Ph}$  est isolé comme une poudre blanche avec un rendement quasi quantitatif de 98 %.

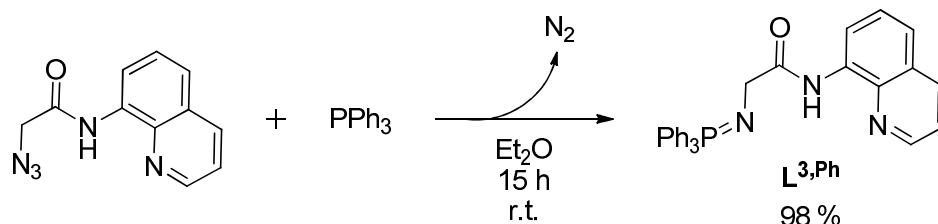


Schéma 82- Synthèse de  $L^{3,Ph}$ .

L'analyse de la RMN multinoyaux permet de confirmer l'obtention de l'imino-phosphorane. En effet un singulet à 11,7 ppm est observé en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ce déplacement est similaire à ceux obtenus pour des imino-phosphoranes de triphénylphosphine.<sup>166</sup> Le spectre RMN  $^1\text{H}$  livre plusieurs informations indicatives :

- Le déplacement chimique du  $\text{CH}_2$  est observé à 3,89 ppm, il est blindé par rapport à celui de l'azoture ( $\delta = 4,27$  ppm), ce déplacement est en accord avec ceux décrits pour des motifs similaires par le groupe d'Urriobaleita.<sup>167</sup>
- Le  $\text{CH}_2$  résonne sous la forme d'un doublet qui se simplifie en singulet sous l'effet du découplage du phosphore, ceci est indicatif de la bonne introduction de l'imino-phosphorane. La constante de couplage  $^3J_{\text{P,H}}$  est de 12.6 Hz, elle est en accord avec les valeurs observées pour  $L^{1,Ph}$  ( $^3J_{\text{P,H}} = 15.0$  Hz).
- Le signal correspondant au proton de l'amide de  $L^{3,Ph}$  est significativement déblindé par rapport à celui de l'amide de l'azoture ( $\Delta\delta = 1,83$  ppm). Ce déblindage peut être expliqué par une liaison hydrogène entre l'azote de l'imino-phosphorane et le proton de l'amide.

L'analyse par spectroscopie de masse a permis de confirmer la structure de  $L^{3,Ph}$ . Celle-ci révèle, entre autres, la présence de deux pics à des rapports  $m/z$  de 231,6 et 462,2. Le premier massif est caractéristique d'une espèce dichargée car les pics de ce massif sont séparés de 0,5 unité. Les deux massifs présentant des distributions isotopiques similaires, ils correspondent à différents états de protonation de  $L^{3,Ph}$ . Le composé désiré possède donc une masse de 461,2 u.a. ce qui correspond bien à la masse du ligand. Enfin une analyse MS/MS réalisée sur le

<sup>166</sup> Liu, C.-Y.; Chen, D.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T., *Organometallics* **1996**, *15*, 1055-1061.

<sup>167</sup> Bielsa, R.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P., *Dalton Trans.* **2008**, 1203-1214.

massif à 462,2, dont le spectre est présenté en Figure 33, corrobore la formation du ligand  $L^{3,Ph}$ .

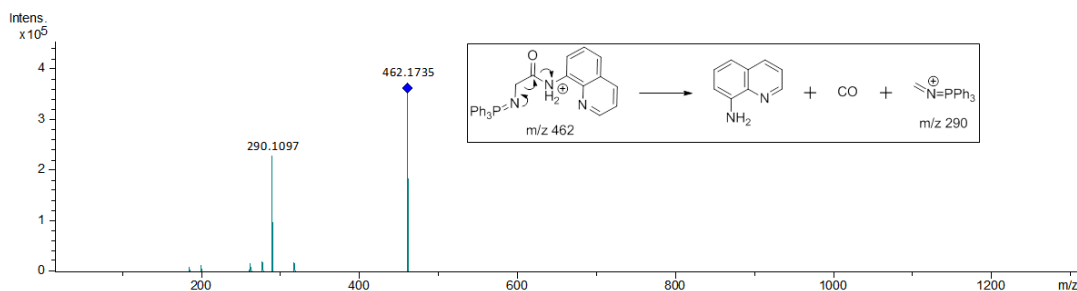


Figure 33- Spectre de masse MS/MS de l'ion de rapport  $m/z$  462. Encart : schéma de la fragmentation de l'ion précédent.

La structure de cette espèce a pu enfin être confirmée par l'obtention de monocristaux grâce à l'évaporation lente d'une solution de dichlorométhane et leur analyse par diffraction des rayons X (Figure 34).

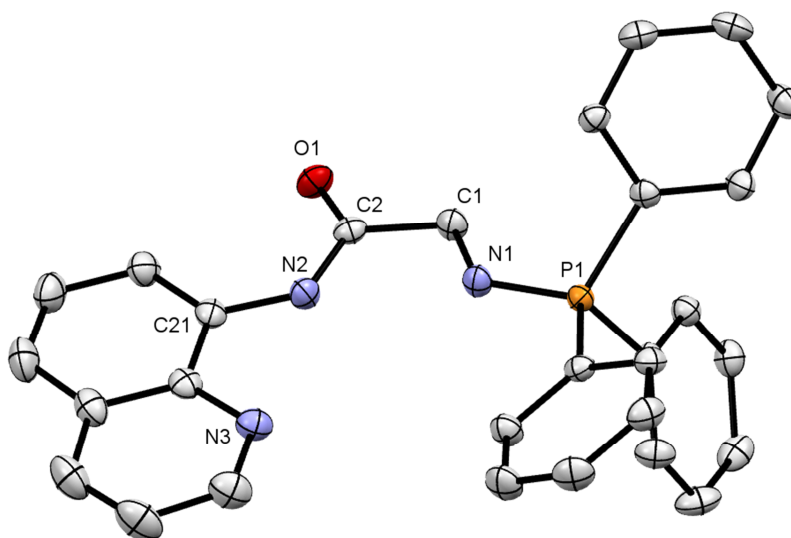


Figure 34- ORTEP de  $L^{3,Ph}$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^{\circ}$ ) sélectionnés :  $P1-N1$  1.567(1),  $P1-C3$  1.805(2),  $O1-C2$  1.229(2),  $N1-C1$  1.453(2),  $N2-C2$  1.354(2),  $N2-C21$  1.396(2),  $C1-C2$  1.515(2),  $N1-P1-C3$  106.52(7),  $C1-N1-P1$  121.5(1),  $C2-N2-C21$  129.6(1),  $N1-C1-C2$  112.1(1),  $O1-C2-N2$  125.5(2),  $O1-C2-C1$  121.1(1),  $N2-C2-C1$  113.4(1).

Dans cette structure le ligand présente une structure extrêmement plane, le bras iminophosphorane se retrouve légèrement dévié du plan formé par le motif « quinoline-amide » (distance par rapport au plan  $N3-C21-C2$  :  $C1$  0,12 Å,  $N1$  0,33 Å,  $P1$  0,26 Å). La

longueur de la distance entre N1 et P1 de 1,57 Å ainsi que l'angle formé par P1, N1 et C1 de 121,5° sont typiques de ceux observés pour des iminophosphoranes libres.<sup>168</sup>

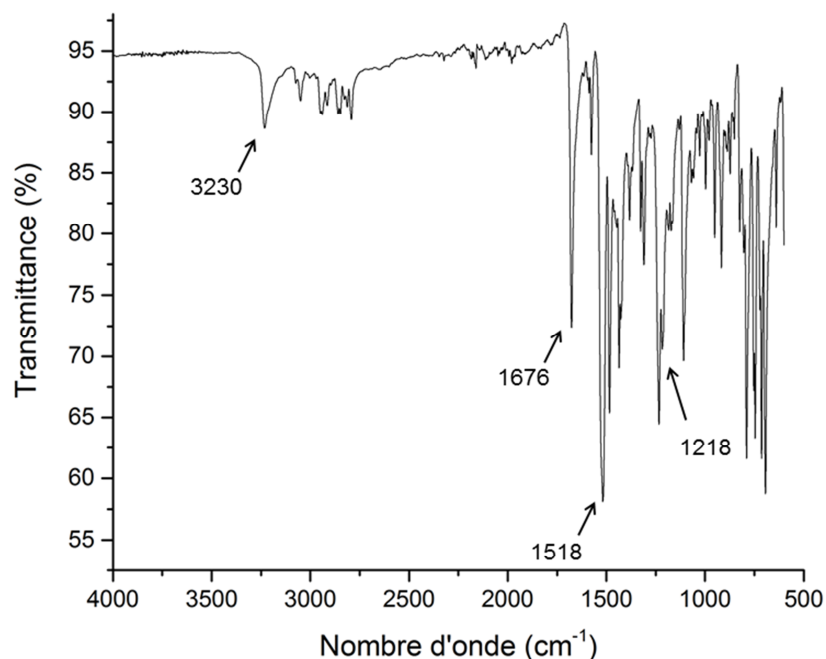


Figure 35- Spectre FT-IR enregistré en mode ATR de  $L^{3,Ph}$ . Bandes sélectionnées ( $cm^{-1}$ ) : 3230, 1676, 1518, 1435, 1234, 1218, 1109.

La spectroscopie infrarouge peut également révéler plusieurs informations intéressantes pour cette famille de ligands. Ainsi un spectre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été enregistré en mode réflectance totale atténuée (ATR) (Figure 35). Si le spectre est complexe à analyser, celui-ci présente plusieurs bandes caractéristiques : la bande large à  $3230\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la liaison N-H de l'amide, la bande intense à  $1676\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de C=O. A  $1518\text{ cm}^{-1}$  se trouve la bande de déformation de la liaison N-H de l'amide. Enfin une bande intense à  $1218\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la liaison P=N de l'imino-phosphorane, cette valeur est similaire à celles généralement observées pour des iminophosphoranes.<sup>169</sup>

La synthèse totale de  $L^{3,Ph}$  procède donc en trois étapes et avec un rendement global de 82%.

#### b. Dérivé tricyclohexylphosphine

À l'image de la synthèse de la famille de ligands  $L^1$ , la synthèse d'un ligand plus basique et plus encombré a été menée par la suite en utilisant la même méthodologie et en

<sup>168</sup> Cheisson, T.; Auffrant, A.; Nocton, G., *Organometallics* **2015**, *34*, 5470-5478.

<sup>169</sup> Saplinova, T.; Lehnert, C.; Böhme, U.; Wagler, J.; Kroke, E., *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1893-1908; Mitsuyo, F.; Kenji, I.; Yoshio, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2044-2046.

remplaçant la triphénylphosphine par la tricyclohexylphosphine (Schéma 83). La réaction est plus rapide que dans le cas de la triphénylphosphine. Le ligand, qui apparaît sous la forme d'un solide blanc, commence à précipiter en quelques minutes signe d'un avancement rapide de la réaction. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* révèle l'apparition d'un pic à 28,5 ppm. Après purification le ligand  $\text{L}^{3,\text{Cy}}$  est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un bon rendement de 70 %.

Le ligand  $\text{L}^{3,\text{Cy}}$  peut ainsi être obtenu en trois étapes à partir de la 8-aminoquinoline avec un rendement total de 59 %.

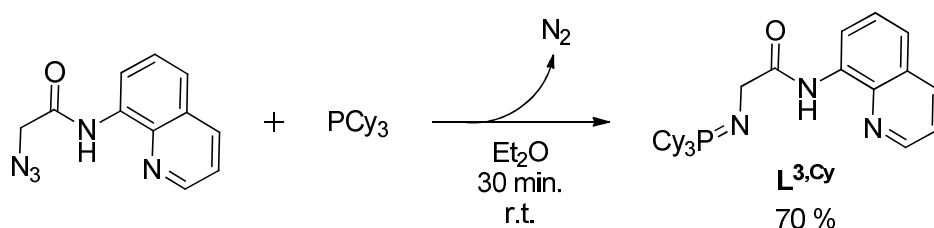


Schéma 83- Synthèse de  $\text{L}^{3,\text{Cy}}$ .

La RMN multinoyaux permet encore une fois de caractériser le produit formé. Le déplacement chimique observé pour le ligand est cohérent avec la formation d'un iminophosphorane de tricyclohexylphosphine.<sup>170</sup> La RMN  $^1\text{H}$  est très similaire à celle observée pour  $\text{L}^{3,\text{Ph}}$  à l'exception des substituants cyclohexyles qui résonnent dans la zone entre 2,3 et 1,2 ppm.

<sup>170</sup> Cheisson, T.; Mazaud, L.; Auffrant, A., *Dalton Trans.* **2018**, 47, 14521 - 14530.

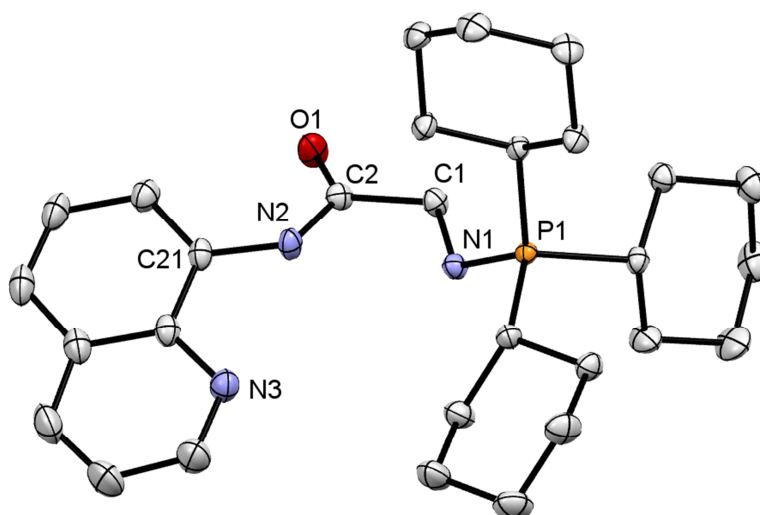


Figure 36- ORTEP de  $L^{3,Cy}$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^{\circ}$ ) sélectionnés : P1–N1 1.580(1), O1–C2 1.227(2), N1–C1 1.446(2), N2–C2 1.351(2), N2–C21 1.402(2), C1–C2 1.525(2), C1–N1–P1 122.72(8), C2–N2–C21 127.6(1), N1–C1–C2 112.7(1), O1–C2–N2 125.4(1), O1–C2–C1 121.1(1), N2–C2–C1 113.5(1).

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont pu être obtenus grâce à l'évaporation lente d'une solution du composé dans l'éther diéthylique. Cette structure est présentée en Figure 36. Il est intéressant de noter que la molécule est moins plane que l'analogue  $L^{3,Ph}$ . Ceci peut être expliqué par la plus grande gêne stérique induite par les substituants cyclohexyles que phényles de l'imino-phosphorane (Figure 37). En effet la distance de certains atomes par rapport au plan incluant les atomes N3, C21 et N2 est augmentée comparativement à  $L^{3,Ph}$  : O1 0,871 Å, C2 0,468 Å, C1 0,397 Å, N1 0,05 Å et P1 0,898 Å. La longueur de liaison de l'imino-phosphorane se retrouve significativement allongée par rapport à  $L^{3,Ph}$  ( $\Delta_{P-N} = 0,013$  Å). Cet allongement ne trouve pas son explication dans des raisons électroniques mais plutôt stériques. En effet l'encombrement stérique généré par les substituants cyclohexyles de l'imino-phosphorane éloigne le phosphore de l'azote de l'imino-phosphorane.

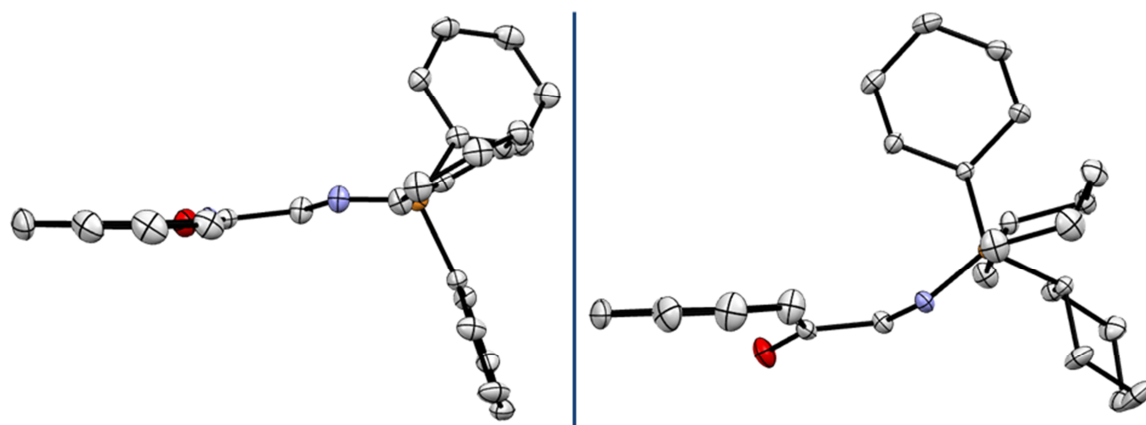


Figure 37- ORTEP de  $L^{3,Ph}$  (à gauche) et  $L^{3,Cy}$  (à droite) perpendiculairement au plan de la quinoline.

La spectroscopie infrarouge de ce composé montre plusieurs différences avec  $L^{3,Ph}$ , le spectre est présenté en Figure 38. En effet si le nombre d'onde de certaines bandes sont similaires ( $3223\text{ cm}^{-1}$  et  $1514\text{ cm}^{-1}$  : N-H de l'amide,  $1674\text{ cm}^{-1}$  : C=O de l'amide), la bande de l'élongation de la liaison N=P de l'imino-phosphorane est à un nombre d'onde inférieur ( $1203\text{ cm}^{-1}$  par rapport à  $1218\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci est cohérent avec l'allongement observé dans la structure obtenue par diffraction des rayons X.

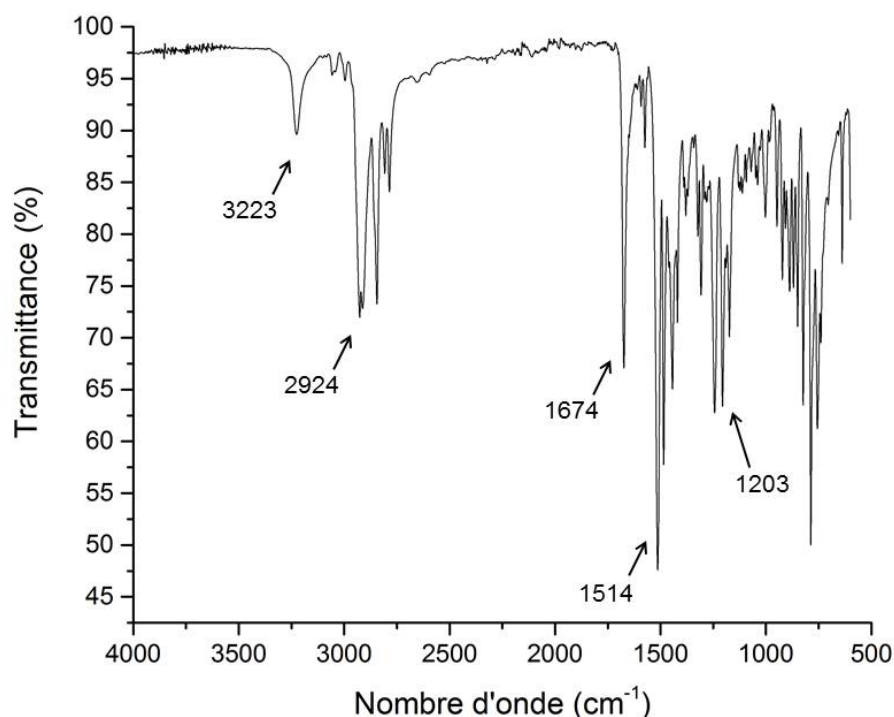


Figure 38- Spectre FT-IR enregistré en mode ATR de  $L^{3,Cy}$ . Bandes sélectionnées ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3223, 2924, 2843, 2784, 1674, 1514, 1443, 1249, 1203, 1172.

## II Etude de la coordination et réactivité des ligands

### II.1) Coordination préliminaire au palladium

Plusieurs essais de coordination ont été menés dans le but de mieux appréhender le comportement des ligands  $L^{3,R}$ . Ces essais se sont principalement concentrés sur le ligand  $L^{3,Ph}$ . Une étude préalable a été conduite avec le palladium(II) dont le diamagnétisme des complexes formés rend leur analyse plus aisée.

Dans un premier temps, une base forte telle que le KHMDS a été utilisée pour déprotoner la fonction amide de  $L^{3,Ph}$ . La réaction est rapide : le produit déprotoné est caractérisé par RMN  $^{31}P\{^1H\}$  *in situ* réalisée sur le mélange réactionnel dont le spectre présente un signal large légèrement déblindé par rapport à celui du ligand (THF :  $\delta = 10,5$  ppm ; Toluène :  $\delta = 9,9$  ppm). Une fois la déprotonation complète le dichlorure de palladium est ajouté et, après une nuit d'agitation à 40 °C, le spectre RMN  $^{31}P\{^1H\}$  du milieu réactionnel indique la formation d'un produit unique présentant un signal à 33,7 ppm (Schéma 84).

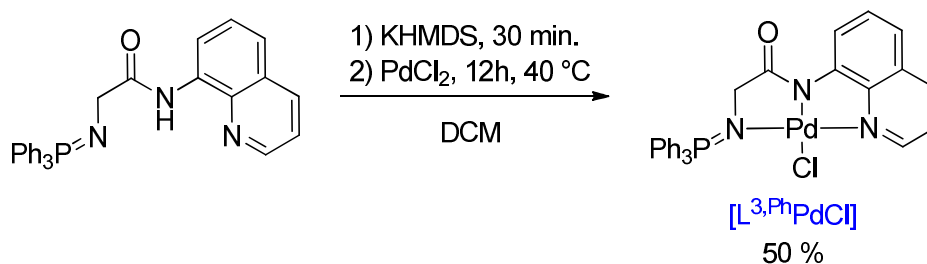


Schéma 84- Synthèse de  $[L^{3,Ph}PdCl]$ .

L'absence de signal large fortement déblindé observé autour de 12 ppm en RMN  $^1H$  dans le THF- $d_8$  confirme la bonne déprotonation du ligand. La coordination s'accompagne d'un blindage du déplacement des deux protons en  $\alpha$  de l'imino-phosphorane. Il est intéressant de noter que la constante de couplage au phosphore de ces protons se retrouve fortement éteinte suite à la coordination ( $\Delta J = 8$  Hz). De plus en RMN  $^{13}C$ , le carbone de l'amide et celui en  $\alpha$  de cette fonction sont tous deux déblindés d'environ 10 ppm.

La structure de ce composé est confirmée par l'analyse de cristaux obtenus par diffusion à froid d'éther diéthylique dans une solution concentrée dans le dichlorométhane. Cette structure est présentée en Figure 39, elle révèle un complexe neutre avec les trois azotes du ligand coordonnés. Comme attendu pour un métal  $d^8$ , les atomes autour du centre du centre métallique sont disposés dans une géométrie plan carré légèrement déformée. En effet les



angles N3–Pd1–N1 de 164.1° et N2–Pd1–C11 de 176.21° sont nettement différents de 180° attendu pour une géométrie plan carré parfaite. Le ligand chlorure est légèrement orienté vers la quinoline à cause de l'encombrement stérique des phényles de l'imino-phosphorane. L'intégralité des carbones de la quinoline ainsi que les atomes impliqués dans la coordination (N1, N2, N3 et C11) sont dans un même plan. En revanche C10 (0,31 Å), C11 (0,47 Å) et O1 (0,48 Å) sont décalés par rapport à ce plan du fait de la coordination et la formation d'un métallacycle à cinq chaînons avec un carbone hybridé sp<sup>3</sup>.

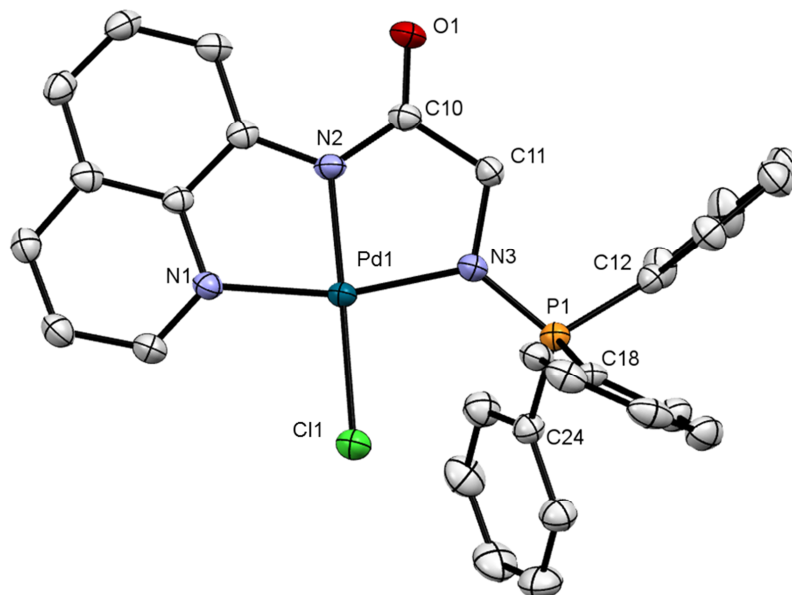
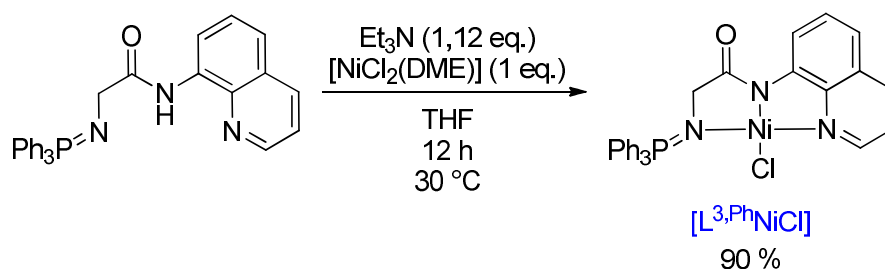


Figure 39- ORTEP de  $[L^{3,Ph}PdCl]$ . Trois molécules de dichlorométhane et une d'éther diéthylique ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Pd1–N2 1.961(3), Pd1–N3 2.029(3), Pd1–N1 2.029(3), Pd1–Cl1 2.330(1), P1–N3 1.605(3), P1–C12 1.807(3), O1–C10 1.229(4), N2–C10 1.349(4), N2–C6 1.397(4), N3–C11 1.473(4), C10–C11 1.518(4), N2–Pd1–N3 81.8(1), N2–Pd1–N1 82.4(1), N3–Pd1–N1 164.1(1), N2–Pd1–Cl1 176.21(8), N3–Pd1–Cl1 99.77(8), N1–Pd1–Cl1 96.09(8), N3–P1–C12 108.0(1), C10–N2–C6 125.8(3), C10–N2–Pd1 118.4(2), C6–N2–Pd1 114.9(2), C11–N3–P1 119.6(2), C11–N3–Pd1 110.1(2), P1–N3–Pd1 127.9(2), N3–C11–C10 111.9(3).

## II.2) Etude avec le Ni<sup>II</sup>

Dans un second temps la coordination avec un précurseur de nickel(II) a été étudiée. Une base plus faible que le KHMDS a été utilisée car la coordination au métal augmente l'acidité du proton de l'amide. Il est intéressant de noter que ceci est également valable pour le palladium. Lorsque  $L^{3,Ph}$  est mis à réagir avec  $[NiCl_2(DME)]$  en présence d'un excès de triéthylamine dans le THF en chauffant à 30 °C, un précipité incolore apparaît correspondant à la formation du sel chlorure de triéthylammonium (Schéma 85).

Schéma 85- Synthèse de  $[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{NiCl}]$ .

Après traitement un produit unique est obtenu, il est caractérisé par un singulet avec un déplacement de 35,9 ppm en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Ce déplacement est très similaire à celui obtenu pour la réaction analogue au palladium (33,7 ppm), ce qui est en accord avec la formation d'un complexe plan carré de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Ce complexe est caractérisé par plusieurs signaux notables en RMN  $^1\text{H}$ , le signal des protons en *alpha* de l'imino-phosphorane sont significativement blindés du fait de la coordination (3,18 ppm par rapport à 3,73 ppm pour l'analogue  $[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{PdCl}]$ ) comme présenté dans le Tableau 5. Les causes de ce blindage restent difficiles à donner et des études supplémentaires sont en cours.

	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{C}=\text{O})$
$\text{L}^{3,\text{Ph}}$	3,89	50,6	174,3
$[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{PdCl}]$	3,73	60,9	179,8
$[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{NiCl}]$	3,18	58,7	180

Tableau 5- Déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du carbonyle et du  $\text{CH}_2$  en *alpha* de l'imino-phosphorane. Les déplacements donnés sont ceux des atomes en rouge et sont en ppm. Les spectres ont été enregistrés dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Des cristaux ont pu être obtenus par diffusion à froid d'éther diéthylique dans une solution concentrée du complexe dans le dichlorométhane. L'analyse par diffraction des rayons X de ces derniers a permis de confirmer ce qu'indiquaient les spectres RMN. La géométrie autour du métal est plan carré comme pour le palladium. Si la structure est très similaire à celle de  $[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{PdCl}]$ , les distances des liaisons de coordination sont réduites en moyenne de 6 %. Ceci est dû au fait que le cation  $\text{Ni}^{2+}$  ( $r_i = 0,49 \text{ \AA}$ ) est plus petit que le  $\text{Pd}^{2+}$  ( $r_i = 0,64 \text{ \AA}$ ) ce qui contracte l'environnement autour du métal.

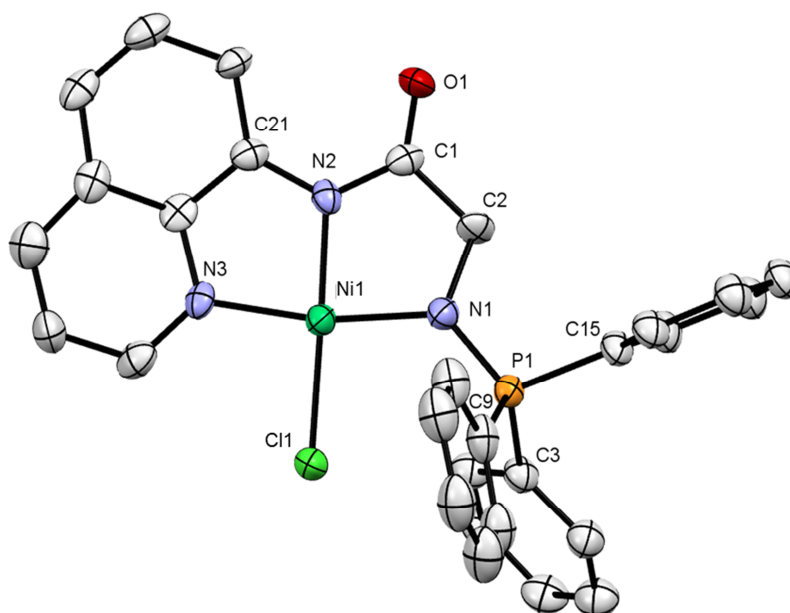


Figure 40- ORTEP de  $[L^{3,Ph}NiCl]$ . Trois molécules de dichlorométhane ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Ni1–Cl1 2.189(3), Ni1–N3 1.906(7), Ni1–N1 1.907(7), Ni1–N2 1.871(7), P1–N1 1.600(8), P1–C15 1.813(9), O1–C1 1.211(11), N1–C2 1.493(11), N2–C1 1.375(12), N2–C21 1.362(12), C1–C2 1.505(13), N3–Ni1–N1 168.4(3), N2–Ni1–Cl1 178.3(2), P1–N1–Ni1 127.4(4), C2–N1–Ni1 112.4(5), C2–N1–P1 119.9(6), C1–N2–Ni1 118.3(6), C21–N2–C1 126.1(8), O1–C1–N2 125.0(8), N2–C1–C2 111.8(8), N1–C2–C1 110.2(8).

### II.3) Coordination au Ni<sup>0</sup>

#### a. Synthèse et caractérisation d'un complexe inattendu

Les complexes de métaux de transition du groupe 10 comportant un hydruure peuvent être impliqués en tant qu'intermédiaire réactionnel dans de nombreux processus catalytiques comme par exemple l'hydroamination d'alcènes.<sup>171</sup> Ils peuvent être également directement utilisés comme catalyseurs.<sup>172</sup> Plusieurs méthodes permettent d'obtenir ces espèces comme la substitution d'un ligand halogénure à l'aide d'un borohydrure<sup>173</sup> ou alors par clivage hétérolytique de dihydrogène<sup>174</sup> (Schéma 86).

<sup>171</sup> Müller, T. E.; Beller, M., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675-704.

<sup>172</sup> Breitenfeld, J.; Scopelliti, R.; Hu, X., *Organometallics* **2012**, 31, 2128-2136.

<sup>173</sup> Green, M. L. H.; Saito, T.; Tanfield, P. J., *J. Chem. Soc. A* **1971**, 152-154.

<sup>174</sup> Connelly, S. J.; Zimmerman, A. C.; Kaminsky, W.; Heinekey, D. M., *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15932-15934.

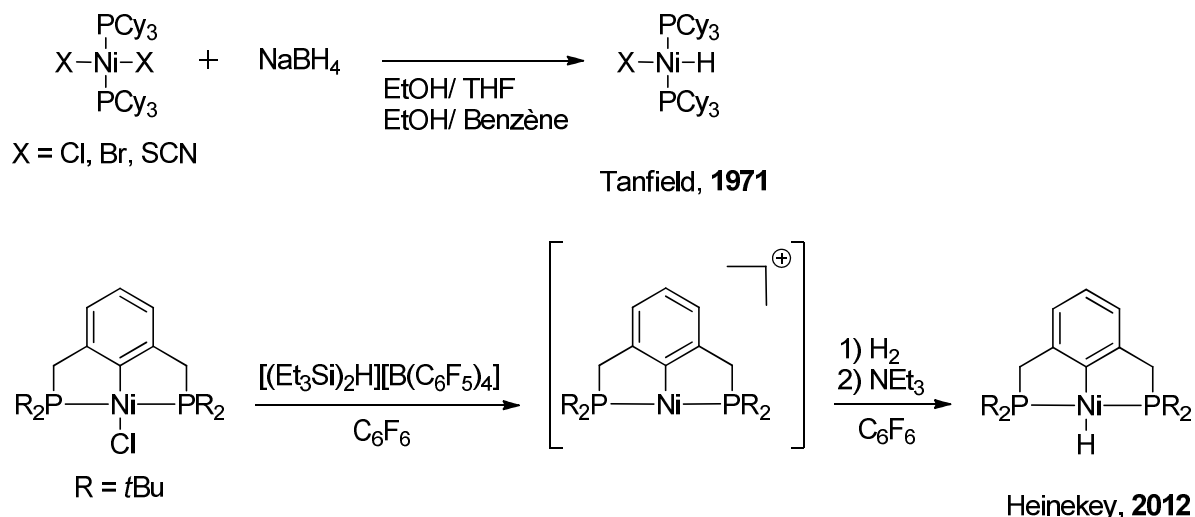


Schéma 86- Exemples de voies de synthèse de complexes nickel-hydrure.

Une autre voie de synthèse de complexes comportant un ligand hydrure a été utilisée à de nombreuses reprises avec succès.<sup>175</sup> Elle consiste à l'insertion d'un précurseur métallique à bas degré d'oxydation dans une liaison Y-H. Plusieurs liaisons différentes ont pu ainsi être clivées telles que N-H, Csp<sup>2</sup>-H ou S-H *via* l'addition oxydante sur du nickel(0). Par exemple, le groupe de Kemp a décrit en 2011 la synthèse de complexes hydrures possédant des ligands PNP dissymétriques (Schéma 87).<sup>176</sup>

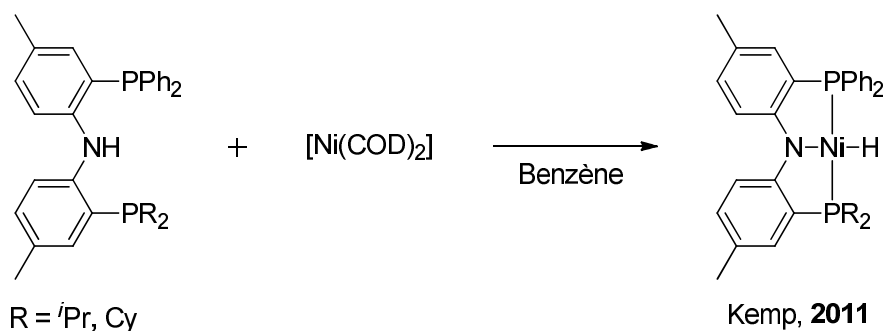


Schéma 87- Exemple d'addition oxydante de Ni<sup>0</sup> dans une liaison N-H pour obtenir un complexe hydrure.

Cette méthodologie a donc été appliquée pour le ligand L<sup>3,Ph</sup> avec [Ni(COD)<sub>2</sub>] avec pour objectif d'obtenir le complexe présenté dans le Schéma 88.

<sup>175</sup> Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Lin, J.-M.; Huang, M.-H.; Huang, Y.-L.; Liao, J.-H., *Organometallics* **2006**, *25*, 1399-1411; Seyboldt, A.; Wucher, B.; Hohnstein, S.; Eichele, K.; Rominger, F.; Törnroos, K. W.; Kunz, D., *Organometallics* **2015**, *34*, 2717-2725; Schaub, T.; Backes, M.; Plietzsch, O.; Radius, U., *Dalton Trans.* **2009**, 7071-7079.

<sup>176</sup> Lansing, R. B.; Goldberg, K. I.; Kemp, R. A., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8950-8958.

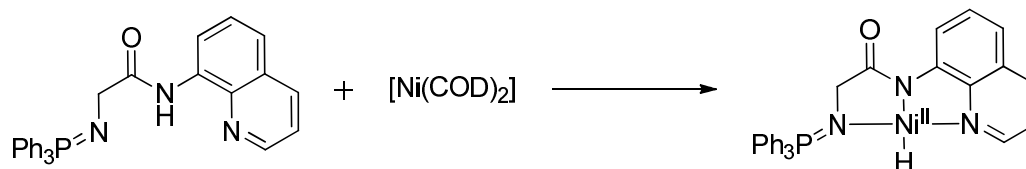


Schéma 88- Voie de synthèse d'un complexe hydruure.

Ainsi la réaction de  $L^{3,Ph}$  dans le toluène avec un léger excès de  $[Ni(COD)_2]$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a été conduite. Le suivi de la réaction peut-être effectué grâce à la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* (Figure 41). Elle indique la formation progressive d'un unique produit caractérisé par un singulet à  $72,6\text{ ppm}$ . Ce déplacement n'est pas cohérent avec la formation d'un complexe iminophosphorane de  $Ni^{II}$ , en effet le déplacement observé pour le complexe  $[L^{3,Ph}NiCl]$  est de  $33,7\text{ ppm}$ .

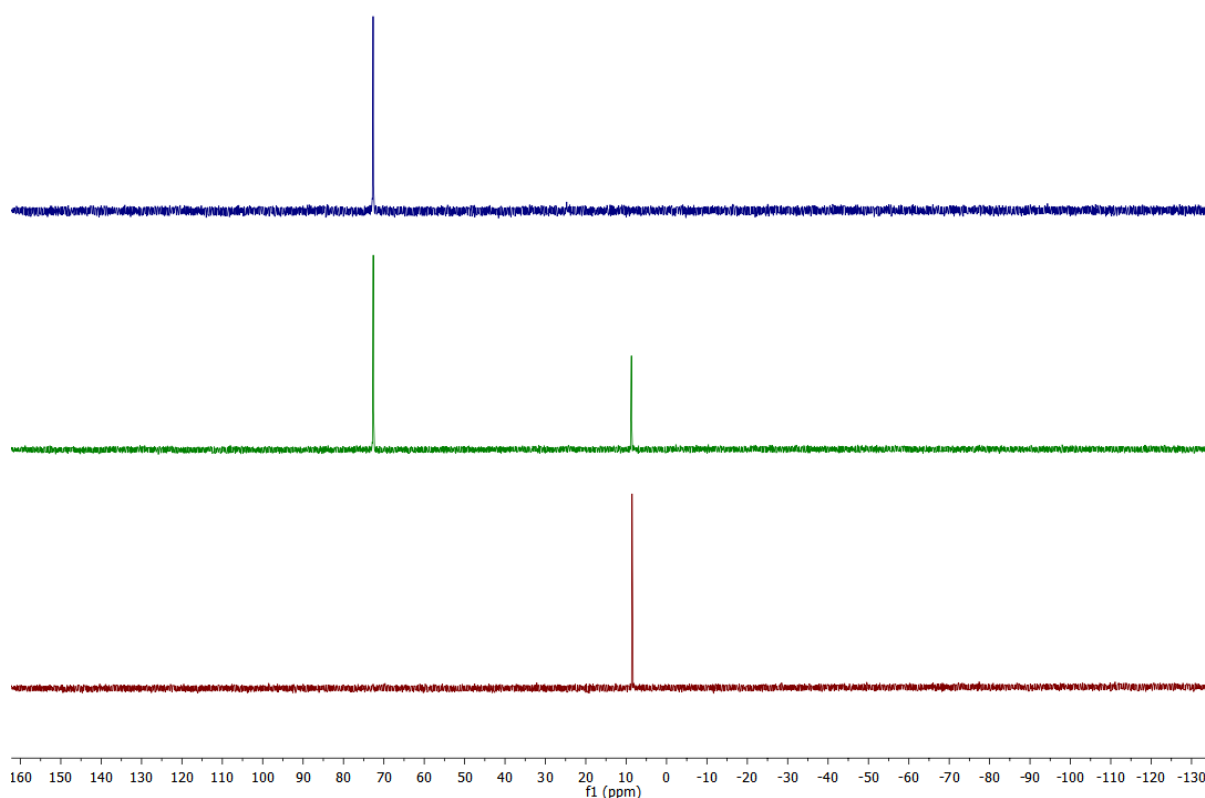


Figure 41- Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *in situ* de la réaction entre  $L^{3,Ph}$  et  $[Ni(COD)_2]$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Bas : avant ajout de  $[Ni(COD)_2]$ . Milieu :  $t = 1\text{h}30$ . Haut :  $t = 15\text{h}$ .

Une fois la réaction terminée le mélange réactionnel est filtré. Le produit obtenu est extrait avec une quantité supplémentaire de toluène. Après évaporation du toluène, le solide obtenu est lavé avec de l'éther diéthylique pour enlever les traces de  $[Ni(COD)_2]$  restant. Une poudre rouge est obtenue. L'analyse d'une solution de cette dernière dans le tétrahydrofurane deutéré par différentes expériences RMN 1D et 2D donne plusieurs informations :

- En RMN  $^1\text{H}$  : absence de résonance avec un déplacement négatif caractéristique d'un hydrure.
- En RMN  $^1\text{H}$  : présence d'un massif complexe intégrant pour un proton à 3,82 ppm qui se simplifie en triplet large lors du découplage du phosphore. Ce triplet possède une constante de couplage commune (4,8 Hz) avec le doublet de doublet à 3,68 ppm. Une analyse de premier ordre permet de résoudre ce massif complexe qui est un doublet de triplet avec une deuxième constante de couplage de 8,1 Hz) (Figure 42).
- En RMN  $^{13}\text{C}$  : deux doublets correspondant à des carbones quaternaires (confirmé par HMBC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ) avec une constante de couplage au phosphore d'environ 55 Hz.
- En RMN  $^{13}\text{C}$  : onze signaux couplant avec le phosphore.

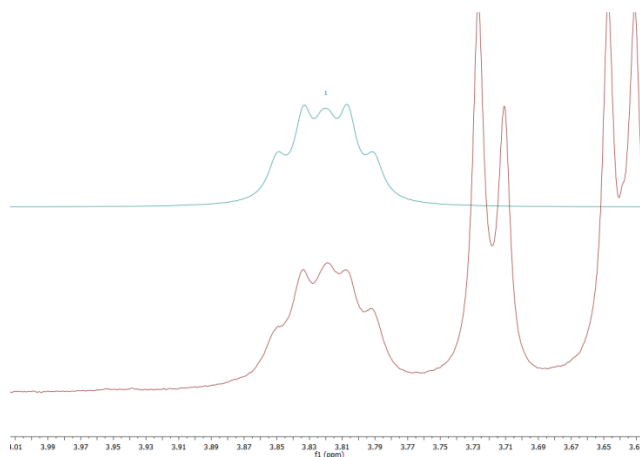


Figure 42- Spectre (rouge) et simulation (turquoise) du massif à 3,82 ppm (THF- $d_8$ ).

Ces données confirment la formation d'une espèce largement différente de celle attendue. Le déplacement du phosphore ainsi que les résonances des protons à 3,82 et 3,68 ppm peuvent être compatibles avec la présence d'une aminophosphine.<sup>177</sup> Cependant seule l'étude par diffraction des rayons X de cristaux obtenus en laissant reposer à froid une solution concentrée du complexe dans le toluène permet d'élucider totalement la structure de ce composé. Elle est présentée en Figure 43.

<sup>177</sup> Sgro, M. J.; Stephan, D. W., *Organometallics* **2012**, *31*, 1584-1587.

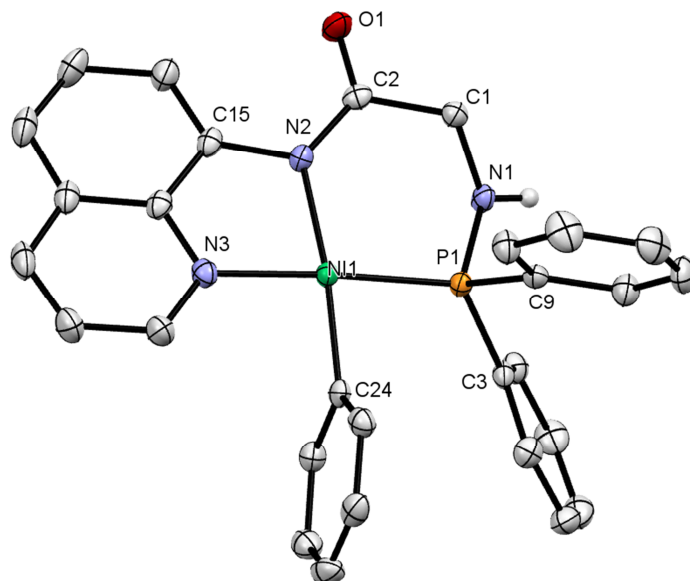


Figure 43- ORTEP d'une molécule indépendante de  $[L^*NiPh]$ . Les atomes d'hydrogène à l'exception de celui de l'aminophosphine ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^{\circ}$ ) sélectionnés : Ni1–C24 1.895(2), Ni1–N3 1.946(2), Ni1–N2 1.959(2), Ni1–P1 2.1212(6), P1–Ni1 1.663(2), P1–C3 1.814(2), P1–C9 1.824(2), O1–C2 1.240(2), N1–C1 1.462(2), N2–C2 1.360(2), N2–C15 1.419(2), C1–C2 1.525(3), C24–Ni1–N3 91.99(7), C24–Ni1–N2 171.57(8), N3–Ni1–N2 83.87(7), C24–Ni1–P1 84.72(6), N3–Ni1–P1 176.63(5), N2–Ni1–P1 99.31(5), N1–P1–C3 102.3(1), N1–P1–Ni1 107.22(6), C1–N1–P1 115.0(1), C2–N2–C15 119.4(2), C2–N2–Ni1 129.0(1), C15–N2–Ni1 111.5(1), N1–C1–C2 113.2(2), N2–C2–C1 116.6(2).

Cette structure montre un complexe neutre de nickel avec une géométrie plan carré déformée autour du centre métallique. Elle confirme un réarrangement de l'imino-phosphorane en aminophosphine. L'atome coordonnant de la fonction est le phosphore ce qui conduit à la formation d'un métallacycle à six chaînons. Ce métallacycle déforme de manière conséquente la géométrie carrée, en effet l'angle formé par les atomes N2, Ni1 et P1 est de  $99,3^{\circ}$ . Ce métallacycle contraint également l'expulsion du carbone en  $\alpha$  de l'azote de l'aminophosphine en dehors du plan de coordination principal (Figure 44), en effet la distance entre ce carbone et le plan P1-Ni1-N3-N2 est de  $0,62 \text{ \AA}$ . Dans ce complexe le phosphore coordonné porte l'encombrement stérique dû aux phényles, par conséquent le plan formé par le ligand phénylure est orienté quasi perpendiculairement au plan de coordination principal (angle de  $86,2^{\circ}$ ). Le ligand phénylure est également repoussé hors de l'axe de la liaison Ni-C (angle de  $10,3^{\circ}$  entre le plan du phénylure et la liaison Ni1-C24). Il est également basculé en dessous du plan de coordination principal, par exemple la distance entre C24 et ce plan est de  $0,22 \text{ \AA}$ . Par ailleurs la distance entre l'azote de l'amide et le nickel se retrouve significativement allongée comparativement à celle de  $[L^{3,Ph}NiCl]$  ( $1,959 \text{ \AA}$  par rapport à  $1,871 \text{ \AA}$ ). Cette différence s'explique par un effet *trans* supérieur à celui du chlorure. Les distances des liaisons de la

fonction amide (N-C et C-O) ne sont pas modifiées entre ce complexe et le complexe  $[L^{3,Ph}NiCl]$ .

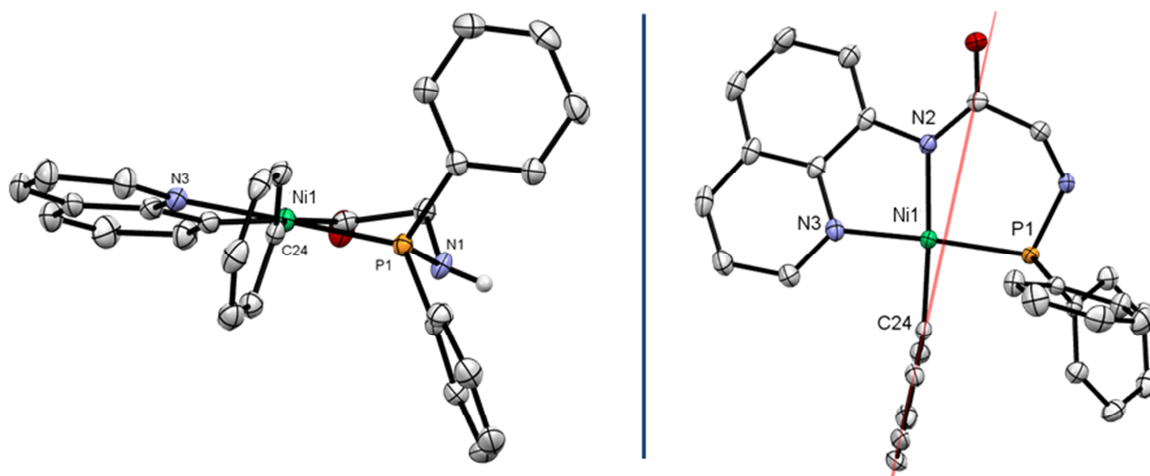


Figure 44- ORTEP de  $[L^*NiPh]$  selon le plan N1-Ni1-N3 (à gauche) et selon le plan du phénylure (à droite).

Une fois le produit de réaction clairement identifié, il est possible de calculer un rendement pour cette réaction (51 %). La synthèse du complexe  $[L^*NiPh]$  est donc résumée dans le Schéma 89. Les exemples de complexes de nickel comportant un ligand phénylure restent peu communs dans la littérature comprenant notamment le catalyseur de Keim qui est actif en oligomérisation de l'éthylène.<sup>178</sup>

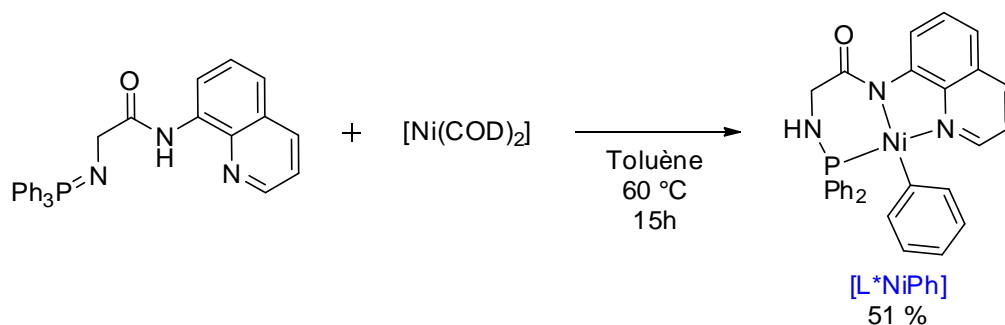


Schéma 89- Synthèse de  $[L^*NiPh]$ .

Le spectre infrarouge de ce composé présente plusieurs différences notables avec celui de  $L^{3,Ph}$ . Ce spectre est présenté en Figure 45. Il est toujours possible d'observer une bande large à  $3209\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation de la liaison N-H, cependant c'est ici le NH de l'aminophosphine qui est impliqué ; cette valeur est accord avec ce qui est décrit pour des aminophosphines.<sup>179</sup> L'autre bande intense associée à la déformation de la liaison N-H est

<sup>178</sup> Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 466-467.

<sup>179</sup> Zhang, Q.; Zhang, X.-Q.; Wang, Z.-X., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10453-10464.



située à  $1555\text{ cm}^{-1}$ . La bande intense d'élongation du C=O se retrouve à  $1577\text{ cm}^{-1}$ , elle subit un déplacement bathochrome comparativement à  $L^{3,Ph}$  probablement dû à la complexation au métal.

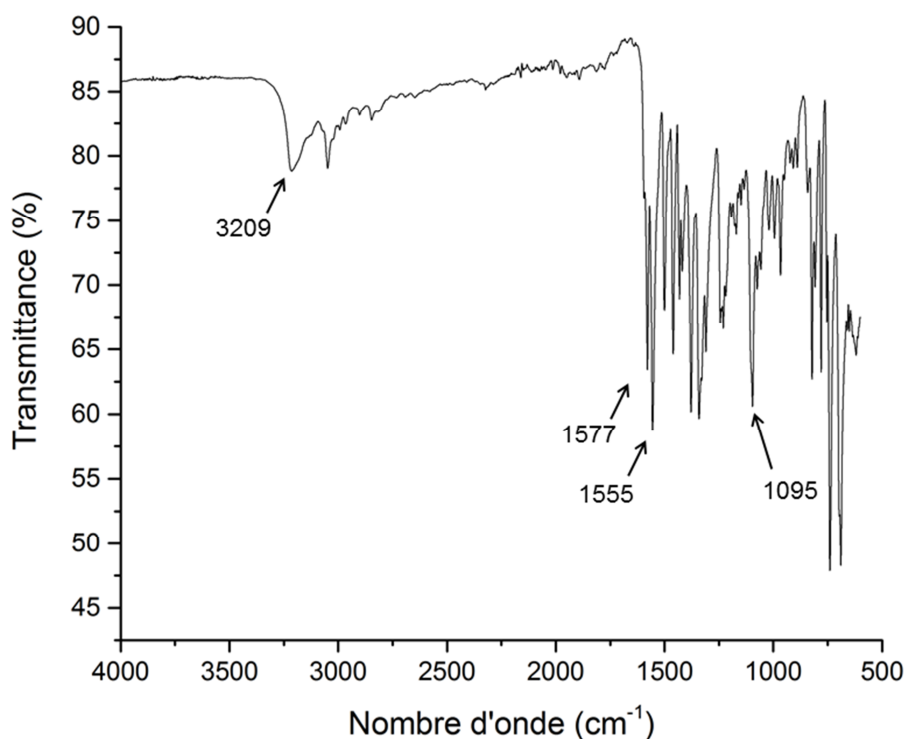


Figure 45- Spectre FT-IR enregistré en mode ATR de  $[L^*NiPh]$ . Bandes sélectionnées ( $cm^{-1}$ ) : 3209, 1577, 1555, 1460, 1378, 1341, 1095.

Ce réarrangement semble être assez peu connu puisque seul un autre exemple similaire a été trouvé dans la littérature.<sup>180</sup> Le groupe de Stephan a décrit la réaction d'un ligand pinceur bis-iminophosphorane à cœur benzène avec  $[PdCl_2(COD)]$  (Schéma 90). Le mécanisme postulé pour ce réarrangement implique l'addition oxydante du C-H benzénique, la réaction de l'espèce formée avec le fragment iminophosphorane et l'élimination de chlorobenzène. Ce mécanisme n'a été étayé ni par des résultats expérimentaux ni par des calculs théoriques.

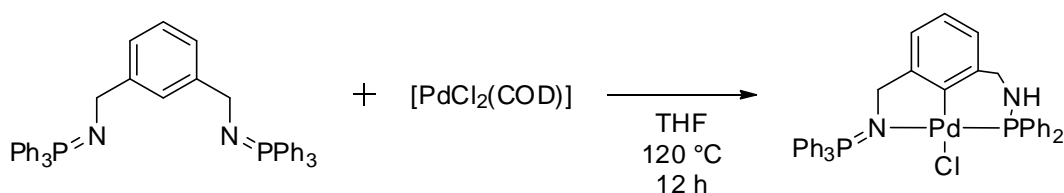


Schéma 90- Modification de la nature d'un ligand pinceur iminophosphorane.

<sup>180</sup> Sgro, M. J.; Stephan, D. W., *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2419-2421.

## b. Etude de la formation du complexe

Des calculs DFT ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec le Pr Gandon afin de mieux comprendre le mécanisme de formation de  $[L^*NiPh]$ . Ces calculs ont été effectués avec la base triple- $\zeta$  def2-TZVPP et sont présentés dans la Figure 46.

L'optimisation du ligand avec le  $Ni^0$  conduit au complexe A dans lequel le centre métallique est coordonné par l'atome d'azote de la quinoline et un substituant phényle de l'imino-phosphorane. La distance entre l'atome de nickel et le proton de l'amide est plutôt courte (2,07 Å) même si la distance de la liaison N-H est très similaire (1,03 Å) à celle observée usuellement pour ce type de composé (1,028 Å).<sup>181</sup> Ceci peut suggérer une interaction électrostatique faible entre le nickel chargé négativement (-0,130) et le proton de l'amide chargé positivement (0,353). L'azote de l'imino-phosphorane est, quant à lui, trop éloigné du métal pour être engagé dans une liaison (3,11 Å). L'atome d'azote peut être impliqué dans une liaison avec le nickel, comme observé expérimentalement dans la structure obtenue, s'il est déprotoné. Cette déprotonation peut être modélisée par l'état de transition  $TS_{AB}$ . Dans cet état de transition l'imino-phosphorane joue un rôle de base comme en témoigne les distances  $N_{amide-H}$  (1,40 Å) et  $N_{iminophosphorane-H}$  (1,20 Å), toutes deux significativement supérieures à 1,028 Å.<sup>181</sup> L'enthalpie libre de cet état de transition est de 10,8 kcal.mol<sup>-1</sup>, il conduit au complexe B. Cette étape réactionnelle est exergonique de 5,1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Dans le complexe B la distance N-P est de 2,90 Å. La coordination de l'atome de phosphore sur le nickel est achevée lors de l'état de transition  $TS_{BC}$  qui est situé seulement à 0,9 kcal.mol<sup>-1</sup>. Cet état de transition conduit au complexe observé expérimentalement  $[L^*NiPh]$ . La formation de ce complexe est très exergonique (30,4 kcal.mol<sup>-1</sup>). Le profil de ce diagramme énergétique démontre que la réaction est favorisée cinétiquement et thermodynamiquement, ceci explique le fait qu'aucun intermédiaire réactionnel ne soit observé expérimentalement par RMN <sup>31</sup>P *in situ*.

<sup>181</sup> Moyenne de longueur de liaison N-H dans la CCDC en diffraction des neutrons sur les amides organiques secondaires (55 résultats).

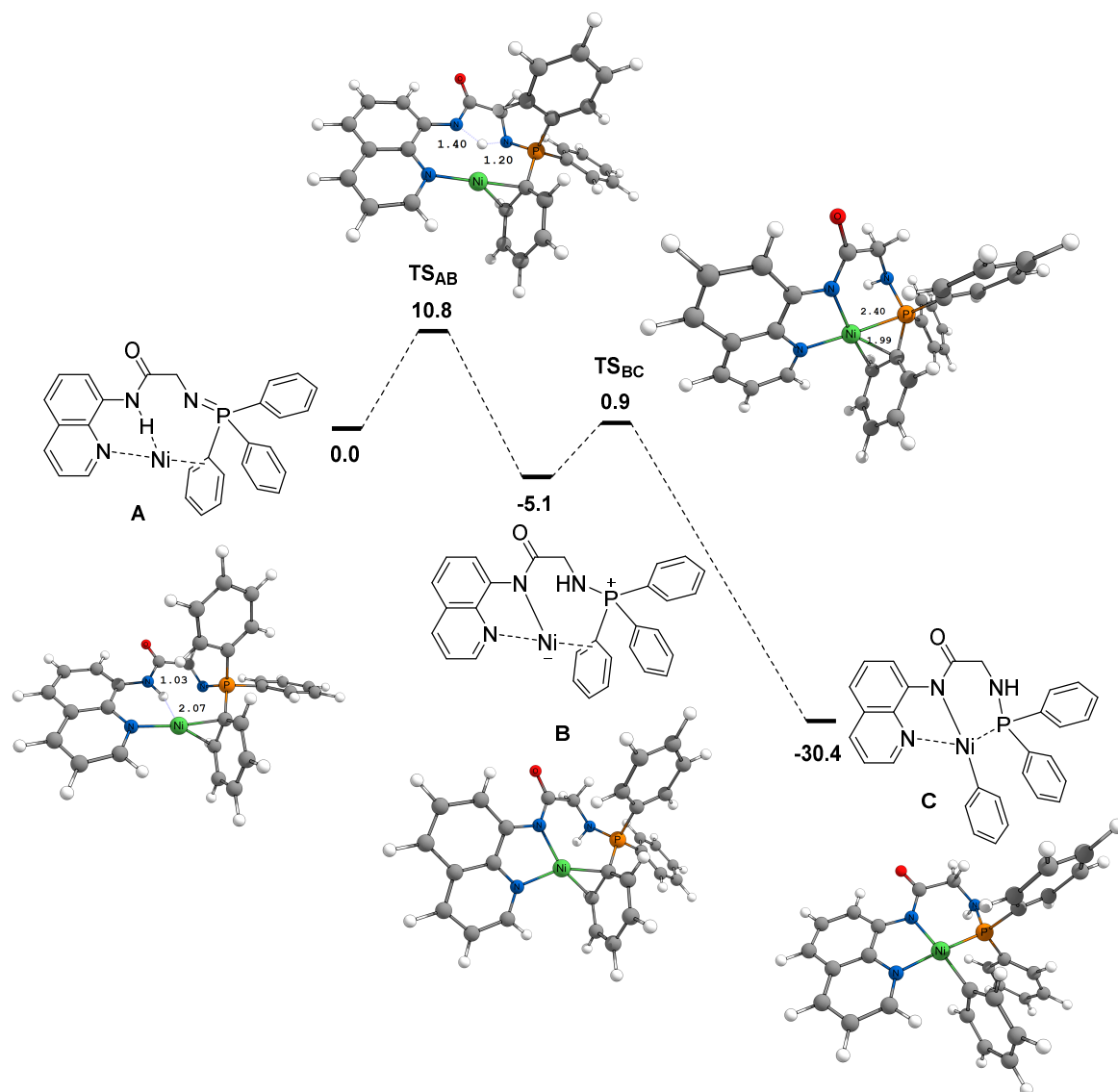
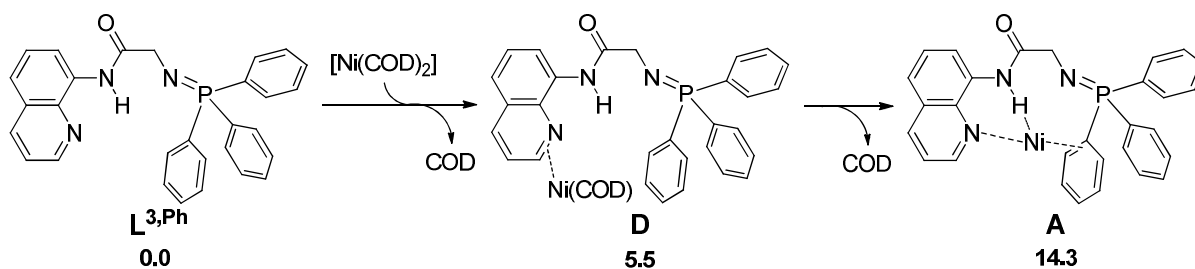


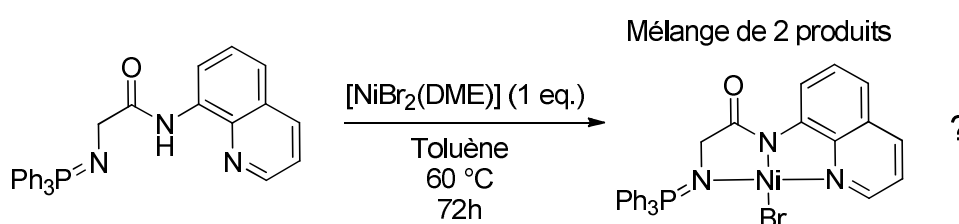
Figure 46- Diagramme énergétique du réarrangement. Enthalpies libres  $\Delta G_{333}$  en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

L'énergie d'activation de la première étape interpelle par sa faible valeur pour une réaction qui nécessite de chauffer à 60 °C (333 K). Le Schéma 91 permet de montrer que l'échange de ligands COD depuis le précurseur  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  est endergonique de 14,3  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Par conséquent l'énergie d'activation du transfert de proton en partant du  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  et de  $\text{L}^{3,\text{Ph}}$  est de 25,1  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . La réaction reste globalement exergonique de 16,1  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

Schéma 91- Enthalpies libres  $\Delta G_{333}$  ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) de l'échange de ligand COD.

Afin de savoir s'il était possible d'avoir une réactivité similaire à celle observée dans le cas du réarrangement de Stephan<sup>180</sup> évoqué précédemment,  $\text{L}^{3,\text{Ph}}$  a été mis à réagir avec un précurseur de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  tel que le  $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ . Cette réaction permet également de confirmer qu'un  $\text{Ni}^{\text{II}}$  serait incapable de réaliser l'étape B vers C de la Figure 46. La réaction a été conduite à 60 °C pendant 72 heures (Schéma 92). La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du mélange réactionnel montre la formation de deux produits avec des déplacements proches (37,2 et 35,1 ppm). Ces déplacements sont cohérents avec ceux obtenus précédemment pour le complexe  $[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{NiCl}]$ . L'un de ces deux signaux est donc probablement le complexe  $[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{NiBr}]$ . L'autre produit pourrait correspondre au ligand protoné qui aurait joué le rôle de base sacrificielle pour former le complexe de nickel-bromure. Un chauffage à de plus hautes températures (jusqu'à 110 °C) ne permet d'observer une évolution des produits. La caractérisation de ces produits fait encore l'objet d'une étude.

Le complexe issu du réarrangement  $[\text{L}^*\text{NiPh}]$  n'est donc pas formé par cette voie de synthèse du fait de l'absence du singulet à 72,4 ppm caractéristique de ce composé en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Schéma 92- Réactivité de  $\text{L}^{3,\text{Ph}}$  avec du  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

### c. Réactivité avec $\text{L}^{3,\text{Cy}}$

Le ligand  $\text{L}^{3,\text{Ph}}$  présente une réactivité non-usuelle. Dans le but de savoir si cette réactivité pouvait être étendue à un ligand comportant un carbone hybridé  $\text{sp}^3$ , une réaction a été menée dans des conditions similaires avec le ligand analogue portant des dérivés cyclohexyles.  $\text{L}^{3,\text{Cy}}$  a donc été chauffé à différentes températures en présence de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  en solution dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ . En quelques heures la totalité du ligand a réagi. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

montre plusieurs signaux entre 40 et 60 ppm. La présence de ce mélange complexe en solution rend l'analyse des spectres extrêmement difficile, cependant une information peut être tirée du spectre  $^1\text{H}$  : la présence de plusieurs signaux mal définis à des déplacements élevés (43, 29 et 19 ppm) indique la formation d'au moins une espèce paramagnétique. Même si un singulet est identifiable à un déplacement cohérent avec la formation d'un hydrure (-22,79 ppm) la présence d'espèces paramagnétiques en solution rend cette attribution hasardeuse.

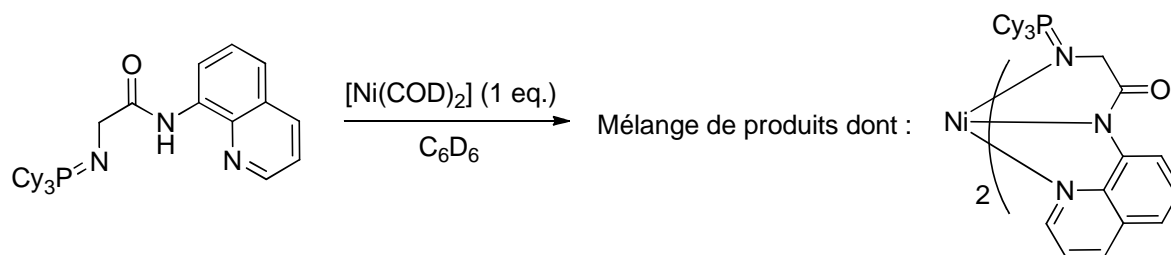


Schéma 93- Réaction avec  $L^{3,\text{Cy}}$ .

Les tentatives de séparation de ce mélange n'ont donné aucun résultat à l'exception de la cristallisation d'un des produits de la réaction. Les cristaux obtenus par diffusion gazeuse de pentane dans une solution concentrée de dichlorométhane ont pu être analysés par diffraction des rayons X (Figure 47).

Cette structure comporte deux ligands  $L^{3,\text{Cy}}$  dans un environnement octaédrique autour du centre métallique  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . L'octaèdre est très fortement déformé, en effet la valeur des angles  $\text{N}2\text{-Ni}1\text{-N}1$  ( $76.9^\circ$ ),  $\text{N}2\text{-Ni}1\text{-N}3$  ( $79.4^\circ$ ) et  $\text{N}3\text{-Ni}1\text{-N}1$  ( $155.1^\circ$ ) est très différente de l'angle de  $90^\circ$  attendu entre les liaisons adjacentes dans le cas d'un octaèdre parfait. Cette déformation peut être expliquée par le fort encombrement stérique provoqué par la présence de deux ligands tridentes portant des substituants cyclohexyles sur le centre métallique. Cet encombrement peut aussi être responsable de l'allongement des liaisons de coordination comparativement à celles attendues, comme par exemple dans le cas de  $[\text{L}^{3,\text{Ph}}\text{NiCl}]$ .

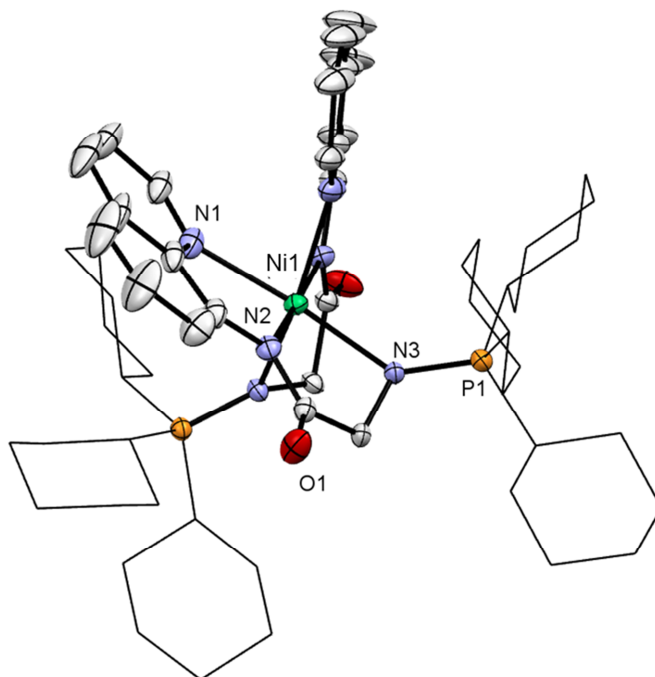


Figure 47- ORTEP de  $[(L^{3,Cy})_2Ni]$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les cyclohexyles ont été représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Ni1–N1 2.250(4), Ni1–N2 2.005(4), Ni1–N3 2.194(3), P1–N3 1.596(4), N2–Ni1–N1 76.9(2), N2–Ni1–N3 79.4(1), N3–Ni1–N1 155.1(1).

### III Réactivité de [L\*NiPh] avec le monoxyde de carbone

La réactivité de complexes nickel-alkylure ou nickel-arylure avec le monoxyde de carbone a déjà été démontrée précédemment dans la littérature.<sup>182</sup> Par exemple cette réactivité a été utilisée dans une étude mécanistique avec un complexe modèle pour élucider le fonctionnement de l'enzyme CODH (monoxyde de carbone déshydrogénase) qui possède un centre nickel chez certaines bactéries et permet également la synthèse de l'acétylcoenzyme A.<sup>183</sup> Ce mécanisme implique une insertion de monoxyde de carbone dans un complexe nickel-méthylure (Schéma 94).

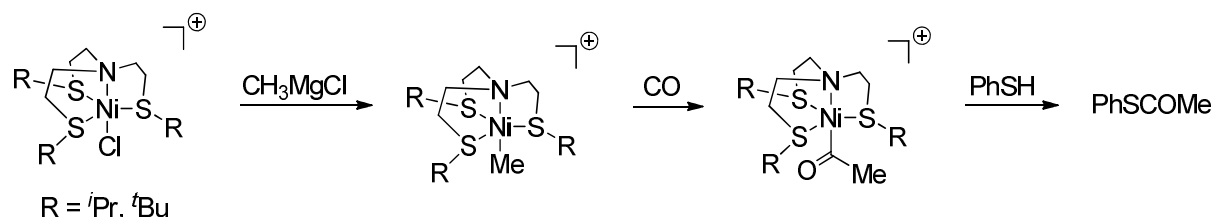


Schéma 94- Etude de la réactivité d'un complexe modèle de CODH.

Ainsi pour tester la réactivité du complexe [L\*NiPh] ce dernier a été mis en présence de monoxyde de carbone (0,3 bar) dans un tube scellé et dans une solution de THF-*d*<sub>8</sub> pour permettre un suivi efficace de la réaction (Schéma 95).

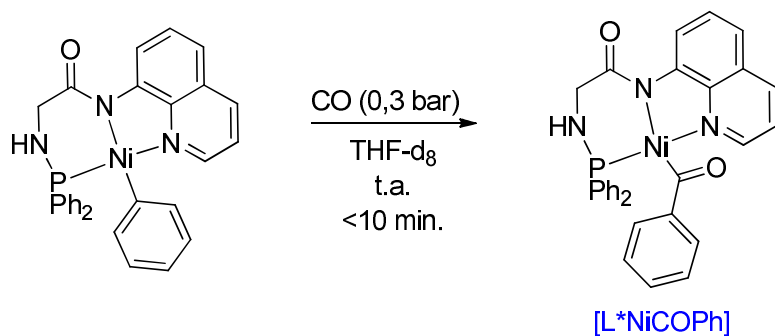


Schéma 95- Réactivité avec le monoxyde de carbone.

La RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} montre l'évolution rapide du complexe en un nouveau produit unique en quelques minutes qui possède un signal blindé par rapport à [L\*NiPh]. Ce produit est caractérisé par un singulet à 70,0 ppm (Figure 48). Spectroscopiquement ce complexe est caractérisé par la présence de deux massifs notables à 4,14 et 3,97 ppm intégrant chacun pour un proton ce qui est surprenant dans la mesure où trois protons sont attendus (CH<sub>2</sub> et NH). Cela a pu être élucidé par la RMN 2D HSQC <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H qui montre deux taches de corrélation

<sup>182</sup> Fryzuk, M. D.; MacNeil, P. A.; Rettig, S. J., *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 345-360.

<sup>183</sup> Stavropoulos, P.; Carrie, M.; Muettterties, M. C.; Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5385-5387.

sur le même carbone à 52,2 ppm. L'une des deux taches possède un déplacement proton de 3,55 ppm ce qui fait superposer ce massif au signal à 3,58 ppm du THF-d<sub>8</sub>. Dans le spectre RMN <sup>13</sup>C il est intéressant de noter que, comparativement à celui de [L\*NiPh], un doublet fortement déblindé (256,6 ppm) avec une constante de couplage au phosphore de 37,5 Hz apparaît. Cette donnée est en bonne adéquation avec l'insertion d'une molécule de monoxyde de carbone dans la liaison nickel-phénylure pour former un benzoylure.

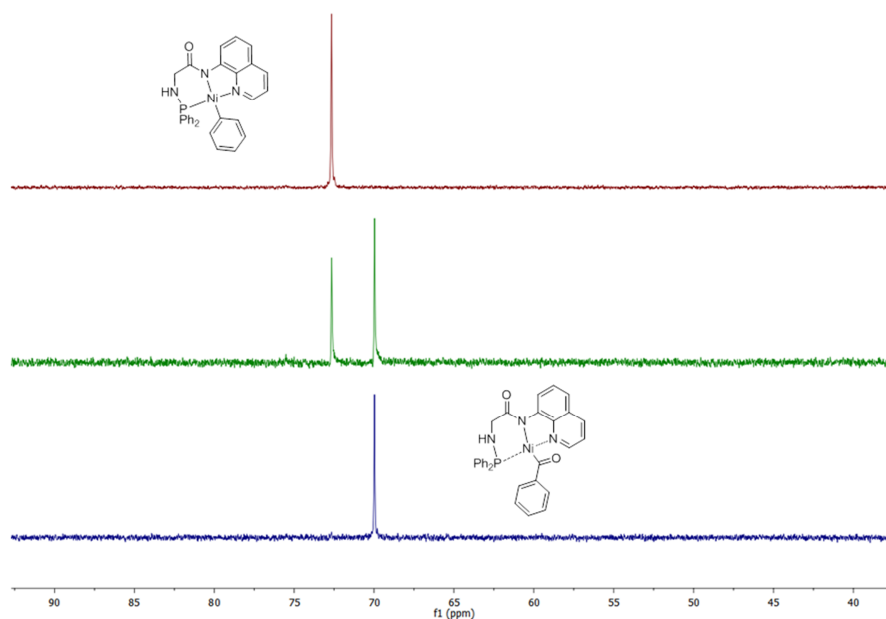


Figure 48- Spectres RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la réaction de [L\*NiPh] avec le monoxyde carbone. Haut : avant ajout. Milieu : t = 2 min. après ajout. Bas : t = 10 min.

L'obtention de cristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X en laissant diffuser à froid de l'éther diéthylique dans la solution concentrée du tube de THF-d<sub>8</sub> a permis de confirmer la formation d'une espèce benzoylure de nickel (Figure 49). Ce type de structure reste relativement rare dans la littérature (seulement cinq exemples de structure de nickel benzoylure dans la CCDC).<sup>184</sup>

<sup>184</sup> 178 structures trouvées dans la CCDC avec une liaison entre un métal du groupe 10 (21 uniquement avec le Nickel) PhCO, EtCO ou MeCO.



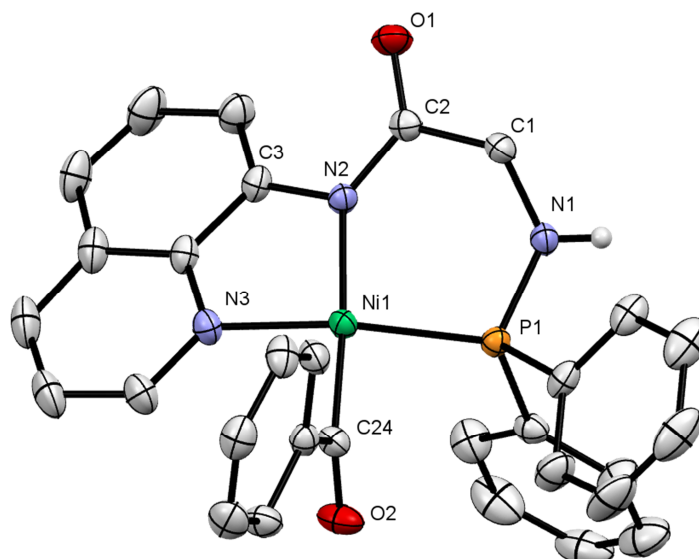


Figure 49- ORTEP de  $[L^*NiCOPh]$ . Les atomes d'hydrogène à l'exception de celui de l'aminophosphine ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^\circ$ ) sélectionnés : Ni1–P1 2.1316(5), Ni1–N3 1.9458(17), Ni1–N2 1.9572(16), Ni1–C24 1.860(2), P1–N1 1.6620(17), O1–C2 1.233(2), O2–C24 1.224(2), N2–C2 1.359(2), N2–C3 1.406(2), N1–C1 1.460(3), C1–C2 1.526(3), N3–Ni1–P1 164.32(5), C8–C9–C10 118.9(2), N3–Ni1–N2 84.21(7), N2–Ni1–P1 96.57(5), N1–P1–Ni1 107.23(6), C1–N1–P1 119.05(14), N1–C1–C2 114.10(16), O1–C2–N2 126.40(19), O1–C2–C1 117.22(17), N2–C2–C1 116.32(16).

Cette structure est composée d'un centre métallique de Ni<sup>II</sup> dans un environnement plan carré entouré du ligand tridentate L\* et d'un ligand benzoylure situé en *trans* de l'amidure. Les distances des liaisons de coordination ainsi que la liaison entre le phosphore et l'azote de l'aminophosphine restent très proches de celles de  $[L^*NiPh]$ . En revanche, la géométrie est impactée par l'insertion de CO. La distance Ni1–C24 de 1,860 Å est similaire à d'autres exemples de la littérature (1,866 Å).<sup>185</sup> Le ligand benzoylure pointe à l'opposé du phosphore de l'aminophosphine pour minimiser l'encombrement stérique avec les phényles portés par ce dernier (Figure 50, gauche), en effet l'angle entre le plan Ni1–C24–O2 et le plan des atomes de carbone du benzoylure est de 20,6°. De même le carbone C24 s'écarte légèrement de l'atome de phosphore (angle N2–Ni1–C24 de 175°). Le métallacycle à six chaînons provoque également une distorsion de la géométrie plan carré car l'angle N2–Ni1–P1 est de 97°. La déformation est aussi illustrée par le fait que les atomes d'azote et de phosphore de l'aminophosphine sont de l'autre côté du plan de coordination principal (N3–C24–Ni1–N2) par rapport au groupement CH<sub>2</sub>CO de l'amide (Figure 50, droite). Les distances des atomes à ce plan sont : P1 0,616 Å ; N1 0,561 Å ; C1 0,527 Å ; C2 0,397 Å et O1 0,702 Å.

<sup>185</sup> Cette valeur est la moyenne des cinq distances Ni–COPh issues des exemples trouvés dans la CCDC.

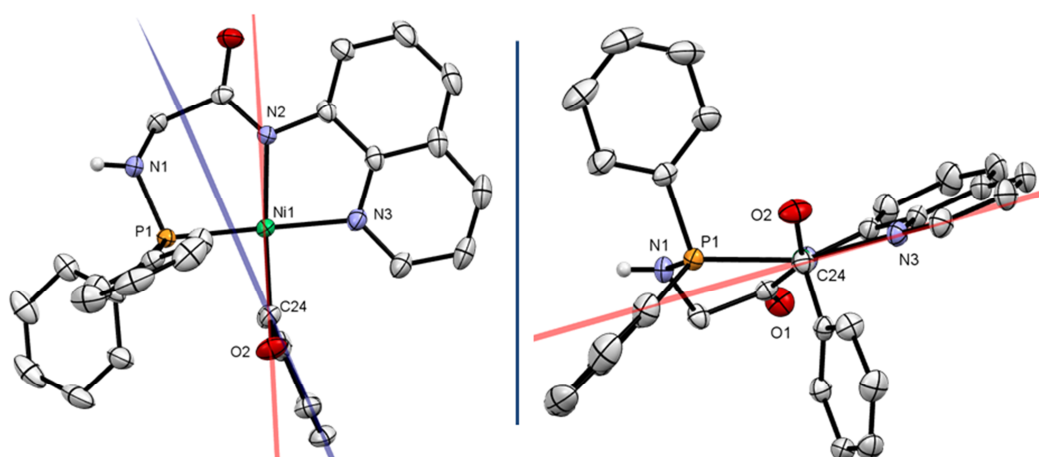


Figure 50- Illustration de la déformation du complexe  $[L^*NiCOPh]$ . A gauche : vue « du dessus » par rapport au plan de coordination principal (N3-C24-Ni1-N2). A droite : Vue selon ce même plan.

La spectroscopie infrarouge apporte également des informations intéressantes (Figure 51). La bande d'élongation de la liaison N-H de l'aminophosphine est à  $3293\text{ cm}^{-1}$ . Une nouvelle bande intense est observée à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond à l'élongation de la liaison C=O du benzoylure. La bande un peu moins intense du carbonyle de l'amide est déplacée à  $1587\text{ cm}^{-1}$ . Cette modification peut s'expliquer par l'ajout d'un groupement carbonyle autour du nickel. Il y a moins de densité électronique à engager dans la rétrodonation dans les orbitales antiliantes de l'amide et donc un raccourcissement de la liaison C=O de l'amide qui se traduit par un nombre d'onde légèrement plus élevé.

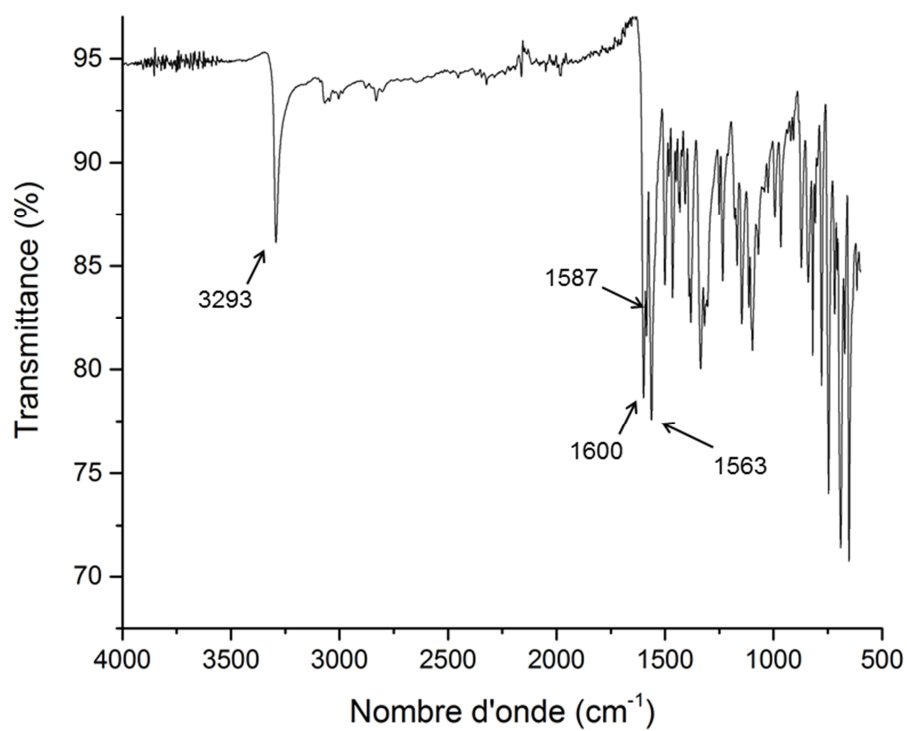


Figure 51- Spectre FT-IR enregistré en mode ATR de L\*NiCOPh. Bandes sélectionnées ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3293, 1600, 1587, 1563, 1465, 1095.

## IV Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre une nouvelle famille de ligands pinceurs NNN comportant un iminophosphorane a été décrite. La synthèse de la famille de ligands procède en trois étapes rapides avec un bon rendement global (82 % pour le ligand L<sup>3,Ph</sup>). Ces ligands ont été totalement caractérisés par plusieurs méthodes d'analyses concordantes.

La complexation de ces ligands à deux métaux du groupe 10 a été étudiée. Dans un premier temps le Pd<sup>II</sup> et Ni<sup>II</sup> ont été utilisés avec succès pour obtenir des complexes de géométrie plan carré eux aussi bien caractérisés et notamment par diffraction des rayons X. Dans le but d'obtenir un complexe de Ni<sup>II</sup>-hydrure, la réactivité du ligand L<sup>3,Ph</sup> avec le Ni<sup>0</sup> a été sondée. Cette réaction a conduit à l'isolation d'un produit tout à fait inattendu issu d'un réarrangement de la fonction iminophosphorane du ligand en aminophosphine. La caractérisation du complexe formé comportant un ligand phénylure ([L\*NiPh]) a été décrite et l'étude du mécanisme de sa formation, notamment par DFT, a été menée à bien. Lorsque le complexe [L\*NiPh] est capable d'insérer du monoxyde de carbone dans la liaison nickel-phénylure pour obtenir un complexe stable de nickel-benzoylure dont les occurrences sont rares dans la littérature. D'autres réactivités de [L\*NiPh] sont actuellement à l'étude, comme par exemple la substitution du ligand phénylure par un hydrure. La formation de complexes alkylures stables à partir de complexes chlorures pourrait également permettre de développer des catalyseurs efficaces pour le couplage de Kumada.

Afin d'obtenir des complexes chiraux qui pourraient être intéressants dans l'optique d'une catalyse asymétrique, une variation de la synthèse de L<sup>3</sup> peut être proposée pour introduire un centre asymétrique sur le groupement CH<sub>2</sub> en *alpha* de l'imino-phosphorane (Schéma 96).

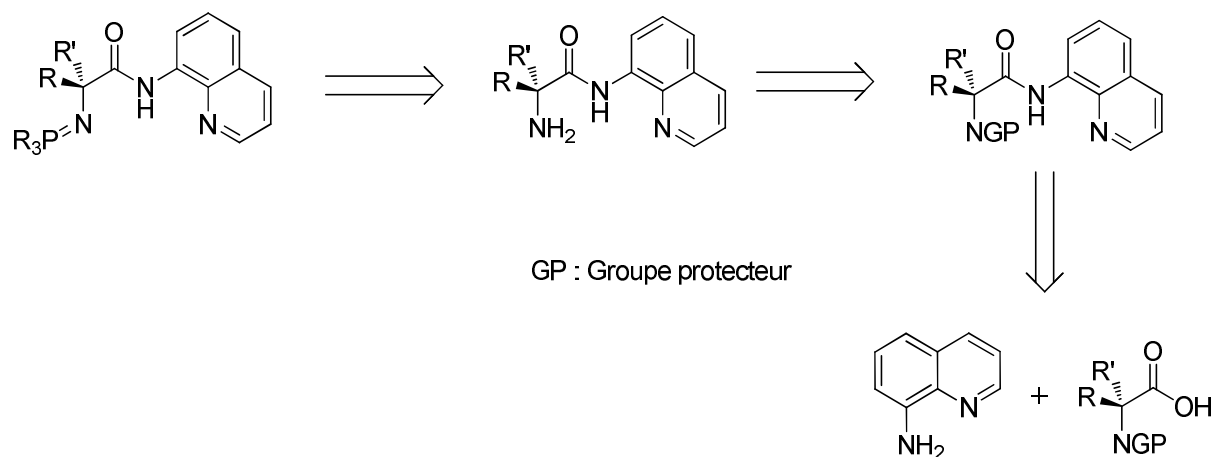


Schéma 96- Rétrosynthèse proposée pour l'introduction d'un centre asymétrique dans  $L^3$  à partir d'acides aminés.

Cette synthèse commencerait à partir d'un acide aminé N-protégé dont les exemples commerciaux sont nombreux. Après la libération du bras amine, il est possible d'obtenir la fonction iminophosphorane *via* la méthode Kirsanov en réagissant avec un sel de bromophosphonium.





# **Chapitre V**

## **Partie Expérimentale**



## I General considerations

### Synthesis

Unless otherwise stated, all reactions were conducted under an atmosphere of dry nitrogen, or argon, using standard Schlenk and glovebox techniques. Solvents and reagents were obtained from commercial sources. Tetrahydrofuran, diethyl ether, toluene, dichloromethane and petroleum ether were dried with an MBraun MB-SPS 800 solvent purification system. Pentane and acetonitrile were distilled from CaH<sub>2</sub>, under dry nitrogen. When necessary, solvents were distilled from sodium/benzophenone under a dry atmosphere of nitrogen by vacuum transfer. Column chromatography was performed on Biotage IsoleraPrime with Biotage SNAP cartridge KP-Sil 25g as silica gel column. Thin-layer chromatography (TLC) was performed on Merck 0.20 mm silica gel 60-F254 plates. Visualization of the developed chromatogram was performed by UV (254 nm).

### Measurements

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Av300 spectrometer operating at 300 MHz for <sup>1</sup>H, 116.6 MHz for <sup>7</sup>Li, 75.5 MHz for <sup>13</sup>C, 282.2 MHz for <sup>19</sup>F and 121.5 MHz for <sup>31</sup>P. Solvent peaks were used as internal references for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts (ppm). <sup>31</sup>P peaks were referenced to external 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Unless otherwise mentioned, NMR spectra were recorded at 293 K. The following abbreviations are used: b, broad; s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; p, pentet, m, multiplet; h, heptuplet; v, virtual. NMR spectra were analyzed using the MestReNova software.

The electrochemical experiments were performed using a VERSATAT potentiostat. A Pt wire was used as counter electrode, glassy carbon electrode as working electrode and SCE as reference electrode. Measurements were made under inert atmosphere with a concentration of 1 mM of the compound. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate salt served as electrolyte with a concentration of 100 mM.

Gas Chromatography (GC) was performed on a Perichrom PR 2100 2317 Series gas chromatograph equipped with a split-mode, capillary injection system and flame ionization detectors using a SGE apolar ID-BP1 (25 m x 0.32 mm) column.

Elemental analyses were obtained from the London Metropolitan University (London, United-Kingdom).

Mass spectrometry experiments were performed on a tims-TOF mass spectrometer (Bruker, France). Two API (Atmospheric Pressure Ionisation) sources, ESI (ElectroSpray Ionisation) and APPI (Atmospheric Pressure Photoionisation), have been used in positive or negative mode according the structure of studied compound. APPI is more appropriate for less polar substances. A krypton filled vacuum UV lamp is used as a light source. Samples were prepared in acetonitrile or methanol and introduced at a 5  $\mu\text{L min}^{-1}$  flow rate into the interface of the instrument (ESI or APPI). Capillary and end plate voltages were set at 4.5 kV and 0.5 kV and 0.7 kV and 0.5 kV for ESI and APPI, respectively. Nitrogen was used as the nebulizer and drying gas at 2.5 bars and 3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectively, with a drying temperature of 180°C for ESI source and with a drying and vaporizer temperatures of 220°C and 450 °C for APPI source. In MS/MS experiments, the precursor ion was selected with an isolation window of 1 Da and the collision induced dissociation was performed using collision energies ranging from 7 eV to 30 eV. Tuning mix (Agilent, France) was used for calibration. The elemental compositions of all ions were determined with the instrument software Data Analysis, the precision of mass measurement was less than 5 ppm.

Suitable crystals for X-Ray analysis were mounted in inert oil onto a kapton loop and placed in a cold stream of nitrogen. Data were collected at 150 K on a Bruker Kappa APEX II diffractometer using a Mo- $\kappa$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) X-ray source and a graphite monochromator. The crystal structures were solved using SIR 97<sup>186</sup> and refined in SHELXL-97 and SHELXL-2014<sup>187</sup> by full-matrix least-squares using anisotropic thermal displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were placed either at geometrically calculated positions or according to the localization of electronic densities around the carbon atoms. ORTEP drawings were made using ORTEP III<sup>188</sup> for Windows or Mercury.

Supplementary crystallographic data (.res and .rtf files) can be found by demand at the address: louis.mazaud@polytechnique.edu.

### **DFT calculations**

DFT calculations were done in collaboration with Pr Gandon. Following a recent DFT study on a Ni-catalyzed reaction,<sup>189</sup> geometries (minima and transition states) were optimized

---

<sup>186</sup> Altomare, A., *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.

<sup>187</sup> Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

<sup>188</sup> Farrugia, L. J. *ORTEP-3 program*, University of Glasgow, UK, 2001.

<sup>189</sup> Jain, P.; Pal, S.; Avasare, V., *Organometallics* **2018**, *37*, 1141-1149.

at the M06 level<sup>190</sup> of theory at 333.15 K and 1 atm using the Gaussian 09 software package.<sup>191</sup> The double- $\zeta$  basis set (LANL2DZ ECP) was used for Ni.<sup>192</sup> All other atoms were described by the 6-31G(d,p) basis set.<sup>193</sup> Frequency calculations were conducted at this level. Single point energy calculations were carried out at the M06 level of theory using the triple- $\zeta$  def2-TZVPP basis set for all atoms.<sup>194</sup> Solvent correction for toluene was obtained with the CPCM model as implemented in Gaussian.<sup>195</sup> The values presented are solvent-corrected M06/TZVPP Gibbs free energies ( $\Delta G_{333}$ , kcal.mol<sup>-1</sup>). The discussed charges are Mulliken ones.

---

<sup>190</sup> Zhao, Y.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.

<sup>191</sup> M. J. Frisch, *et al. Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

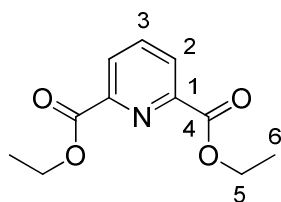
<sup>192</sup> Dunning Jr, T. H. H., P.J., *Modern Theoretical Chemistry*. Plenum: New York, 1997; Vol. 3; Hay, P. J.; Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310; Wadt, W. R.; Hay, P. J., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298; Hay, P. J.; Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.

<sup>193</sup> McLean, A. D.; Chandler, G. S., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648; Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.

<sup>194</sup> Weigend, F.; Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305; Weigend, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.

<sup>195</sup> Scalmani, G.; Frisch, M. J., *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.

## II Second Chapter

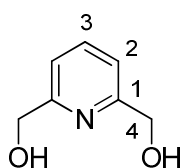
Formula: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>Molecular weight: 139.15 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: White solid

To a solution of 2,6-pyridinedicarboxylic acid (20 g, 120 mmol) in 240 mL of ethanol at 0°C was added 20 mL of SOCl<sub>2</sub> slowly. The mixture was then refluxed for 5 hours and concentrated under vacuum. The resulting mixture was dissolved in 200 mL of Et<sub>2</sub>O and basified with 200 mL of a saturated solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The organic layer was dried with MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum to yield the diester (24.24g, 91 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 8.0 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 4.48 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, H<sub>5</sub>), 1.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, H<sub>6</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.8 (C<sub>4</sub>), 148.8 (C<sub>1</sub>), 138.3 (C<sub>3</sub>), 127.9 (C<sub>2</sub>), 62.5 (C<sub>5</sub>), 14.4 (C<sub>6</sub>).

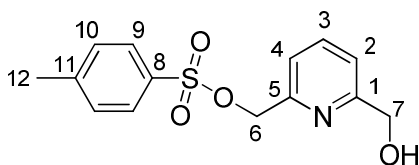
Formula: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>Molecular weight: 139.15 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: White solid

To a solution of diester (24.24 g, 110 mmol) in 350 mL of ethanol at 0°C was added 18 g. (475 mmol) of NaBH<sub>4</sub> by small portions. The mixture was then stirred for 2 hours at room temperature and refluxed for 3 additional hours and finally concentrated under vacuum. The resulting solid was dissolved in 250 mL of saturated K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and heated for 30 min at 60°C. The solution was then extracted with 5x100 mL of chloroform, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum to yield the diol (11.25 g, 74 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.70 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 4.78 (s, 4H, H<sub>4</sub>), 3.30 (bs, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.5 (C<sub>1</sub>), 137.6 (C<sub>3</sub>), 119.3 (C<sub>2</sub>), 64.5 (C<sub>4</sub>).

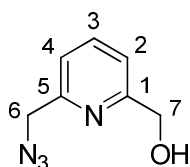
Formula: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>SMolecular weight: 139.15 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Pink oil

The diol (2 g), Ag<sub>2</sub>O (5.6 g) and KI (0.50 g) were suspended in DCM (100 mL) and cooled to -20°C, then TsCl (3 g) was added as a solid. The reaction mixture was allowed to warm-up to room temperature and stirred for 3 hours. The mixture was concentrated to dryness under vacuum and separated by column chromatography. First the bis-tosylated byproduct was eluted with DCM, and then the desired mono-tosylated product was eluted with EtOAc. After removal of the volatiles *in vacuo*, the mono-tosylated product is obtained as a pink oil (3.08 g, 73 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 7.70 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, H<sub>10</sub>), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 5.15 (s, 2H, H<sub>7</sub>), 4.70 (s, 2H, H<sub>6</sub>), 3.43 (bs, 1H, OH), 2.45 (s, 3H, H<sub>12</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 159.0 (C<sub>1</sub>), 152.7 (C<sub>5</sub>), 145.3 (C<sub>8</sub>), 137.9 (C<sub>3</sub>), 132.9 (C<sub>11</sub>), 130.0 (C<sub>9</sub>), 128.2 (C<sub>10</sub>), 120.7 (C<sub>4</sub>), 120.3 (C<sub>2</sub>), 71.5 (C<sub>7</sub>), 63.9 (C<sub>6</sub>), 21.6 (C<sub>12</sub>).

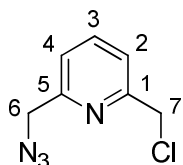
Formula: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>OMolecular weight: 164.16 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Yellow oil

The mono-tosylated product (3.25 g, 11.1 mmol) was dissolved in DMSO (35 mL), then NaN<sub>3</sub> (1.08 g, 16.7 mmol, 1.5 equiv.) was added and the mixture was heated at 60°C for 1h30. The flask was cooled to room temperature and water (40 mL) was added, the mixture was extracted with DCM (4 x 40 mL). The combined organic layers were washed with water (2x80 mL) and brine (80 mL), then dried over MgSO<sub>4</sub> and subjected to rotary evaporation to yield the azide as a yellow oil which solidify upon standing and cooling (1.51 g, 9.2 mmol, 83 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.0 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 4.48 (s, 2H, H<sub>6</sub>), 3.72 (bt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.0 Hz, 1H, OH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.3$  ( $\text{C}_1$ ),  $155.0$  ( $\text{C}_5$ ),  $137.9$  ( $\text{C}_3$ ),  $120.6$  ( $\text{C}_4$ ),  $119.9$  ( $\text{C}_2$ ),  $64.0$  ( $\text{C}_7$ ),  $55.4$  ( $\text{C}_6$ ).



Formula:  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_4$

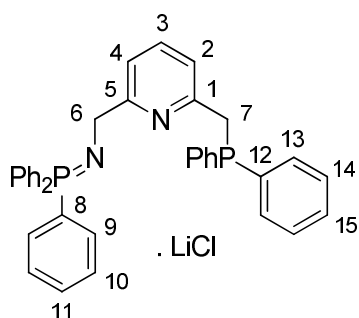
Molecular weight:  $182.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Yellow oil

$\text{SOCl}_2$  was slowly added at  $0^\circ\text{C}$  (10 mL) to 2-(azidomethyl)-6-(hydroxymethyl)pyridine (1.26 g, 7.68 mmol) in DCM (5 mL) under stirring. The mixture was stirred for 1 h and 30 min while the ice bath gently warmed. The mixture was quenched and neutralized by the slow addition of a saturated  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution, resulting in a vigorous gas evolution. The mixture was then extracted with  $3 \times 40$  mL of EtOAc and dried with  $\text{MgSO}_4$ . The evaporation of volatiles gave the 2-(Azidomethyl)-6-(chloromethyl)pyridine as a clear oil in near quantitative yield (1.39 g, 7.61 mmol, 99 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.77$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ),  $7.45$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ),  $7.30$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ),  $4.67$  (d, 2H,  $\text{H}_7$ ),  $4.49$  (s, 2H,  $\text{H}_6$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.8$  ( $\text{C}_1$ ),  $155.4$  ( $\text{C}_5$ ),  $138.2$  ( $\text{C}_3$ ),  $122.1$  ( $\text{C}_2$ ),  $121.3$  ( $\text{C}_4$ ),  $55.5$  ( $\text{C}_7$ ),  $46.6$  ( $\text{C}_6$ ).



Formula:  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{ClLiN}_2\text{P}_2$

Molecular weight:  $609.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Off-white solid

In a Schlenk flask,  $\text{PPh}_3$  (2.0 g, 7.61 mmol) was dissolved in  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL), and a solution of 2-(azidomethyl)-6-(chloromethyl)pyridine (1.39 g, 7.61 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) was then added *via* a cannula, resulting in a small nitrogen evolution. The mixture was stirred under a nitrogen flow for 1h and then closed and stirred overnight. The completion of the Staudinger reaction was then checked by  $^{31}\text{P}$ -NMR (singlet at 6.7 ppm). THF (15 mL) was then added. In another Schlenk flask,  $\text{HPPH}_2$  (1.32 mL, 7.58 mmol) was dissolved in THF (40 mL), the flask was cooled to  $-78^\circ\text{C}$  and a 1.6 M *n*BuLi solution (4.8 mL, 7.68 mmol) was added dropwise. The red mixture of the anion was stirred for 5 min at  $-78^\circ\text{C}$  and then at  $0^\circ\text{C}$

for 15 min. Both the Schlenk flasks were then cooled to 0 °C and the mixture of phosphide was added *via* a cannula to the iminophosphorane derivative within about 20 min (*ca.* 1 drop/second). The mixture was then stirred at 0 °C for 1 h. The final mixture may present a deep blue coloration, which can be quenched by the addition of 4–5 drops of TMSCl. The solvents were then evaporated until *ca.* 5 mL and pentane (30 mL) was then added. The mixture was sonicated for 5 min, leading to the formation of a white powder. The powder was filtered under nitrogen and washed with pentane (3 × 30 mL) to yield  $L^{1,Ph}\cdot LiCl$  as an off-white powder (4.195 g, 6.89 mmol, 91 %).

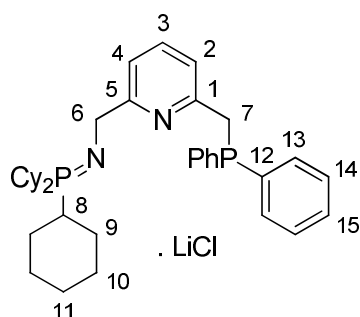
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.7$  (bs, N=PPh<sub>3</sub>),  $-12.0$  (s, PPh<sub>2</sub>).

$^7Li$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = -0.5$  (s).

$^1H$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.83$ – $7.62$  (m, 6H, H<sub>9</sub>),  $7.61$  (d,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>),  $7.56$ – $7.37$  (m, 13H, H<sub>10,11,13</sub>),  $7.36$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>),  $7.27$ – $7.17$  (m, 6H, H<sub>14,15</sub>),  $6.73$  (d,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>),  $4.32$  (d,  $^3J_{P,H} = 15.0$  Hz, 2H, H<sub>6</sub>),  $3.55$  (s, 2H, H<sub>7</sub>).

$^{13}C$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 165.9$  (C<sub>5</sub>,  $J_{P,C}$  not visible),  $157.1$  (d,  $^2J_{P,C} = 8.5$  Hz, C<sub>1</sub>),  $140.2$  (d,  $^1J_{P,C} = 17.0$  Hz, C<sub>12</sub>),  $136.3$  (s, C<sub>3</sub>),  $133.6$  (d,  $^2J_{P,C} = 19.0$  Hz, C<sub>13</sub>),  $133.3$  (d,  $^2J_{P,C} = 9.0$  Hz, C<sub>9</sub>),  $132.8$  (d,  $^1J_{P,C} \sim 100$  Hz, C<sub>8</sub>),  $131.8$  (s, C<sub>11</sub>),  $128.9$  (d,  $^3J_{P,C} = 12.0$  Hz, C<sub>10</sub>),  $128.8$  (d,  $^3J_{P,C} = 6.5$  Hz, C<sub>14</sub>),  $128.7$  (s, C<sub>15</sub>),  $120.8$  (d,  $^3J_{P,C} = 6.5$  Hz, C<sub>2</sub>),  $119.0$  (s, C<sub>4</sub>),  $51.4$  (s, C<sub>6</sub>),  $39.1$  (d,  $^1J_{P,C} = 17.0$  Hz, C<sub>7</sub>).

Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>ClLiN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 72.97; H, 5.30; N, 4.60. Found: C, 72.84; H, 5.38; N, 4.50.



Formula: C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>ClLiN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

Molecular weight: 627.15 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Off-White solid

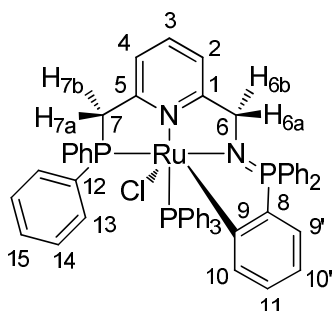
In a Schlenk flask, PCy<sub>3</sub> (513 mg, 1.83 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and a solution of 2-(azidomethyl)-6-(chloromethyl)pyridine (334 mg, 1.83 mmol) in THF (5 mL) was added resulting in a pink solution which was refluxed for 2 h to give a yellow solution. In

a separate Schlenk flask, HPPh<sub>2</sub> (344 mg, 1.84 mmol) was dissolved in THF (10 mL); the flask was cooled to -78 °C and 1.6 M *n*BuLi solution (1.18 mL, 1.88 mmol) was added dropwise. The red mixture of the anion was stirred for 5 min at -78 °C and then at 0 °C for 15 min. Both Schlenk flasks were cooled to 0 °C and the mixture of the anion was added via a cannula to the other flask in about 20 min (ca. 1 drop per second). The mixture was then stirred at 0 °C for 1 h. Volatiles were then evaporated to give an off-white solid, which was suspended in pentane (5 mL). After filtration and washing with pentane (5 mL), L<sup>1,Cy</sup>·LiCl was obtained as an off-white solid (1.03 g, 90 %).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 30.4 (bs, N=PCy<sub>3</sub>), -10.0 (s, PPh<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 7.68–7.56 (m, 4H, H<sub>13</sub>), 7.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.34–7.25 (m, 7H, H<sub>2+10+11</sub>), 4.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 15.0 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 3.94 (bs, 2H, H<sub>7</sub>), 2.32 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 24.0 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 2.03–1.13 (m, 31H, H<sub>9+10+11</sub>).

Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>ClLiN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 70.86; H, 8.04; N, 4.47. Found: C, 70.76; H, 8.19; N, 4.22.



Formula: C<sub>55</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru

Molecular weight: 964.41 g·mol<sup>-1</sup>

Aspect: Red solid

[RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].toluene (71.3 mg, 70 μmol) and L<sup>1,Ph</sup>·LiCl (42.7 mg, 70 μmol) were stirred in toluene (5 mL) resulting in a purple solution. The mixture was then refluxed overnight to give a deep red solution. The amount of solvent was reduced to 1.5 mL and petroleum ether (40 mL) was added to enhance the precipitation. The resulting red solid was filtered and washed with petroleum ether (10 mL). After drying under vacuum, the complex was isolated as a red solid (38.6 mg, 57 %).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 53.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 31.0 Hz, PPh<sub>2</sub>), 48.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 31.0 Hz, PPh<sub>3</sub>), 48.2 (s, N=P).

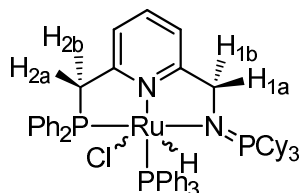
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.63–7.54 (m, ca. 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.40 (bd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, H<sub>10'</sub>), 7.29–6.39 (m, ca. 29H, H<sub>Ar</sub>, H<sub>3+4</sub>), 6.70 (H<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> not detectable, observed with HSQC), 6.69 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> =



16.0 Hz,  $^3J_{P,H} = 38.5$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6.46 (bt,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 1H, H<sub>10</sub>), 6.35 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>11</sub>), 6.12 (d,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.18 (dd,  $^2J_{H,H} = 15.5$  Hz,  $^3J_{P,H} = 8.0$  Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 4.00 (dd,  $^2J_{H,H} = 16.0$  Hz,  $^3J_{P,H} = 17.5$ , 1H, H<sub>6'</sub>), 3.69 (dd,  $^2J_{H,H} = 15.5$  Hz,  $^3J_{P,H} = 11.5$  Hz, 1H, H<sub>7'</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 191.2$  ( $J_{P,C}$  not observable, C<sub>9'</sub>), 170.4 (s, C<sub>1</sub>), 161.7 (d,  $^2J_{P,C} = 5.0$  Hz, C<sub>5</sub>), 145.0 (dd,  $^3J_{P,C} \sim 13$  Hz,  $^4J_{P,C} \sim 6.5$  Hz, C<sub>10'</sub>), 140.2 (d,  $^1J_{P,C} = 123.5$  Hz, C<sub>8</sub>), 133.2 (s, C<sub>3</sub>), 132.7 (d,  $^2J_{P,C} = 9.8$  Hz, C<sub>9</sub>), 127.2 (d,  $^4J_{P,C} \sim 6$  Hz, C<sub>11</sub>), 118.9 (d,  $^3J_{P,C} = 13.5$  Hz, C<sub>10</sub>), 118.2 (d,  $^4J_{P,C} = 9.5$  Hz, C<sub>4</sub>), 116.8 (s, C<sub>2</sub>), 59.9 (s, C<sub>6</sub>), 47.8 (d,  $^2J_{P,C} = 26.0$  Hz, C<sub>7</sub>). 20 others signals in the aromatic region can be detected but not assigned.

HRMS (ESI<sup>+</sup>): 929.1913 ([M-Cl]<sup>+</sup>; C<sub>55</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru<sup>+</sup>; calcd 929.1933); 464.5967 ([M-2Cl]<sup>2+</sup>; C<sub>55</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru<sup>2+</sup>; calcd 464.5966).



Formula: C<sub>55</sub>H<sub>62</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru

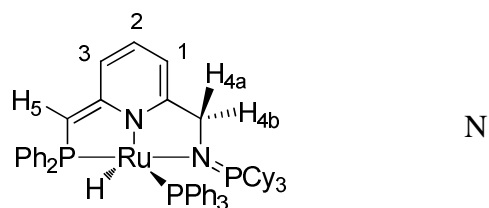
Molecular weight: 980.54 g·mol<sup>-1</sup>

Aspect: Orange solid

[RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·toluene (302.5 mg, 0.3 mmol) and L<sup>1,Cy</sup>·LiCl (186.6 mg, 0.3 mmol) were mixed in toluene (5 mL). After overnight stirring, the LiCl salt was filtered off, the solution was then concentrated to *circa* 2 mL and the product was precipitated by addition of pentane (10 mL). The brown precipitate was filtered and washed with pentane (10 mL) and dried under vacuum to yield [RuL<sup>1,Cy</sup>HCl(PPh<sub>3</sub>)] (241 mg, 82 %) as a mixture of two isomers labelled A for the major isomer and B for the minor isomer (A : B ~ 2 : 1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF-d<sub>8</sub>):  $\delta = 77.9$  (dd,  $^2J_{P,P} \sim 37$  Hz and  $^3J_{P,P} \sim 16$  Hz, PPh<sub>2</sub>(B)), 68.1 (bd,  $^2J_{P,P} \sim 34$  Hz, PPh<sub>2</sub>(A)), 65.2 (d,  $^2J_{P,P} \sim 37$  Hz, PPh<sub>3</sub>(A)), 58.2 (d,  $^2J_{P,P} \sim 34$  Hz, PPh<sub>3</sub>(B)), 54.4 (d,  $^3J_{P,P} \sim 16$  Hz, P=N(B)) 51.8 (d,  $^3J_{P,P} \sim 7$  Hz, P=N(A)).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (THF-d<sub>8</sub>):  $\delta = 8.30$  (m, 4H, H<sub>Ar</sub>(B)) 8.05 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>(B)), 6.5–7.7 (m, *ca.* 48H, H<sub>Ar</sub>(A) and H<sub>Ar</sub>(B)), 6.33 (d,  $^2J_{H,H} = 15.5$  Hz, H<sub>2</sub>(A)), 5.41 (d,  $^2J_{H,H} = 14.5$  Hz, 1H, H<sub>1a</sub>(B)), 4.85 (d,  $^2J_{H,H} = 15.0$  Hz, 1H, H<sub>2a</sub>(B)), 4.75 (d,  $^2J_{H,H} = 15.0$  Hz, 1H, H<sub>2b</sub>(B)), 4.15 (d,  $^2J_{H,H} = 15.5$  Hz, 1H, H<sub>2b</sub>(A)), 4.05 (d,  $^2J_{H,H} = 16.0$  Hz, 1H, H<sub>1a</sub>(A)), 3.84 (d,  $^2J_{H,H} = 16.0$  Hz, 1H, H<sub>6b</sub>(A)), 3.63 (m, H<sub>6b</sub>(B)), 1.5–0.21 (m, *ca.* 22H, H<sub>Cy</sub>), -14.39 (dd,  $^2J_{P,H} = 30.4$  and 22.6 Hz, 1H, RuH(A)), -15.62 (dd,  $^2J_{P,H} = 34.0$  and 20.9 Hz, 1H, RuH(B)).

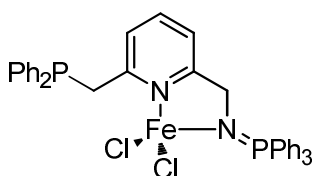


In a glove box,  $[\text{RuL}^{1,\text{Cy}}\text{HCl}(\text{PPh}_3)]$  (50 mg, 50  $\mu\text{mol}$ ) and KHMDS (10 mg, 50  $\mu\text{mol}$ ) were mixed in THF- $d_8$  (0.8 mL) and stirred for 30 minutes. The solution was filtered and transferred to a J-Young NMR tube for spectroscopic analysis.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 99.8$  (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 60.0$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 64.1 (dd,  $^2J_{\text{P,P}} = 60.0$  Hz,  $^3J_{\text{P,P}} = 15.0$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ), 51.1 (d,  $^2J_{\text{P,P}} = 15.0$  Hz,  $\text{N}=\text{P}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 8.42$  (d,  $^2J_{\text{H,H}} \sim 7.0$  Hz and  $^3J_{\text{H,H}} \sim 3.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.40–7.02 (m, ca. 23H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.59 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.40$  and 8.5 Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 6.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} \sim 8.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 5.47 (d,  $^3J_{\text{H,H}} \sim 6.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 4.26 (vt,  $^2J_{\text{P,H}} = 15.5$  Hz and  $^2J_{\text{P,H}} = 16.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4\text{a}}$ ), 4.16 (s,  $\text{H}_5$ ), 4.02 (vt,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.5$  Hz and  $^2J_{\text{P,H}} = 16.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4\text{b}}$ ), 2.00–1.80 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 1.68–1.0 (m, 25H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ), 0.91 (q,  $^3J_{\text{H,H}} \sim 7.5$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Cy}}$ ),  $-12.2$  (dd,  $^2J_{\text{P,H}} = 50.0$  and 14.5 Hz, 1H,  $\text{RuH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  169.3 ( $\text{C}_{\text{IV}}$ ), 140.5 ( $\text{C}_{\text{IV}}$ ), 133.8, 133.3, 132.0, 130.6, 129.8, 128.3, 127.0 ( $\text{C}_{\text{IV}}$ ), 125.7 ( $\text{C}_{\text{IV}}$ ), 126.4, 111.3, 94.2, 69.5, 58.5, 27.2, 27.0, 26.4, 26.2.



Formula:  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{P}_2$

Molecular weight: 693.36  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Pale greenish powder

$\text{L}^{1,\text{Ph}}\cdot\text{LiCl}$  (365,4 mg, 0,6 mmol) and  $\text{FeCl}_2$  (126,75 mg, 0,6 mmol) were mixed in THF (8 mL) and stirred 16h. The slightly colored precipitate is filtered and washed with 3 x 8 mL of THF and 5 mL of pentane. Volatiles were then removed *in vacuo* and  $[\text{L}^{1,\text{Ph}}\text{FeCl}_2]$  was obtained as a pale greenish powder (254 mg, 62 %).

$\mu_{\text{eff}} = 4.8 \mu\text{B}$  (by the Evans' method in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

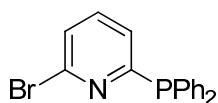
HRMS (ESI $^+$ ): 657.1063 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ :  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{ClFeN}_2\text{P}_2^+$ ; calcd 657.1074).

General protocol for dehydrogenative coupling:

[RuL<sup>1,Cy</sup>HCl(PPh<sub>3</sub>)] (148 mg, 0.012 mmol) and the primary alcohol (12 mmol) were mixed in a Schlenk tube. Next, KHMDS (4.8 mg, 0.024 mmol) was added as a solid. The reaction mixture was stirred for 5 minutes and the flask was equipped with a reflux condenser. The solution was heated to reflux under nitrogen flow for 24 h. For the two last entries, the reactions were performed as described above but toluene (3 mL) was added.

---

### III Third chapter

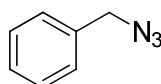
Formula: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BrNPMolecular weight: 342.17 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: White solid

A solution of 2,6-dibromopyridine (5g, 21 mmol) in DCM (100 mL) is cooled down to -78 °C. A 1.6 M *n*BuLi solution is added dropwise (12.1 mL, 23.3 mmol), then the solution has been stirred during 30 min. PPh<sub>2</sub>Cl (5.24g, 23.3 mmol) is added dropwise and the reaction mixture is slowly warmed up to room temperature and stirred for one more hour. 100 mL of water is added carefully. The two phases are separated and the aqueous phase is extracted with DCM (2 x 50 mL). Organic phases were combined and dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solution is concentrated to *ca.* 25 mL and filtered through a pad of silica. Volatiles were removed *in vacuo* and 2-bromo-6-(diphenylphosphino)pyridine was obtained as a white solid (4.22 g, 60 %).<sup>196</sup>

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = - 7.9 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.51 – 7.36 (m, 4H), 7.10 – 6.98 (m, 6H), 6.81 – 6.73 (m, 2H), 6.45 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.9 Hz, 1H).

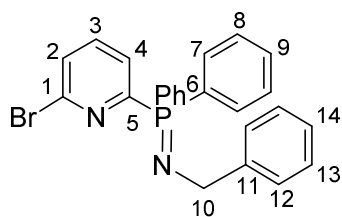
Formula: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Molecular weight: 133.15 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Yellow oil

Sodium azide (1.46 g, 30 mmol) and benzyl bromide (1.82 mL, 15 mmol) are dissolved in DMSO (75 mL). The reaction mixture is stirred overnight at room temperature. Water (75 mL) is added and the mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3 x 150 mL). The combined organic layers are washed with water (2 x 300 mL), brine (300 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvents were removed under reduced pressure to yield the azide as a yellow oil (1.88 g, 90 %).

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 7.50 – 7.30 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 4.36 (s, 2H, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>).

<sup>196</sup> Šmejkal, T.; Breit, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *47*, 311-315.

Formula: C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>BrN<sub>2</sub>PMolecular weight: 447.31 g.mol<sup>-1</sup>

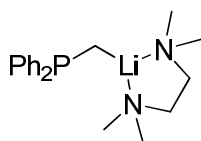
Aspect: Off-white to pale orange solid

2-bromo-6-(diphenylphosphino)pyridine (4.2 g, 12.3 mmol) is dissolved in Et<sub>2</sub>O (100 mL) and benzyl azide (1.63 g, 12.3 mmol) is added slowly. The mixture was stirred under a nitrogen flow for 1h and then closed and stirred overnight. The mixture is concentrated to *ca.* 20 mL and PE (60 mL) is added. After few minutes of sonication a pale orange precipitate appeared. The latter was filtered, washed with PE (2 x 40 mL) and dried *in vacuo* to obtain an off-white solid (4.47g, 81 %).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.6 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.16 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, H<sub>4</sub>), 7.88-7.99 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>), 7.81 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, H<sub>12</sub>), 7.35 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, H<sub>13</sub>), 7.19 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, H<sub>14</sub>), 6.98-7.08 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 6.73 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, H<sub>2</sub>), 6.50-6.60 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 4.69 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 16.0 Hz, H<sub>10</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 159.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 124.7 Hz, C<sub>5</sub>), 146.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.4 Hz, C<sub>11</sub>), 142.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 19.3 Hz, C<sub>1</sub>), 138.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.8 Hz, C<sub>3</sub>), 133.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.9 Hz, C<sub>8</sub>), 131.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 94.1 Hz, C<sub>6</sub>), 131.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 2.9 Hz, C<sub>2</sub>), 129.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 2.5 Hz, C<sub>9</sub>), 128.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 11.5 Hz, C<sub>7</sub>), 128.3 (s, C<sub>13</sub>), 127.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 17.7 Hz, C<sub>4</sub>), 127.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 0.9 Hz, C<sub>12</sub>), 131.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 2.9 Hz, C<sub>2</sub>), 126.1 (s, C<sub>14</sub>), 49.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 2.8 Hz, C<sub>10</sub>).

Formula: C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>LiN<sub>2</sub>PMolecular weight: 322.35 g.mol<sup>-1</sup>

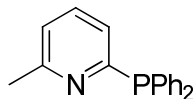
Aspect: Pale yellow solid

A Schlenk flask is charged with a 1.6 M *n*BuLi solution (6.25 mL, 10 mmol), PE (7 mL) and TMEDA (1.5 mL, 10 mmol) are added. PPh<sub>2</sub>Me (1.86 mL, 10 mmol) is then added and the reaction mixture is stirred overnight. The pale yellow precipitate is then filtered and washed with PE (2 x 10 mL). After drying the compound is obtained as a pale yellow solid (1.95 g, 60 %).<sup>197</sup>

<sup>197</sup> Schore, N. E.; Benner, L. S.; LaBelle, B. E., *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3200-3208.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = -2.4$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.67 - 6.72$  (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 2.30 (s, 4H), 2.15 (s, 12H), -0.38 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,H}} = 3.5$  Hz, 2H).



Formula:  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NP}$

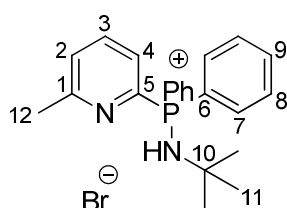
Molecular weight:  $277.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: White solid

$\text{PPh}_2\text{H}$  (2.25 g, 11.5 mmol) was dissolved in THF (60 mL); the flask was cooled to  $0^\circ\text{C}$  and 1.6 M *n*BuLi solution (7.2 mL, 11.5 mmol) was added dropwise. The red mixture of the anion was stirred for 5 min and then at room temperature for 1h. In a separate Schlenk flask, 2-bromo-6-methylpyridine (1.98 g, 11.5 mmol) was dissolved in 10 mL of THF. Both Schlenk flasks were cooled to  $0^\circ\text{C}$  and the mixture of the anion was added dropwise *via* a cannula to the other flask. The mixture was then stirred at room temperature for 2 hours. The reaction was quenched with few drops of dry methanol. Volatiles were then evaporated, the obtained solid is then dissolved in DCM (50 mL) and the white precipitate is filtered off. After removal of the solvent *in vacuo*, 2-(diphenylphosphino)-6-methylpyridine is obtained as a white solid (3.1 g, 97 %).<sup>198</sup>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = -4.9$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.43$  (td,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 1.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ), 7.40-7.30 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.03 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ), 6.81 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ), 2.57 (s, 3H).



Formula:  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{BrN}_2\text{P}$

Molecular weight:  $429.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Off-white solid

In a Schlenk flask, 2-(diphenylphosphino)-6-methylpyridine (3.66 g, 13.2 mmol) was dissolved in DCM (50 mL). The flask was cooled to  $-78^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}_2$  (681  $\mu\text{L}$ , 13.2 mmol) was then added dropwise and the color of the solution turned to pale orange. The mixture was stirred at  $-78^\circ\text{C}$  for 5 min and at room temperature for 25 min. The flask was then cooled to  $-78^\circ\text{C}$ , DABCO (0.74 g, 6.6 mmol) and *t*butylamine (1.39 mL, 13.3 mmol) were successively added. After a night of stirring at room temperature a white precipitate appeared. The reaction

<sup>198</sup> Grotjahn, D. B.; Lev, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12232-12233.

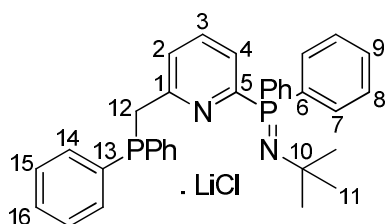
mixture was filtered and solvent was removed under vacuum. The obtained solid was washed with Et<sub>2</sub>O (2 x 50 mL), PE (50 mL) and dried under high vacuum to yield the aminophosphonium salt as a white solid (4.2 g, 74 %).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.2 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.42-8.34 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 8.07-7.91 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 7.86 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 5.1 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.73-7.65 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 7.63-7.54 (m, 4H, H<sub>8</sub>), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.8 Hz, 1H, NH), 2.57 (s, 3H, H<sub>12</sub>), 1.34 (s, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 0.9 Hz, 9H, H<sub>11</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.6 Hz, C<sub>1</sub>), 147.83 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 134.2 Hz, C<sub>5</sub>), 137.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.1 Hz, C<sub>3</sub>), 134.53 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.1 Hz, C<sub>9</sub>), 134.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C<sub>7</sub>), 129.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.2 Hz, C<sub>8</sub>), 128.59 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 24.5 Hz, C<sub>4</sub>), 127.22 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, C<sub>2</sub>), 122.91 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 101.9 Hz, C<sub>6</sub>), 56.61 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.3 Hz, C<sub>10</sub>), 32.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.2 Hz, C<sub>11</sub>), 24.57 (s, C<sub>12</sub>).

HRMS (ESI<sup>+</sup>): 349.1829 ([M]<sup>+</sup>; C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>P<sup>+</sup>; calcd 349.1828).



Formula: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>ClLiN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

Molecular weight: 574.99 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: White solid

In a Schlenk flask, the aminophosphonium salt (4.9 g, 11.41 mmol) was partially dissolved in THF (80 mL). The flask was cooled to -78 °C, followed by a dropwise addition of a freshly prepared 0.7M LDA solution (34.3 mL, 23.97 mmol). The color of the solution changed from pale yellow to dark red solution, and the reaction mixture was stirred at -78 °C for 15 min and at 0 °C for 15 min. In a separate Schlenk flask, PPh<sub>2</sub>Cl (2.07 mL, 11.53 mmol) was dissolved in THF (20 mL). The flask of the anion mixture was cooled to -78 °C and the PPh<sub>2</sub>Cl solution was added *via* a cannula. The reaction mixture was stirred at -78 °C for 20 min. and 0 °C for 20 min. Volatiles were then evaporated under vacuum to give a brown solid, which was then washed with cold toluene. The solid was washed with pentane (3 x 40 mL) and dried under high vacuum to obtain the product as a pale yellow solid (3.3 g, 50 %).

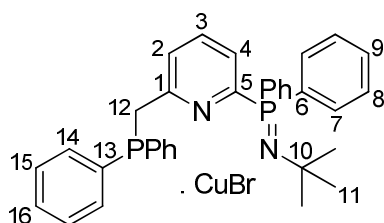
<sup>7</sup>Li-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = - 6.7 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = - 11.3 (s, N=P), - 16.3 (bs, PPh<sub>2</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 8.09 - 7.97$  (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.72 (ddt,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 4H, H<sub>7</sub>), 7.61 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 3.9$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.52 – 7.07 (m, ca. 17H), 3.63 (H<sub>12</sub>,  $J_{\text{P,H}}$  not observable), 1.14 (d,  $^4J_{\text{P,H}} = 1.2$  Hz, 9H, H<sub>11</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 160.0$  (C<sub>1</sub>, observed by  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ ), 159.5 (C<sub>5</sub>, observed by  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ ), 139.90 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 16.2$  Hz, C<sub>13</sub>), 136.82 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 93.3$  Hz, C<sub>6</sub>), 136.47 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 9.0$  Hz, C<sub>3</sub>), 133.88 (d,  $J = 9.5$  Hz), 133.67 (d,  $J = 19.4$  Hz), 130.98 (d,  $J = 2.9$  Hz), 129.23, 129.08 (d,  $J = 6.5$  Hz), 128.38 (d,  $J = 11.4$  Hz), 126.72 (dd,  $^2J_{\text{P,C}} = 19.3$ ,  $^5J_{\text{P,C}} = 2.0$  Hz, C<sub>4</sub>), 124.98 (dd,  $^4J_{\text{P,C}} = 6.4$ ,  $^5J_{\text{P,C}} = 3.1$  Hz, C<sub>2</sub>), 52.24 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.0$  Hz, C<sub>12</sub>), 39.20 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 16.6$  Hz, C<sub>10</sub>), 36.09 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10.1$  Hz, C<sub>11</sub>).

HRMS (ESI<sup>+</sup>): 533.2273 ([MH-LiCl]<sup>+</sup>; C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>; calcd 533.2270).



Formula: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>BrCuN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

Molecular weight: 676.05 g.mol<sup>-1</sup>

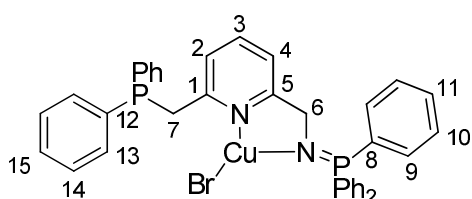
Aspect: Orange solid

L<sup>2</sup> (285.5 mg, 0.5 mmol) and CuBr (71.7 mg, 0.5 mmol) were added to a Schlenk flask and CH<sub>3</sub>CN (10 mL) was introduced. After stirring 1h at room temperature, solvent was removed under vacuum. The obtained solid was dissolved in benzene (10 mL) and the mixture was transferred in a centrifugation tube. The supernatant was collected and this procedure was repeated several times (4 x 10 mL). Supernatants were gathered and benzene was evaporated *in vacuo*. The product was then washed with pentane (3 x 10 mL) and dried under high vacuum to yield the complex as an orange solid (258.7 mg, 77%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 8.9$  (s, N=P), - 9.6 (bs, PPh<sub>2</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 7.94 - 7.74$  (m, 5H), 7.70 – 7.41 (m, 10H), 7.41 – 7.25 (m, 3H), 7.25 – 7.12 (m, 5H), 4.40 (bs, 2H, H<sub>12</sub>), 1.26 (s, 9H, H<sub>11</sub>).

$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 157.3$  (s, C<sub>1</sub>), 155.5 (s, C<sub>5</sub>), 138.1 (s, C<sub>13</sub>), 134.6, 134.5, 134.0, 133.4, 131.9, 130.8, 129.8, 129.2, 127.1, 55.1 (s, C<sub>10</sub>), 37.3 (s, C<sub>12</sub>), 35.7 (s, C<sub>11</sub>).



Formula: C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>BrCuN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

Molecular weight: 710.11 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Yellow solid

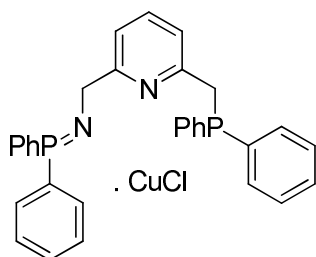


$L^{1,Ph}$  (243.6 mg, 0.4 mmol) and CuBr (57.6 mg, 0.4 mmol) were mixed in MeCN (8 mL). The orange solution was stirred at room temperature overnight. After removal of the solvent under vacuum, benzene was added (5 mL) to trigger the precipitation of LiCl. After filtration, the solid was washed with benzene (2 x 5 mL). Benzene was evaporated and the obtained solid was washed with PE (10 mL) and dried under high vacuum to yield the desired compound (165 mg, 57 %).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 28.2$  (s, N=P),  $-11.2$  (bs,  $PPh_2$ ).

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 7.73 - 7.55$  (m, 6H,  $H_9$ ),  $7.56 - 7.46$  (m, 3H,  $H_{11}$ ),  $7.43 - 7.01$  (m, 18H,  $H_{3-4-10-13-14-15}$ ),  $6.28$  (bs, 1H,  $H_2$ ),  $4.44$  (d,  $^3J_{P,H} = 10.6$  Hz, 2H,  $H_6$ ),  $3.56$  (bs, 2H,  $H_7$ ).

$^{13}C$ -NMR( $^{31}P$ ) ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 163.0$  (s,  $C_5$ ),  $155.0$  (s,  $C_1$ ),  $137.9$  (s,  $C_3$ ),  $134.2$  (s,  $C_9$ ),  $134.1$  (s,  $C_{13}$ ),  $133.9$  (s,  $C_{12}$ ),  $133.4$  (s,  $C_{11}$ ),  $131.1$  (s,  $C_{15}$ ),  $129.6$  (s,  $C_{10}$ ),  $129.4$  (s,  $C_{14}$ ),  $128.9$  (s,  $C_8$ ),  $124.3$  (s,  $C_2$ ),  $121.1$  (s,  $C_4$ ),  $53.7$  (s,  $C_6$ ),  $38.8$  (observed by HSQC,  $C_7$ ).



Formula:  $C_{37}H_{32}ClCuN_2P_2$

Molecular weight:  $665.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

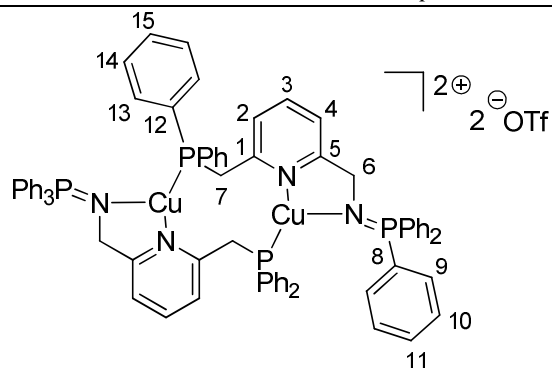
Aspect: White solid

$L^{1,Ph}$  (365 mg, 0.6 mmol) and CuCl (40 mg, 0.6 mmol) were mixed in THF (8 mL). The mixture was stirred at room temperature overnight leading to the formation of a white precipitate. The reaction mixture was then transferred in a centrifugation tube and centrifuged. The supernatant was removed and the solid was washed with THF (3 x 8 mL). Finally the solid was dried under vacuum to yield the desired complex (306 mg, 87 %).

Its poor solubility in many common deuterated solvents prevented further NMR analysis.

HRMS (ESI $^+$ ): 567.2089 ([LH] $^+$ ;  $C_{37}H_{33}N_2P_2^+$ ; calcd 567.212), 629.1306 ([M-Cl] $^+$ ;  $C_{37}H_{32}CuN_2P_2^+$ ; calcd 629.1337), 665.1081 ([MH] $^+$ ;  $C_{37}H_{33}ClCuN_2P_2^+$ ; calcd 665.1104)

Anal. Calcd for  $C_{37}H_{32}ClCuN_2P_2$ : C, 66.77; H, 4.85; N, 4.21. Found: C, 66.57; H, 4.94; N, 4.17.

Formula:  $C_{38}H_{32}CuF_3N_2O_3P_2S$ Molecular weight:  $779.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 

Aspect: White solid

TIOTf (40.0 mg, 0.11 mmol) was added to a suspension of  $[L^{1,Ph}CuCl]$  (50.0 mg, 0.11 mmol) in MeCN (3 mL). After 10 min. of stirring at room temperature, the white solid is filtered off and the solution is concentrated to *ca.* 1 mL and crystals were obtained by a cold gas diffusion of  $Et_2O$  in this solution. Supernatant was removed, crystals were washed with pentane (2 x 3 mL) and then dried under high vacuum. The compound was obtained as a white solid (53.1 mg, 62 %).

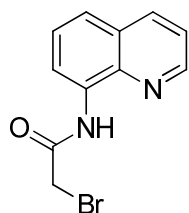
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 32.5$  (s, N=P), 0.5 (bs,  $PPh_2$ ).

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 7.73 - 7.43$  (m, 11H), 7.41 – 7.29 (m, 8H), 7.11 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 6.97 – 6.82 (m, 4H), 6.28 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $H_{Py}$ ), 4.56 (d,  $^3J_{P,H} = 8.7$  Hz, 2H,  $H_6$ ), 3.49 (d,  $^2J_{P,H} = 8.5$  Hz, 2H,  $H_7$ ).

$^{13}C\{^{31}P\}$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 164.0$  (s,  $C_5$ ), 154.5 (s,  $C_1$ ), 139.7, 134.2, 133.9, 133.5, 132.0, 131.2, 130.1, 130.0, 127.4, 125.8, 124.3, 121.1, 54.8 (s,  $C_6$ ), 38.9 (s,  $C_7$ ).

HRMS (APPI<sup>+</sup>): 629.1321 ( $[LCu]^+$ ;  $C_{37}H_{32}N_2P_2Cu^+$ ; calcd 629.1331).

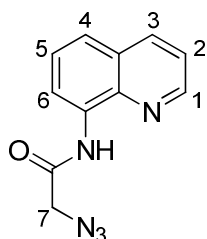
## IV Fourth Chapter

Formula: C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>OMolecular weight: 265.11 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Brown solid

8-aminoquinoline (5 g, 34.7 mmol) was dissolved in dry DCM (200 mL) and cooled to 0 °C before triethylamine (5.1 mL, 36.6 mmol) was added. 2-Bromoacetyl bromide (3.33 mL, 38.2 mmol) was then added dropwise over 20 minutes and the resulting mixture was allowed to stir at 0 °C for further 10 minutes at which point full conversion was observed (TLC: DCM). Water (100 mL) was added, the phases were separated, and the aqueous phase was extracted with DCM (3 x 50 mL). The combined organic fraction was washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered through a pad of celite to remove black impurities and concentrated under reduced pressure to yield a brown solid (9.0 g, 98 %).<sup>199</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.74 (bs, 1H), 8.86 (dd, J<sub>H,H</sub> = 4.3, 1.7 Hz, 1H), 8.74 (vdd, 1H), 8.19 (dd, J<sub>H,H</sub> = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 7.57-7.55 (m, 2H), 7.49 (dd, J = 8.3, 4.3 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H).

Formula: C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>OMolecular weight: 227.22 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Off-white to orange solid

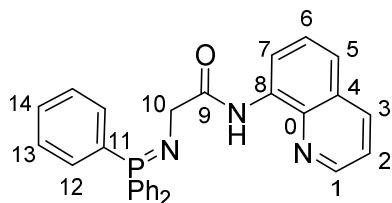
2-bromo-*N*-(quinolin-8-yl)acetamide (2.155 g, 8.16 mmol) was dissolved in DMSO (60 mL) and sodium azide (780 mg, 12.0 mmol) was added. The reaction mixture was stirred until full conversion (TLC: Pentane (8) : Et<sub>2</sub>O (2)) *ca.* 2h. Water (100 mL) and Et<sub>2</sub>O (200 mL) were added, the phases were separated, and the organic phase was washed with water (2 x 150 mL) and brine (150 mL). The organic phase was then dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to yield off-white to orange solid (1.55 g, 85 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.57 (bs, 1H, N-H), 8.87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8.76 (vdd, 1H, H<sub>4</sub>), 8.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.57-7.55 (m, 2H, H<sub>5-6</sub>), 7.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.2 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.27 (s, 2H, H<sub>7</sub>).

<sup>199</sup> Andersen, T. L.; Donslund, A. S.; Neumann, K. T.; Skrydstrup, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 800-804.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.1, 148.8, 138.7, 136.5, 133.6, 128.1, 127.3, 122.6, 121.9, 116.9, 53.7$ .

HRMS (ESI<sup>+</sup>): 228.0887 ([MH]<sup>+</sup>;  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}^+$ ; calcd 228.0880).



Formula:  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP}$

Molecular weight:  $461.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: White solid

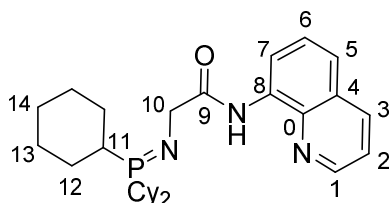
2-azido-*N*-(quinolin-8-yl)acetamide (1.55 g, 6.82 mmol) was dissolved in  $\text{Et}_2\text{O}$  (80 mL) and triphenylphosphine (1.79 g, 6.83 mmol) was added under vigorous stirring resulting in a small nitrogen evolution. The reaction mixture is stirred under nitrogen flux during 1h and then closed. A white precipitate appears after one night of stirring. The white solid is filtered, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 40 mL) and PE (2 x 40 mL), and then dried *in vacuo* (3.1 g, 98 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 11.7$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.40$  (bs, 1H, N-H), 8.90 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.2, ^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8.81 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 8.20 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3, 1.7$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.92 – 7.78 (m, 6H, H<sub>12</sub>), 7.64 – 7.44 (m, 12H, H<sub>2-6-7-13-14</sub>), 3.89 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.6$  Hz, 2H, H<sub>10</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 174.3$  (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 24.3$  Hz, C<sub>9</sub>), 148.9 (s, C<sub>1</sub>), 139.7 (s, C<sub>0</sub>), 136.7 (s, C<sub>3</sub>), 135.8 (s, C<sub>8</sub>), 133.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.2$  Hz, C<sub>12</sub>), 132.2 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.8$  Hz, C<sub>14</sub>), 131.3 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 97.5$  Hz, C<sub>11</sub>), 129.1 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.0$  Hz, C<sub>13</sub>), 128.8 (s, C<sub>7</sub>), 127.8 (s, C<sub>4</sub>), 122.0 (s, C<sub>2</sub>), 121.48 (s, C<sub>6</sub>), 116.0 (s, C<sub>5</sub>), 50.6 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.4$  Hz, C<sub>10</sub>).

HRMS (ESI<sup>+</sup>): 462.1733 ([MH]<sup>+</sup>;  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP}^+$ ; calcd 462.1730).



Formula:  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{OP}$

Molecular weight:  $479.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: White solid

2-azido-*N*-(quinolin-8-yl)acetamide (2.18 g, 9.59 mmol) was dissolved in  $\text{Et}_2\text{O}$  (80 mL) and tricyclohexylphosphine (2.69 g, 9.59 mmol) was added portionwise under vigorous stirring resulting in a nitrogen evolution. The reaction mixture is stirred under nitrogen flux

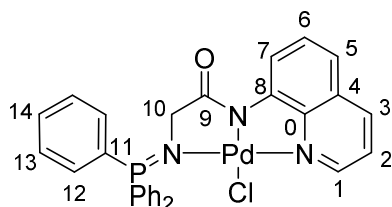
during 1h. A white precipitate appears rapidly after the addition. The white solid is filtered, washed with PE (3 x 40 mL), and then dried *in vacuo* (3.5 g, 76 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.2$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.22$  (bs, 1H, N-H), 8.86 – 8.76 (m, 2H,  $\text{H}_{1-5}$ ), 8.14 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.59 – 7.37 (m, 3H,  $\text{H}_{2-6-7}$ ), 3.97 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_{10}$ ), 2.31 – 1.21 (m, 33H,  $\text{H}_{11-12-13-14}$ ).

$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 175.3$  (s,  $\text{C}_9$ ), 148.6 (s,  $\text{C}_1$ ), 139.8 (s,  $\text{C}_0$ ), 136.4 (s,  $\text{C}_3$ ), 136.0 (s,  $\text{C}_8$ ), 128.7 (s,  $\text{C}_7$ ), 127.7 (s,  $\text{C}_4$ ), 121.9 (s,  $\text{C}_2$ ), 121.3 (s,  $\text{C}_6$ ), 116.1 (s,  $\text{C}_5$ ), 51.9 (s,  $\text{C}_{10}$ ), 35.4 (s,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 27.9 (s,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 27.8 (s,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 26.9 (s,  $\text{C}_{\text{Cy}}$ ).

Anal. Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{OP}$ : C, 72.62; H, 8.83; N, 8.76. Found: C, 72.78; H, 8.95; N, 8.87.



Formula:  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{OPPd}$

Molecular weight:  $602.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Orange solid

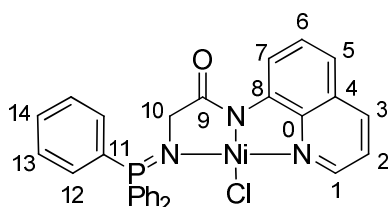
$\text{L}^{3,\text{Ph}}$  (184.6 mg, 0.4 mmol) was dissolved in DCM (10 mL) and KHMDS (199.48 mg, 0.4 mmol) was then added. The dark brownish reaction mixture is stirred during 30 min and  $\text{PdCl}_2$  is added (70.9 mg, 0.4 mmol). After 12h of stirring at  $40^\circ\text{C}$ , the reaction mixture is filtered. The volume was reduced to *ca.* 5 mL and 10 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  was layered above to yield crystals of the complex which were dried under vacuum (120 mg, 50 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 33.7$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.82$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8.26 (dd,  $J = 8.4$ , 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.99 – 7.89 (m, 6H,  $\text{H}_{12}$ ), 7.75 – 7.52 (m, 11H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.40 – 7.31 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.73 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 4.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{10}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 179.8$  (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 20.0$  Hz,  $\text{C}_9$ ), 149.5 (s,  $\text{C}_1$ ), 147.8 (s,  $\text{C}_0$ ), 146.8 (s,  $\text{C}_4$ ), 138.8 (s), 134.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.7$  Hz,  $\text{C}_{12}$ ), 133.3 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ), 130.6 (s), 129.6 (s), 129.1 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz,  $\text{C}_{13}$ ), 127.3 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 101.8$  Hz,  $\text{C}_{11}$ ), 121.7 (s), 120.2 (s), 120.0 (s), 60.9 (s,  $\text{C}_{10}$ ).

HRMS (ESI $^+$ ): 462.1737 ([LH] $^+$ ;  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP}^+$ ; calcd 462.1730), 566.0606 ([M-Cl] $^+$ ;  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OPPd}^+$ ; calcd 566.0619).

Formula:  $C_{29}H_{23}ClN_3OPNi$ Molecular weight:  $554.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 

Aspect: Red solid

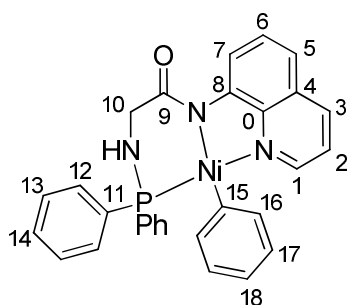
A schlenk flask has been charged with  $L^{3,Ph}$  (230.5 mg, 0.5 mmol), THF (10 mL), triethylamine (77  $\mu\text{L}$ , 0.55 mmol) and  $[\text{NiCl}_2(\text{DME})]$  (110.0 mg, 0.5 mmol). The reaction mixture was left under stirring overnight at 50 °C and volatiles were evaporated. Dichloromethane (10 mL) was added, the organic phase was washed with water (3x10 mL) and then evaporated. The obtained orange to red solid was then washed with pentane (2x10 mL) and dried *in vacuo* to yield the desired compound (248 mg, 90 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 35.9$  (s).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.52$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8.30 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 8.04 (dd,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.3$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 6H,  $\text{H}_{12}$ ), 7.74 – 7.49 (m, 9H,  $\text{H}_{13-14}$ ), 7.42 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.30 – 7.13 (m, 2H,  $\text{H}_{2-7}$ ), 3.18 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 4.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{10}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 180.0$  (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 20.5$  Hz,  $\text{C}_9$ ), 150.5 (s,  $\text{C}_1$ ), 146.7 (s,  $\text{C}_4$ ), 145.2 (s,  $\text{C}_0$ ), 138.4 (s,  $\text{C}_3$ ), 134.2 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.5$  Hz,  $\text{C}_{12}$ ), 132.9 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ), 129.5 (s,  $\text{C}_6$ ), 129.3 (s,  $\text{C}_8$ ), 129.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz,  $\text{C}_{13}$ ), 128.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 102.1$  Hz,  $\text{C}_{11}$ ), 121.5 (s,  $\text{C}_7$ ), 118.7 (s,  $\text{C}_2$ ), 118.6 (s,  $\text{C}_5$ ), 58.7 (s,  $\text{C}_{10}$ ).

HRMS ( $\text{ESI}^+$ ): 462.1732 ( $[\text{LH}]^+$ ;  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP}^+$ ; calcd 462.1730), 518.0918 ( $[\text{M-Cl}]^+$ ;  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OPNi}^+$ ; calcd 518.0927).

Formula:  $C_{29}H_{24}N_3NiOP$ Molecular weight:  $520.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 

Aspect: Red solid

$L^{3,Ph}$  (346.1 mg, 0.75 mmol) was dissolved in toluene (15 mL) and  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  (215 mg, 0.78 mmol) was then added. After a night of stirring at 60 °C the dark orange reaction mixture is filtered. Toluene was evaporated under vacuum. The obtained reddish solid is then

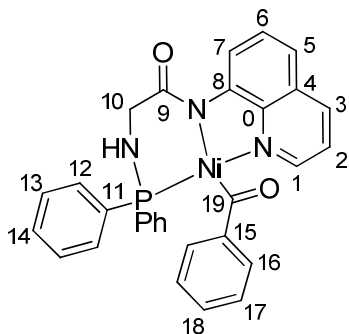
washed with Et<sub>2</sub>O (2 x 15 mL) and volatiles were removed *in vacuo* to yield the desired compound (198 mg, 51 %).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 72.4 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 9.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz 1H, H<sub>1</sub>), 8.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.65 – 7.51 (m, 4H, H<sub>13</sub>), 7.47 (vt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.44 – 7.36 (m, 2H, H<sub>14</sub>), 7.35– 7.24 (m, 5H, H<sub>2-12</sub>), 7.24 – 7.06 (m, 4H, H<sub>5-7,17</sub>), 6.81 – 6.62 (m, 3H, H<sub>16-18</sub>), 3.82 (vp, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 1H, N-H), 3.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 23.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, H<sub>10</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 175.1 (s, C<sub>9</sub>), 158.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 54.4 Hz, C<sub>15</sub>), 151.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, C<sub>0</sub>), 149.7 (s, C<sub>5</sub>), 145.6 (s, C<sub>8</sub>), 139.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.0 Hz, C<sub>17</sub>), 139.3 (s, C<sub>3</sub>), 134.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 56.9 Hz, C<sub>11</sub>), 133.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C<sub>13</sub>), 131.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, C<sub>14</sub>), 129.7 (s, C<sub>6</sub>), 129.1 (s, C<sub>4</sub>), 128.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.1 Hz, C<sub>12</sub>), 127.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, C<sub>16</sub>), 123.5 (s, C<sub>18</sub>), 123.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, C<sub>1</sub>), 121.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, C<sub>7</sub>), 118.0 (s, C<sub>2</sub>), 51.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.8 Hz, C<sub>10</sub>).

Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>NiOP: C, 66.96; H, 4.65; N, 8.08. Found: C, 67.15; H, 4.75; N, 8.14.



Formula: C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>NiO<sub>2</sub>P

Molecular weight: 548.20 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect: Red solid

L\* NiPh (20 mg, 0.039 mmol) was dissolved in THF-d<sub>8</sub> (0.5 mL) and transferred in a NMR tube adapted with a J. Young valve. CO gas (0.3 bar) is then added to the degassed frozen solution. NMR analyses were performed on this tube. Crystals of the compound were obtained from a cold liquid diffusion of Et<sub>2</sub>O into the solution. After drying the powder was used without any further purification (18 mg, 86 %).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 70.0 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 9.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8.44 – 8.28 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 8.16 – 8.06 (m, 2H, H<sub>17</sub>), 8.06 – 8.00 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.54 – 7.40 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.37 – 7.26 (m, 2H, H<sub>2-7</sub>),

7.25 – 7.11 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 7.11 – 7.01 (m, 2H, H<sub>16</sub>), 7.02 – 6.89 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 4.14 (bs, 1H, H<sub>10a</sub>), 3.97 (bt, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 17 Hz, 1H, N-H), 3.55 (observed by HSQC, H<sub>10b</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 256.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 37.5 Hz, C<sub>19</sub>), 185.3 (s, free CO), 174.8 (s, C<sub>9</sub>), 150.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C<sub>8</sub>), 149.3 (s, C<sub>5</sub>), 145.2 (s, C<sub>0</sub>), 140.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.8 Hz, C<sub>15</sub>), 139.8, 135.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 60.7 Hz, C<sub>11</sub>), 134.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C<sub>13</sub>), 132.3 (d, J = 10.6 Hz), 131.4, 130.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 0,9 Hz, C<sub>14</sub>), 130.0 (s, C<sub>17</sub>), 129.8 (s, C<sub>4</sub>), 129.0 (s, C<sub>16</sub>), 128.5 (s, C<sub>12</sub>), 123.5 (s, C<sub>1</sub>), 122.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 1.9 Hz, C<sub>7</sub>), 118.2 (s, C<sub>2</sub>), 52.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.1 Hz, C<sub>10</sub>).

---







Titre : Ligands pinceurs mixtes à base d'iminophosphorane pour des systèmes métal-ligands coopératifs

Mots clés : Ligands coopératifs, Catalyse, Iminophosphorane

Résumé : Ce projet vise la synthèse de différentes familles de ligands pinceurs associant la fonction iminophosphorane (P=N) à d'autres fonctions azotées ou phosphorées. Les ligands pinceurs sont des ligands tridentés, dont la versatilité des structures possibles permet une modulation fine des propriétés électroniques et stériques des complexes formés. L'introduction de fonctions spécifiques permet également d'envisager une coopérativité du ligand.

Le premier chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de différents complexes ruthénium-hydrure qui diffèrent par la nature des ligands ancillaires. Les complexes obtenus et leurs propriétés ont été comparés à leurs analogues phosphine(s)/amines décrits dans la littérature en particulier pour la catalyse de processus hydrogénants et déshydrogénants. Dans le contexte économique et écologique actuel, la catalyse par des complexes de

ruthénium n'apparaît pas comme une solution pertinente à long terme. Des complexes de fer analogues ont donc également été développés.

Une seconde famille de ligands, différant par la position de la fonction iminophosphorane, a été également synthétisée. Sa coordination à un métal de transition du groupe 11 tel que le cuivre(I) a été étudiée. Les propriétés catalytiques et la réactivité des différents complexes formés ont ensuite été décrites au travers, par exemple, de la réaction d'Huisgen.

Enfin, une nouvelle famille de ligands pinceurs triazotés à motif amidoquinoline a ensuite été développée. Sa synthèse est décrite dans ce manuscrit, ainsi que les complexes préparés avec différents métaux du groupe 8 tels que le palladium et le nickel. La réactivité du ligand possédant des substituants phényles avec le nickel(0) a conduit à réarrangement original du ligand.

Title : Iminophosphorane pincer ligands for cooperative metal-ligand systems

Keywords : Cooperative ligands, Catalysis, Iminophosphorane

Abstract : This research project aims at the synthesis of various types of pincer ligands associating iminophosphorane (P=N) and different nitrogen and phosphorous containing functions. Pincer ligands are tridentate ligands with high degree of synthetic variability allowing a fine tuning of the electronic and steric properties. Cooperativity can also be allowed by introducing specific functions.

First chapter deals with the synthesis and characterizations of various ruthenium-hydride complexes which differ by the nature of the ancillary ligands. The obtained complexes and their properties have been compared to their phosphine(s)/amine analogues known in the literature, in particular for hydrogenating or dehydrogenating processes. Nevertheless, in the global economic and ecologic context, ruthenium catalysis does not appear as a

sustainable candidate. Therefore iron analogs have also been developed.

The modification of the iminophosphorane position led us to synthesize a new family of ligands. Its coordination with a group 11 transition metal such as copper(I) has also been studied. The catalytic properties of those complexes for the Huisgen reaction have also been probed.

Finally a new family of pincer ligands containing three coordinating nitrogen atoms with an amidoquinoline moiety has been developed afterwards. Its synthesis is described in this manuscript as well as the complexes formed with group 8 transition metals such as palladium and nickel. An unusual reactivity has been observed when the ligand which includes phenyl substituents on the iminophosphorane reacted with nickel(0).