



**HAL**  
open science

## Intermediaires réactionnels.: Etude de la decomposition d'espèces diazoïques par une approche multi techniques.

Stephane Labat

### ► To cite this version:

Stephane Labat. Intermediaires réactionnels.: Etude de la decomposition d'espèces diazoïques par une approche multi techniques.. Chimie analytique. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2020. Français. NNT: 2020PAUU3024 . tel-03125214

**HAL Id: tel-03125214**

**<https://theses.hal.science/tel-03125214>**

Submitted on 29 Jan 2021

**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.

# THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale (ED211)

Présentée et soutenue le (15/12/2020)

par **(Stéphane LABAT)**

pour obtenir le grade de docteur  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : (Chimie)

## INTERMEDIAIRES REACTIONNELS. ETUDE DE LA DECOMPOSITION D'ESPECES DIAZOÏQUES PAR UNE APPROCHE MULTI TECHNIQUES.

### MEMBRES DU JURY

#### RAPPORTEURS

- Joëlle MASCETTI
- Alain IGAU

#### EXAMINATEURS

- Stéphanie REYNAUD

#### PRESIDENT DU JURY

- Thierry PIGOT

#### DIRECTEUR

- Jean-Marc SOTIROPOULOS

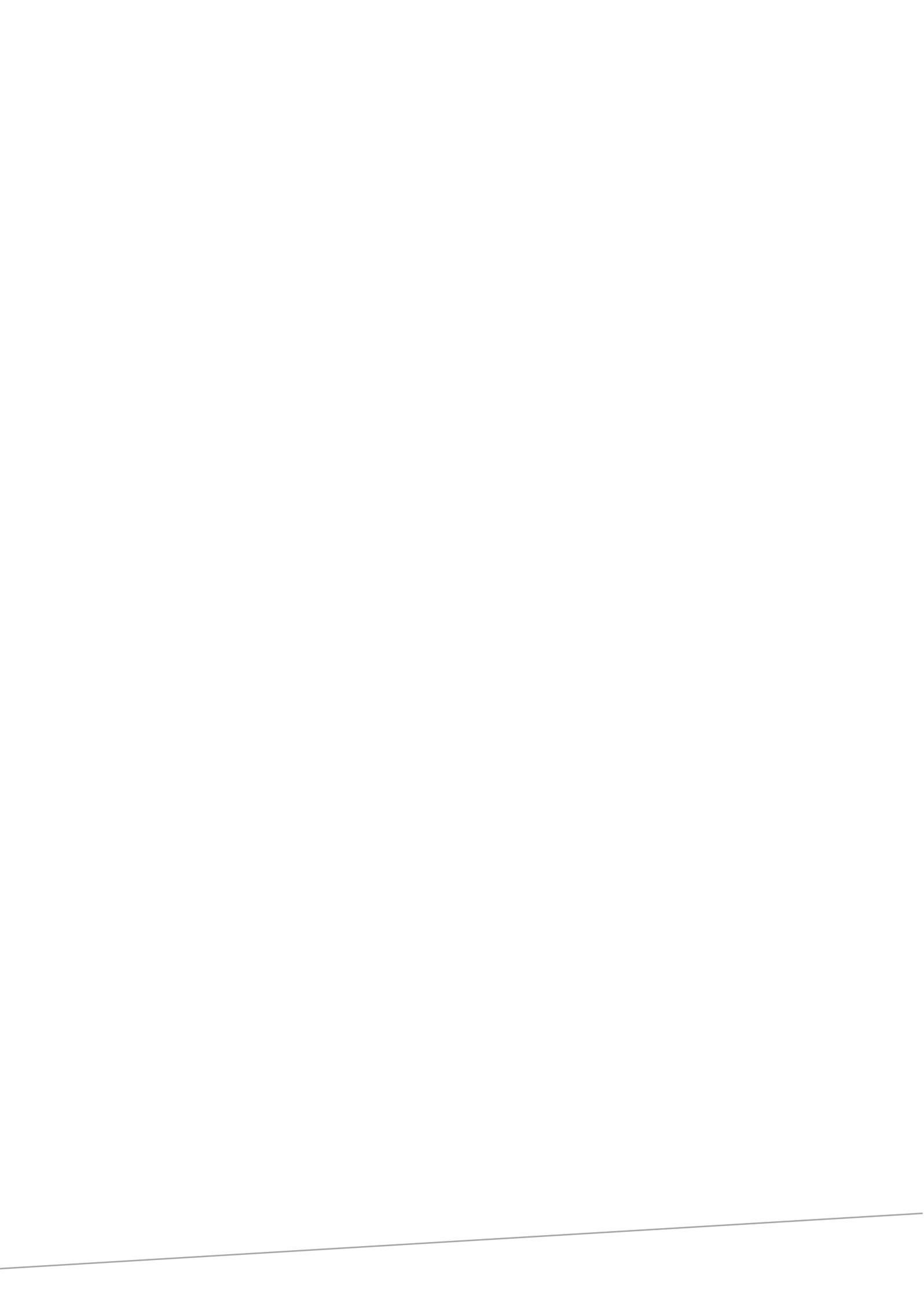
Directeur de Recherche CNRS/ Université de Bordeaux, ISM, 5255

Directeur de Recherche CNRS/ Université de Toulouse, LCC, 8241

Chargée de Recherche CNRS/ Université de Pau et des Pays de l'Adour

Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour

Directeur de Recherche / Université de Pau et des Pays de l'Adour



**A ma famille**

**A Sylvie, Elouan et Nina**

**“L'obstination est le chemin de la réussite.” Charlie Chaplin**

---

# Remerciements

Les recherches présentées dans ce manuscrit se sont effectuées au sein de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, dirigés par le Directeur de Recherches Ryszard LOBINSKI.

Je tiens à remercier chaleureusement Mme Joëlle MASCETTI, Directeur de Recherches à l'Université de Bordeaux et M. Alain IGAU, Directeur de Recherches à l'Université de Toulouse, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Merci à Mme Stéphanie REYNAUD, Directeur de Recherches à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour qui a eu la gentillesse de bien vouloir participer à mon jury de thèse. Je tiens également à remercier M. Thierry PIGOT, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement les nombreuses personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer pendant cette thèse. Un grand merci à Karinne MIQUEU (Directeur de Recherches) qui m'a permis d'acquérir les bases nécessaires pour effectuer les calculs DFT présentés dans ce manuscrit. L'apprentissage de ce nouveau langage fut long mais ta patience, ta bienveillance et ta rigueur scientifique, m'ont permis de comprendre ce qu'était une combinaison linéaire liante de l'orbitale moléculaire n C sigma en interaction avec la sigma virtuelle Si-C, et crois moi c'était pas gagné d'avance.

Un grand merci à Laurent MARLIN et Jean-Paul GRENET qui m'ont apporté une aide précieuse pour la mise en place du cryostat et du montage de thermolyse. Nos différents échanges ont permis d'avoir aujourd'hui et très beau montage qui a un grand avenir pour la caractérisation de nombreuses espèces réactives. Je remercie également Patrick et Abdel pour leurs soutiens techniques en RMN et SPE-UV.

Un immense merci à Jean-Marc, mon directeur de thèse, pour avoir accepté de participer à cette belle aventure. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir permis d'arriver au bout de ce travail. Nos nombreuses discussions animées m'ont permis d'accomplir un travail de recherche de l' $\alpha$  à l' $\Omega$ . Maintenant il va valoir confirmer ce travail au travers de nombreuses futures collaborations qui seront j'en suis sûre, fructueuses.

Un grand merci à Mickael, Dominique, Patricia, Karinne, Sébastien et tous les Doctorants et Post-Doc que j'ai croisé, pour leur sympathie, leurs conseils et les bons moments passés ensemble notamment durant les Wine O'Clock, qui m'ont permis de relâcher et de découvrir de nouveaux cépages tout au long de cette thèse.

Pour conclure je souhaite remercier ma famille, Sylvie, Elouan, Nina et tous mes proches pour leurs soutiens indéfectibles.

# **Sommaire général**

<b>Introduction générale</b>	1
<b>I. Dérivés à coordinences non usuelles des groupes 14 et 15 - Synthèse et caractérisation</b>	4
<b>A. Introduction</b>	4
<b>B. Dérivés du Silicium</b>	4
1. Dérivés du Silicium doublement lié – les silènes	5
a) <i>Précurseurs cycliques</i>	5
b) <i>Précurseurs diazoïques</i>	10
c) <i>Précurseurs de type polysilane</i>	12
d) <i>Précurseurs halogénés</i>	13
e) <i>Passage par le silylène</i>	14
2. Dérivés du silicium triplement lié – les silynes	17
a) <i>Précurseurs cycliques</i>	17
3. Les disilènes	19
a) <i>Précurseurs cycliques</i>	19
4. Les silanephosphimines	20
a) <i>Précurseurs cycliques</i>	20
b) <i>Précurseurs halogénés</i>	21
<b>C. Dérivés du Germanium</b>	22
1. Dérivés du Germanium doublement lié – Les germènes	22
a) <i>Précurseurs cycliques</i>	22
b) <i>Précurseurs diazoïques</i>	23
c) <i>Précurseurs halogénés</i>	24
2. Dérivés du Germanium triplement lié – Les germynes	27
a) <i>Précurseurs diazoïques</i>	27
<b>D. Dérivés du Phosphore</b>	28
1. Dérivés du Phosphore triplement lié – Les phosphaalcyne	28
a) <i>Précurseurs halogénés</i>	28
2. Dérivés du Phosphore doublement lié- Les phosphaalcènes	30
a) <i>Précurseurs halogénés</i>	31
<b>E. Dérivés de l’Arsenic</b>	34
1. Dérivés de l’Arsenic doublement lié – les arsaalcènes	34
2. Dérivés de l’Arsenic triplement lié – Les arsaalcynes	36
<b>F. Dérivés du carbone divalent - les carbènes</b>	38
1. Définition	38
2. Influence des effets inductifs et mésomères des substituants	40

a) <i>Effets inductifs</i>	40
b) <i>Effet mésomère</i>	40
3. Les carbènes singulets	41
4. Les phosphinocarbènes	42
5. Les aminocarbènes	43
6. Les carbènes triplets	45
G. Conclusion	46
Bibliographie	48
<b>II. Techniques Analytiques et méthodes de calcul utilisées</b>	<b>56</b>
A. La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement UV (SPE-UV)	56
1. Principe fondamentale	56
2. Processus de photoionisation	57
3. Détermination des potentiels d'ionisation	57
4. Principe de l'appareil	59
5. Avantage de cette technique	60
B. Couplage cryostat à hélium - lignes d'injections	61
1. Le cryostat basse température	61
2. Les lignes d'injections	62
3. Système de photolyse	63
4. Le four de thermolyse	64
5. Avantages de cette technique	65
C. Méthode de calculs	66
1. Détails des calculs	67
2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	67
3. Méthodes DFT	68
4. Bases utilisées	68
5. Evaluation théorique des potentiels d'ionisation	69
a) <i>Théorème de Koopmans</i>	69
b) <i>Méthode <math>\Delta</math>SCF</i>	70
D. Recherche de la méthode de calcul optimale (Benchmark)	72
1. Etude expérimentale (SPE) et théorique	73
a) <i>Confrontation expérience / théorie pour l'<math>\alpha</math>-diazophosphine</i>	73
b) <i>Confrontation expérience / théorie pour le phosphino-carbène</i>	79
c) <i>Conclusion</i>	85

2.	Etude expérimentale (IR) et théorique	85
	<i>a) Confrontation expérience / théorie pour l'α-diazophosphine</i>	85
	<i>b) Confrontation expérience / théorie pour le phosphinocarbène</i>	88
	<i>c) Effet de base et prise en compte du solvant</i>	91
	<i>d) Validation de la méthode de calcul</i>	92
3.	Conclusion	93
	Bibliographie	95
III.	Etude des phospho et thiophospho-carbènes par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et spectrométrie infrarouge	98
A.	Etude théorique	98
1.	Influence des substituants sur les différentes barrières d'activation des carbènes.	99
	<i>a) Mécanisme de décomposition des précurseurs A et B</i>	99
	<i>b) Mécanisme de décomposition des précurseurs C et D</i>	101
2.	Influence des substituants sur la stabilité des carbènes	103
	<i>a) Comparaison entre les carbènes issus de la décomposition des précurseurs A et B</i>	103
3.	Comparaison des carbènes issus de la décomposition des précurseurs C et D	106
4.	Conclusion	108
B.	Etude expérimentale du (thioxo-phosphoranyl) (triméthylsilyl) diazométhane	110
1.	Etude par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV de la réaction de thermolyse du composé B	111
	a) Mode opératoire et spectres expérimentaux	111
	b) Interprétation des spectres	113
2.	Etude par spectrométrie infrarouge du composé B	117
C.	Etude expérimentale du bis-(diisopropylamino-phosphino) diazométhane	125
1.	Etude par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV de la réaction de thermolyse du composé C	126
	<i>a) Mode opératoire et spectres expérimentaux</i>	126
	<i>b) Interprétation des spectres</i>	128
2.	Etude par spectrométrie infrarouge du composé C	134
D.	Etude expérimentale du (thioxo-phosphoranyl) diazométhane	141
1.	Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV du précurseur D	142
	<i>a) Mode opératoire et spectres expérimentaux</i>	142
	<i>b) Interprétation des spectres</i>	144

2. Etude par spectrométrie infrarouge du composé D	149
3. Conclusion	154
Bibliographie	156
<b>IV. Etude théorique des silacarbènes transitoires - Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et spectrométrie infrarouge</b>	158
A. Etude théorique	158
1. Mécanisme de décomposition des précurseurs E, F et G	158
2. Influence des substituants sur la stabilité des carbènes	160
3. Conclusion	161
B. Etude du triméthylsilyldiazométhane	162
1. Etude théorique sur la stabilité du triméthylsilyldiazométhane	163
2. Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV de la réaction de thermolyse du composé E	165
<i>a) Interprétation des spectres</i>	167
<i>b) Conclusion</i>	171
3. Etude de la décomposition du triméthylsilyldiazométhane par spectrométrie infrarouge	172
4. Conclusion	179
C. Etude de la décomposition du bis(triméthylsilyl)diazométhane.	180
1. Etude par SPE-UV	180
<i>a) Etude théorique du mécanisme de décomposition</i>	182
2. Etude du bis(triméthylsilyl)diazométhane par spectrométrie infrarouge	187
3. Conclusion	191
D. Etude de la décomposition du ((méthyltriméthylsilyl) triméthylsilyl) diazométhane	192
1. Etude par SPE-UV	192
<i>a) Etude théorique du mécanisme de décomposition</i>	194
2. Etude de la décomposition du composé G par spectrométrie infrarouge	198
E. Conclusion	202
Bibliographie	204
<b>V. Conclusion générale</b>	205
<b>ANNEXES</b>	207

## Introduction générale

Au cours du XXe siècle, la chimie a connu un développement exceptionnel. Si dans un premiers temps les différents travaux de recherche ont consisté à caractériser les voies de synthèses permettant d'accéder aux différentes familles de molécules de la chimie organique, rapidement l'utilisation d'hétéroéléments puis de métaux de transition ont permis d'obtenir des molécules de plus en plus complexes.

Cependant, lorsqu'une réaction chimique implique le passage par un processus multi-étapes, le rendement de la réaction est dépendant des intermédiaires réactionnels qui s'avèrent la plupart du temps, être des éléments clefs de la réaction. Ces espèces transitoires qui ont une très courte durée de vie, sont considérées comme thermodynamiquement instables par rapport aux réactifs et aux produits de la réaction. Ainsi, la difficulté de prouver le passage par ce type de molécule a été contournée, dans un premier temps, en utilisant des voies de caractérisations indirectes telles que le piégeage chimique. Par la suite, de nouvelles techniques analytiques plus performantes ont permis d'obtenir des signatures spectrales directes de ces intermédiaires réactionnels, offrant ainsi une meilleure connaissance de leurs propriétés physico-chimiques.

Ainsi, lorsque ces espèces transitoires sont en solution à basse température, l'utilisation de techniques comme la RMN ou la RPE (Résonance paramagnétique électronique) peuvent parfois permettre leurs analyses.

En phase gazeuse, la spectrométrie de masse ou la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV sont les deux techniques de choix pouvant être mise en œuvre. Elles sont d'autant plus intéressantes que la globalité de la réaction – du précurseur jusqu'au produit – peut être réalisée « en ligne ».

Notre laboratoire possède une grande expérience dans l'utilisation de la spectroscopie photoélectronique UV, et depuis de nombreuses années, est à la pointe de l'identification d'espèces transitoires en les caractérisant par leurs potentiels d'ionisation, véritables cartographies électroniques de ces espèces.

Parmi ces espèces, nous nous sommes intéressés, dans une première partie bibliographique, aux coordinences non usuelles des atomes des groupes 14 et 15. Aussi, nous décrirons tout d'abord les différents travaux ayant permis d'identifier ces dérivées, en particulier ceux de la famille du silicium, du germanium, du phosphore et de l'arsenic en explicitant plus particulièrement les techniques qui ont permis leur identification. Puis nous

nous intéresserons plus spécifiquement aux espèces carbéniques transitoires, intérêt directement lié à la suite de nos travaux.

Cette thèse sera ensuite divisée en deux parties.

La première concernera la description des techniques d'identifications analytiques que nous allons utiliser tout au long de ce manuscrit. Nous décrirons, dans un premier temps, le principe de fonctionnement de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV.

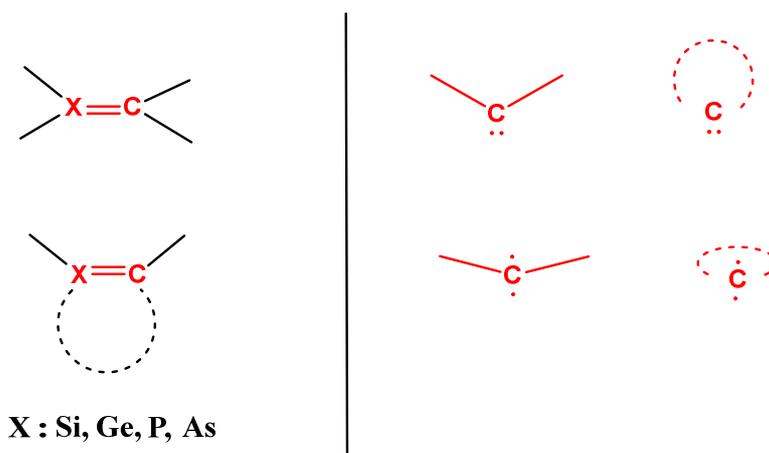
Ensuite, afin d'élargir notre parc analytique et de permettre une confrontation multi techniques de nos résultats, nous avons développé durant cette thèse le couplage de deux lignes de vide à un cryostat basse température à hélium. La première ligne de vide permet de former une matrice avec un mélange argon et produit volatil. La seconde ligne permet de générer un mélange gazeux à partir d'un réactif à l'état solide. Cette technique reconnue pour avoir permis le piégeage chimique de nombreuses espèces transitoires, nous apportera une nouvelle voie d'accès à leurs identifications grâce à l'utilisation de la spectrométrie infrarouge.

L'utilisation de ces deux techniques doit être menée en parallèle d'études de modélisation afin d'avoir une interprétation des spectres photoélectroniques et infrarouges non ambiguë, et d'expliquer les mécanismes réactionnels nous donnant accès à ces molécules. Nous décrirons donc pour terminer cette partie, l'étude théorique qui nous a permis d'avoir une description pertinente de ces espèces, une bonne interprétation des spectres obtenus et une connaissance approfondie de leurs comportements réactionnels vis-à-vis des réactions de thermolyse et/ou photolyse effectuées.

La seconde partie sera centrée sur la caractérisation de carbènes transitoires possédant, autour du carbone carbénique, des hétéroéléments tels que le phosphore avec les phosphinocarbènes, les thio-phosphinocarbènes ou le silicium avec les silacarbènes. La particularité de ces molécules, est que jusqu'à ce jour elles n'avaient jamais pu être caractérisées par voie directe. Nous montrerons que la confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec nos deux techniques analytiques originales se sont avérées performantes pour l'identification de ces espèces.

En outre, le tandem expérience/modélisation particulièrement approprié pour interpréter de façon non-ambiguë nos différents spectres expérimentaux, a également permis de comprendre en profondeur le comportement réactionnel des précurseurs utilisés et l'effet des hétéroéléments entourant le site carbénique sur leurs propriétés électronique et structurale.

## Dérivées à coordinences non usuelles des groupes 14 et 15 Synthèse et caractérisation



Mot Clés : Silène - Silyne - Silylène - Germène - Germyne - Phosphaalcyne-  
Phosphaalcène - Arsaalcène - Arsaalcyne - Carbène - Phosphino-carbène - Amino  
carbène

## I. Dérivés à coordinences non usuelles des groupes 14 et 15 - Synthèse et caractérisation

### A. Introduction

Durant une bonne partie du XX<sup>ème</sup> siècle, les chimistes ont tenté en vain de synthétiser des molécules comportant des liaisons multiples entre un hétéroatome de la deuxième ligne de la classification périodique et un atome de carbone. K. S. Pitzer<sup>1</sup>, démontra à la fin des années 40, qu'il existait un équilibre entre les forces d'attractions et de répulsions d'une liaison chimique, pour les atomes de la première rangée, qui permettait de réaliser des liaisons multiples. En revanche, pour les autres atomes, l'impossibilité de réaliser ces liaisons chimiques était due aux électrons de cœur qui avaient un très fort caractère répulsif.

Si cette théorie fut dans un premier temps acceptée, de nombreux travaux de recherche ont par la suite eu pour but de réfuter cette dernière en tentant de caractériser des espèces dites à ''coordinences non usuelles''.

Pour cela, de nombreux développements technologiques et des voies de synthèses adaptées ont dû être mises au point afin de permettre l'observation directe ou indirecte de ces molécules.

Nous présenterons, dans cette partie bibliographique, les travaux qui ont permis de trouver les voies d'accès à des dérivés de coordinences non usuelles de la famille du silicium, du germanium, du phosphore et de l'arsenic. Seuls les travaux correspondant à la mise en évidence d'espèces transitoires grâce à des techniques chimiques ou analytiques seront présentés.

Ensuite, nous ferons un petit rappel bibliographique sur la famille que nous allons étudier dans la suite de ce manuscrit, à savoir les hétérocarbènes

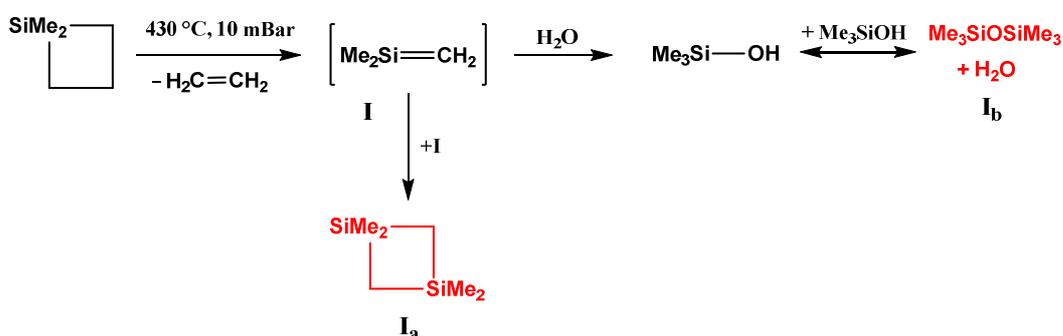
### B. Dérivés du Silicium

La difficulté d'obtenir des liaisons doubles  $>Si=C-$ , fut tout d'abord rapportée par F. S. Kipping<sup>2</sup>, qui tenta de 1910 à 1930, de les obtenir. Malheureusement il conclut qu'une telle liaison était impossible à générer du fait de sa trop grande réactivité. Il fallut attendre une cinquantaine d'années pour que cette famille de molécule soit étudiée avec succès.

## 1. Dérivés du Silicium doublement lié – les silènes

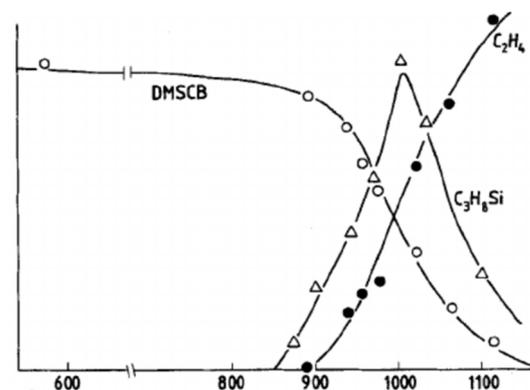
### a) Précurseurs cycliques

La détection de cette famille de molécule fut à nouveau envisagée en 1967 par L. E. Gusel'Nikov<sup>3</sup>, qui s'intéressa à la synthèse et à la caractérisation des silènes. Pour cela, il utilisa comme précurseur le 1,1-diméthylsilacyclobutane (DMSCB), qui après réaction de thermolyse (430°C) sous pression réduite permet de générer le dimère **I<sub>a</sub>**. Le passage par le silène **I** fut par la suite confirmé grâce aux produits d'hydrolyse **I<sub>b</sub>** qui purent être identifiés par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gaz.



**Figure I-1** : Voie de synthèse du dimère du 1,1-diméthylsila-éthylène

Par la suite, I. M. T. Davidson<sup>4</sup> réalisa la pyrolyse de ce même précurseur sous pression réduite. Pour cela, il suivit la formation des adduits en augmentant la température avec un spectromètre de masse placé au plus près du four. Il put ainsi avoir la première caractérisation directe d'un silène **I** (**m/z** : 72) au côté de l'éthylène formé durant cette réaction.



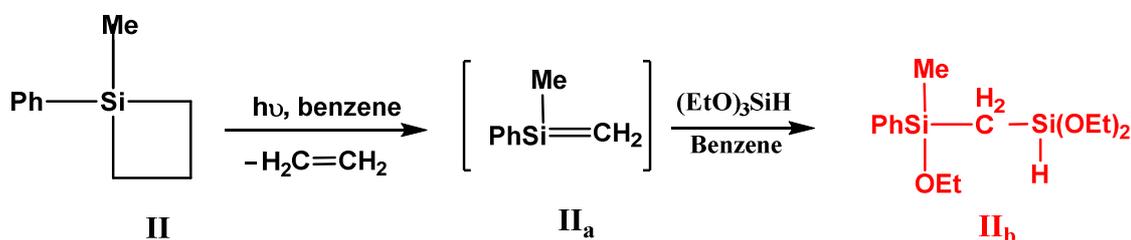
**Figure I-2** : Profil thermique de la formation du silène I

Ces résultats prometteurs conduiront l'équipe de T. Koenig<sup>5</sup> et J. M. Dyke<sup>6</sup> à s'intéresser à l'identification du silène **I** à l'aide de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV. Ils purent ainsi déterminer le premier potentiel d'ionisation caractéristique de l'ionisation de la

# I - Etude bibliographique

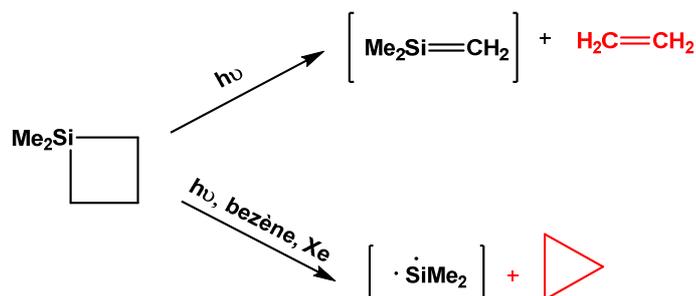
double liaison Si=C ( $\pi_{\text{Si=C}} : 8,3 \text{ eV}$ ). Une analyse effectuée en parallèle par spectrométrie de masse, confirmera également la caractérisation du silène.

Si les silacycloalcanes se sont avérés être de bons précurseurs de silènes par réaction de thermolyse, il en a été de même pour les réactions de photolyse. En effet, L. H. Sommer<sup>7</sup> montra qu'après irradiation du silacycloalcanes **II** à 254 nm, à température ambiante, en présence de triéthoxysilane, le silène **II<sub>a</sub>** était généré. Malheureusement, sa forte réactivité n'a pas permis sa caractérisation directe. En revanche, l'addition d'un agent piégeant permit d'obtenir le produit **II<sub>b</sub>**, qui fut identifié par spectroscopie RMN, masse et IR.



**Figure I-3 :** Voie d'obtention de silène par réaction de photolyse

La difficulté de détecter cette espèce induite après réaction de photolyse fut confirmée par R. D. Koob<sup>8,9,10</sup>. En effet, la décomposition du 1,1-diméthylsilacyclobutane fut suivie par chromatographie en phase gazeuse et seul les adduits thermodynamiquement stables, comme l'éthylène et le cyclopropane, purent être identifiés. Ces résultats le conduirent à envisager deux chemins réactionnels impliquant le passage par des composés silylés: L'obtention du silène avec le cyclopropane ou l'obtention du diméthylsilène avec l'éthylène.



**Figure I-4 :** Proposition des voies de décomposition photochimique du 1,1-diméthylsilacyclobutane

La nécessité d'avoir des méthodes d'irradiation plus puissantes pour accéder à une photolyse éclair, ont conduit S. Bailleux<sup>11</sup> et R. D. Saini<sup>12</sup> à utiliser un laser ArF pulsé (193 nm) ou un

# I - Etude bibliographique

laser TEA CO<sub>2</sub>, sur le silacyclobutane et le 1,3-disilacyclobutane, et ceci afin de prouver le passage par le silaéthène **III**. L'analyse du flux de décomposition photochimique des précurseurs en phase vapeur par spectrométrie microonde, permet de caractériser le silaéthène **III** et connaître ainsi de façon précise la longueur de liaison Si=C (1.704 Å).

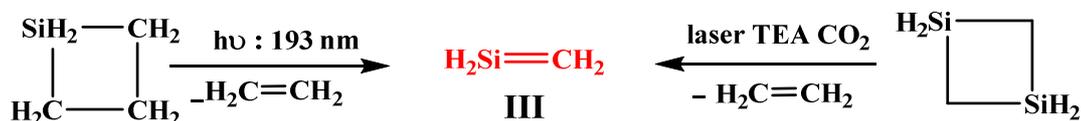


Figure I-5 : Silaéthène obtenu après photolyse laser

Un peu plus tard, J. Leigh<sup>13</sup>, réalisa le suivi cinétique de la photolyse du 1,1-diphénylesilacyclobutane, par spectrométrie UV en présence d'alcool. Il en déduit la longueur d'onde d'absorption maximale,  $\lambda_{\text{max}}$  (325 nm) et le temps de vie du silène **IV** ( $\tau \sim 3 \mu\text{s}$ ). De plus, cette étude montre que le complexe intermédiaire supposé « silène-alcool » se transforme par tautomérisation en sila-éther correspondant. Il constata également que cette réaction pouvait être catalysée par une concentration importante en alcool.

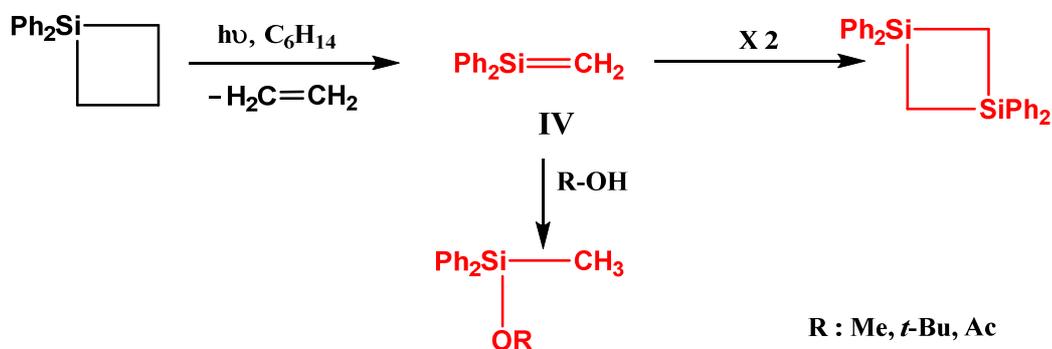
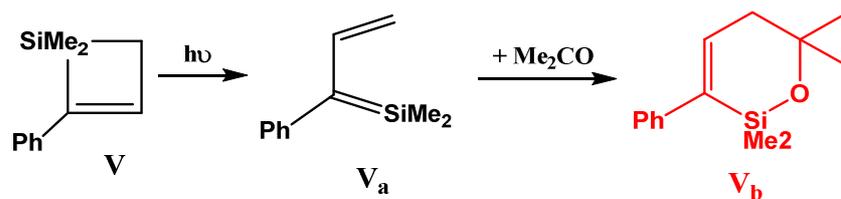


Figure I-6 : Photolyse du 1,1-diphénylesilacyclobutane

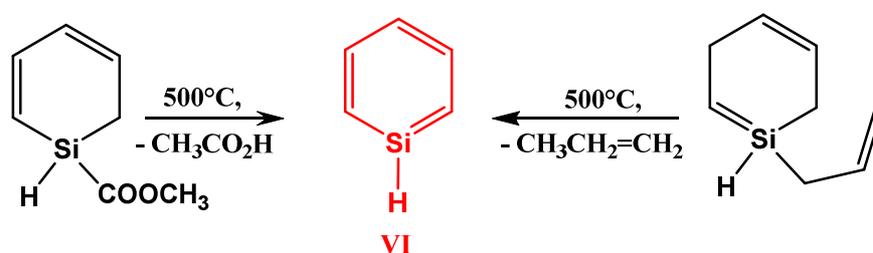
De façon analogue, W. P. Weber irradiia le silacyclobutène **V** en présence d'acétone pendant plusieurs heures. L'obtention du composé **V<sub>a</sub>**, après ouverture du cycle, est suivie d'une réaction de cycloaddition de l'acétone, conduisant majoritairement au composé désiré **V<sub>b</sub>**. En effet, le silène **V<sub>a</sub>** ne put être isolé, et seul son adduit fut caractérisé par RMN.

# I - Etude bibliographique



**Figure I-7 :** Obtention d'un silène après ouverture de cycle

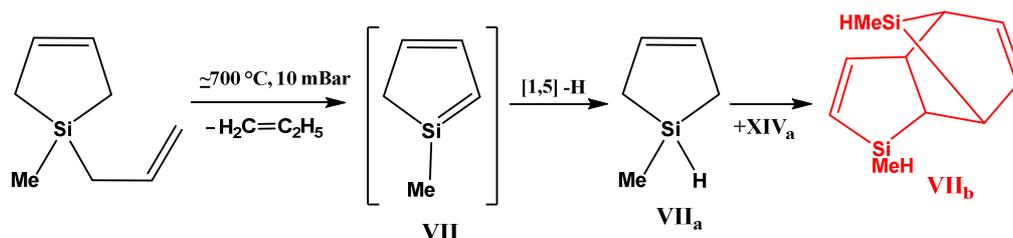
En 1980, G. Maier<sup>14</sup> étudia la décomposition thermique des 1-acétoxy-1-sila-2,4-cyclohexadiène et 1-allyl-1-sila-2,4-cyclohexadiène. Ces deux molécules se sont avérées être de bons précurseurs de silabenzènes, qui furent identifiés après piégeage en matrice d'argon à 10K par spectrométrie IR ( $\nu_{\text{Si-H}} : 2217 \text{ cm}^{-1}$ ) et UV ( $\lambda_{\text{max}} : 212 \text{ nm}$ ). De plus, le silabenzène **VI** put être analysé par spectrométrie de masse ( $m/e : 94$ ).



**Figure I-8 :** Passage par un silabenzène

L'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV de ce composé, a également permis de déterminer les potentiels d'ionisation caractéristiques des liaisons  $\pi$  de l'hétérobenzène, la première ionisation correspondant à l'ionisation de l'orbitale  $\pi_{\text{Si=C}}$  ( $\pi_{\text{Si=C}} : 8,2 \text{ eV} ; \pi_{\text{C=C}} 9.2 \text{ eV}$  et  $11.5 \text{ eV}$ )<sup>15</sup>.

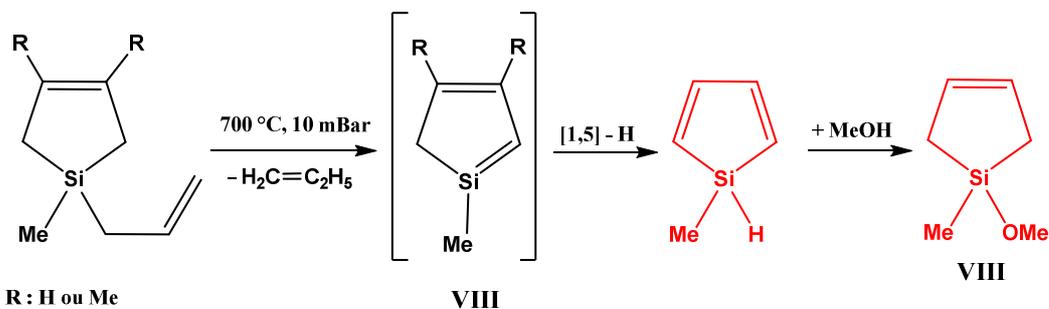
T. J. Barton<sup>16</sup> tenta, quant à lui, d'isoler le 1-méthylsilole **VII**, cycle à 5 chaînons, issu du 4-allyl-4-méthyl-4-silacyclopentène. L'analyse *in situ* de la réaction de thermolyse de ce précurseur par spectrométrie de masse, ne permit pas de le caractériser par voie directe. En revanche le dimère **VII<sub>b</sub>** put être identifié par RMN et par spectrométrie de masse ( $m/z : 192$ ).



**Figure I-9 :** Décomposition thermique du 4-allyl-4-méthyl-4-silacyclopentène

## I - Etude bibliographique

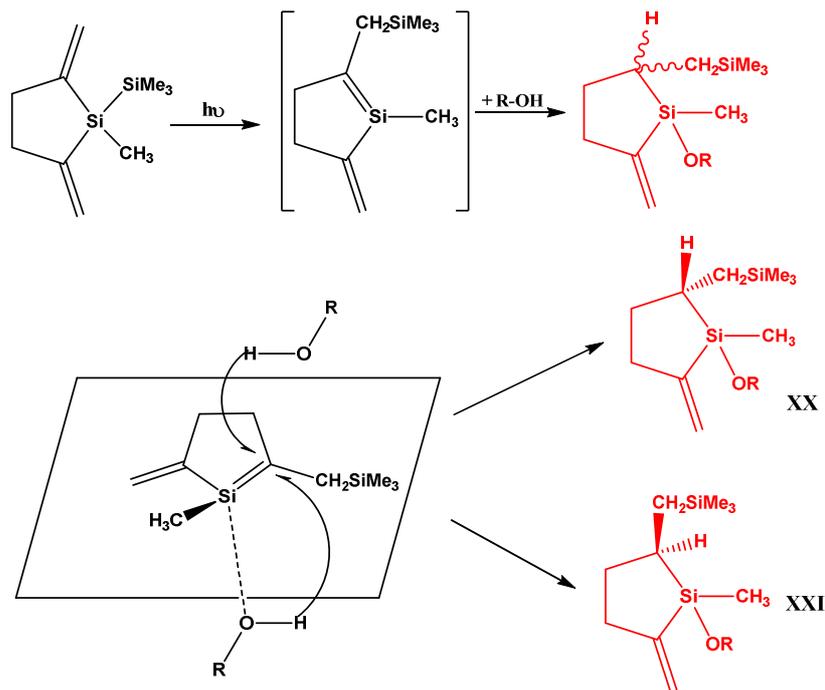
J. P. Beteille<sup>17</sup> tenta lui aussi de caractériser ces siloles en utilisant le même procédé. Cependant, seuls les produits de thermolyses piégés avec du méthanol purent être caractérisés grâce à la spectrométrie de masse. Les siloles s'avèrent à nouveau être trop réactifs pour pouvoir être caractérisés.



**Figure I-10** : Décomposition thermique de silacyclopentènes et piégeage des siloles intermédiaires.

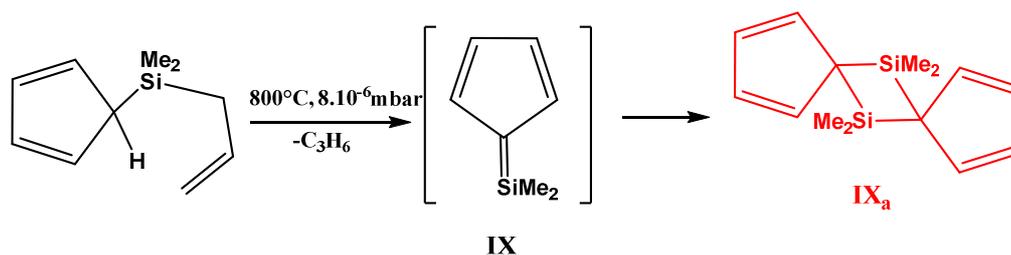
Les silènes sont donc des molécules très réactives pouvant être générées par des réactions de thermolyse ou de photolyse et dont l'existence ne put être démontrée qu'après un piégeage chimique et en particulier par l'utilisation des alcools. Cependant, le mécanisme de cette réaction n'avait jamais pu être formellement établi. Ainsi, H. Sakurai<sup>18</sup> s'intéressa à sa stéréochimie en synthétisant un silène cyclique, ceci afin d'empêcher la rotation des liaisons chimiques.

Pour cela, il irradija un divinyl-silane cyclique en présence d'alcool et obtint les alcoxysilanes (*cis* et *trans*) correspondants. Les résultats de ces différentes additions permirent de déduire que le mécanisme réactionnel correspondait à un transfert intramoléculaire de proton d'un complexe silène-alcool, formé en un premier temps, mis en concurrence avec le transfert intermoléculaire de proton – beaucoup plus rapide - d'une autre molécule d'alcool.



**Figure I-11** : Mécanisme réactionnel de l'addition d'alcool sur un silole

Devant l'impossibilité de caractériser des silènes cycliques, T. J. Barton<sup>19</sup> fit la synthèse d'un analogue silylé - extra cyclique - du fulvène pensant que celui-ci pourrait être isolé. L'analyse de l'adduit obtenu après thermolyse éclair sous vide, fut réalisée par spectrométrie de masse, RMN et sa structure RX fut également étudiée. Malheureusement, ces différentes analyses établirent que le produit correspondait au dimère (IX<sub>a</sub>) argumentant quand même le passage par le silène extra cyclique.



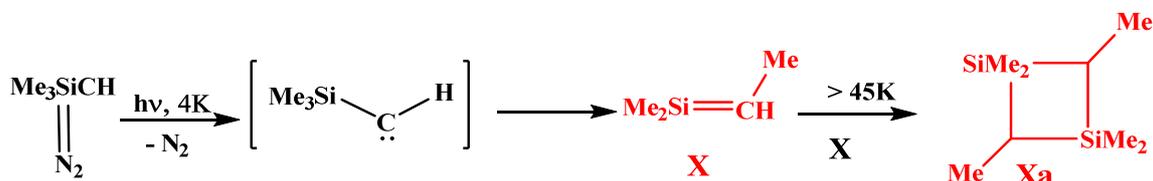
**Figure I-12** : Tentative de synthèse du silafulvène IX

## b) Précurseurs diazoïques

Les composés diazoïques sont potentiellement de bons précurseurs de carbène, suite à la possibilité de perte de diazote. Ces derniers peuvent se réarranger pour donner le silène correspondant. O. L. Chapman<sup>20</sup> et M. R. Chedekel<sup>21</sup> ont utilisé le trimethylsilyldiazométhane,

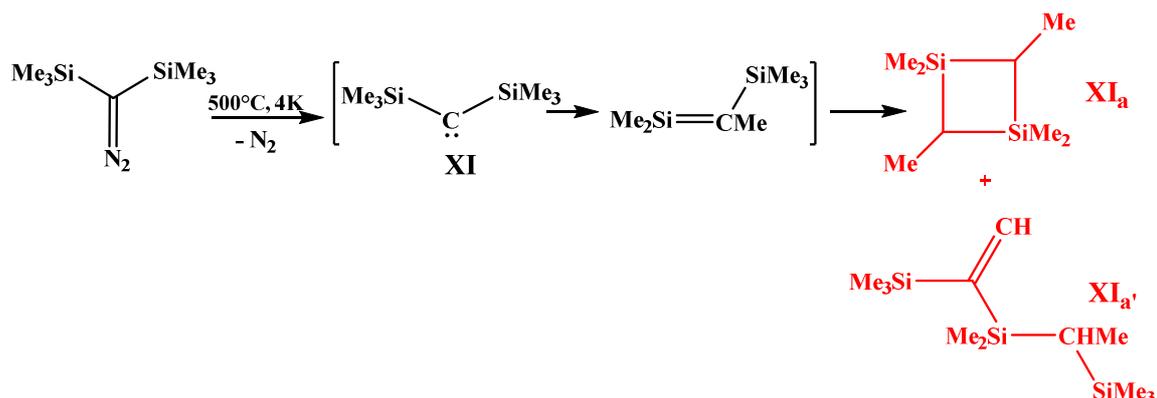
# I - Etude bibliographique

piégé sur une matrice d'argon à 8 K, qui après réaction de photolyse, conduit au silène escompté **X**, identifié par leurs fréquences de vibrations caractéristiques ( $\nu_{\text{H-C}} : 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H-C-Si}} : 641 \text{ cm}^{-1}$ ), grâce à une analyse par spectrométrie infrarouge. Le dimère pu être obtenu après réchauffement de la matrice ( $T^\circ > 45 \text{ K}$ ), puis analysé par spectrométrie de masse.



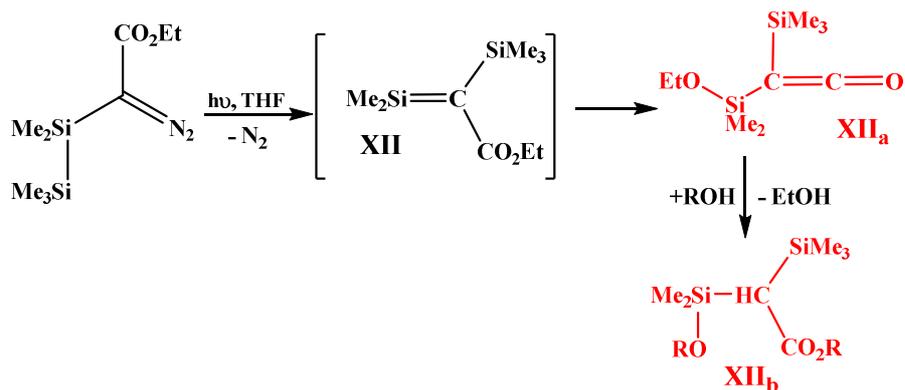
**Figure I-13** : Piégeage en matrice du silène **X** après photolyse d'un précurseur diazoïque

De son côté, T. J. Barton synthétisa le bis(triméthylsilyl)diazométhane) sur lequel il réalisa des réactions de thermolyse et de photolyse. Les produits générés furent piégés à froid ( $-78^\circ\text{C}$ ) puis analysés par RMN et par spectrométrie infrarouge. Si le silène ne put être caractérisé, il caractérisa les dimères (**XI<sub>a</sub>**) et (**XI<sub>a'</sub>**).



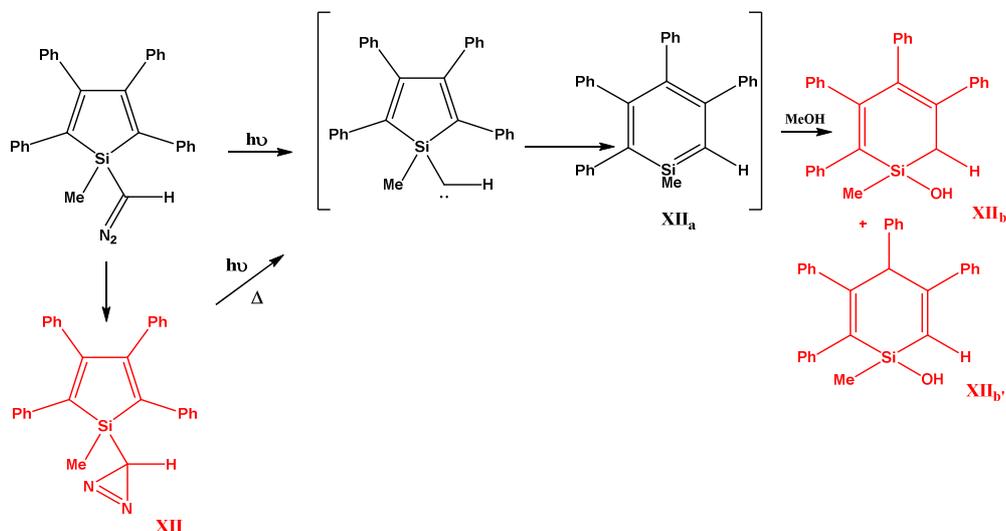
**Figure I-14** : Thermolyse et/ou photolyse du bis (triméthylsilyl)diazométhane) et dimérisation.

La réaction de photolyse du pentaméthyldisilanyldiazoacétate d'éthyle à température ambiante fut étudiée par W. Ando<sup>22</sup>. Si le silène **XII** ne put à nouveau être identifié que de façon indirecte (piégeage avec le MeOH), il constata que le cétène **XII<sub>a</sub>** était obtenu par un réarrangement de Wolff avec un rendement quantitatif. Ce dernier a pu être analysé par spectrométrie de masse ( $m/e : 216$ ), RMN et IR ( $\nu_{\text{C=O}} : 2080 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure I-15 :** Photolyse du pentaméthyl-disilyldiazoacétate d'éthyle et réarrangement en cétène correspondant

Une autre réactivité très originale fut rapportée par W. Ando<sup>23</sup>. En effet la photolyse du 1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilacyclopentadiényl-diazométhane conduit à la diazirine correspondante **XII** et au silabenzène **XII<sub>a</sub>** impliquant le passage par un carbène suivi d'une extension de cycle. Cependant, si le silène **XII<sub>a</sub>** s'est avéré être trop réactif pour être caractérisé, il put être piégé à température ambiante par du méthanol (**XII<sub>b</sub>**, **XII<sub>b</sub>'**).



**Figure I-16 :** Photolyse du 1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilacyclopentadiényl-diazométhane. Piégeage du silabenzène intermédiaire.

### c) Précurseurs de type polysilane

T. Takiguchi observa une réactivité très originale en réalisant la réaction de photolyse sur un aryl-disilane. Il postula que la rupture de la liaison Si-Si pouvait conduire à deux radicaux silyles

# I - Etude bibliographique

(XIII, XII<sub>a</sub>). Ces derniers purent être identifiés par spectroscopie EPR puis caractérisés après piégeage chimique (XIII<sub>b</sub>, XIII<sub>c</sub>).

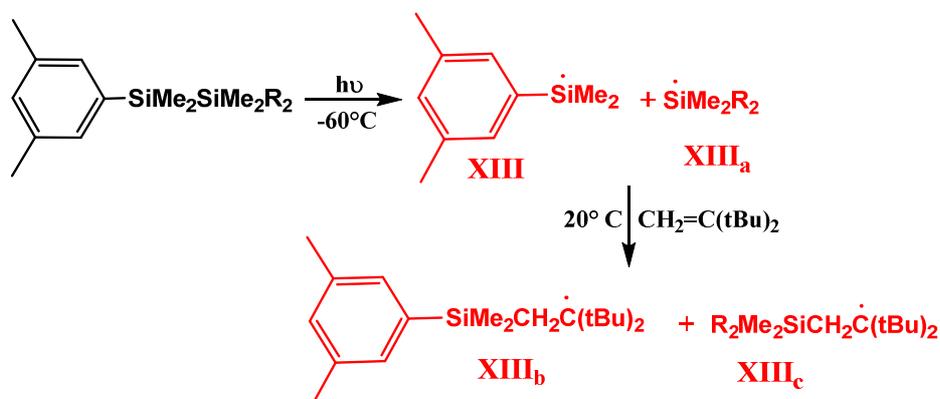


Figure I-17 : Photolyse d'aryldisilanes.

Le caractère éluif des silènes fut également rapporté par H. Shikuz<sup>24</sup>, qui tenta d'observer après une réaction de photolyse sur le pentaméthylidisilanebenzène à 266 nm, le silène correspondant (XIV). Malgré une durée de vie de plusieurs microsecondes il ne put être caractérisé que par voie indirecte (XIV<sub>a</sub>).

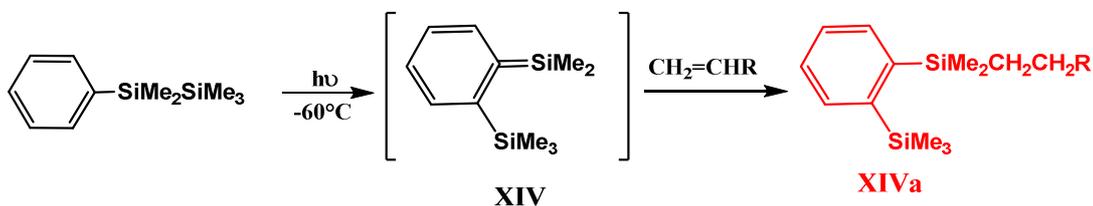
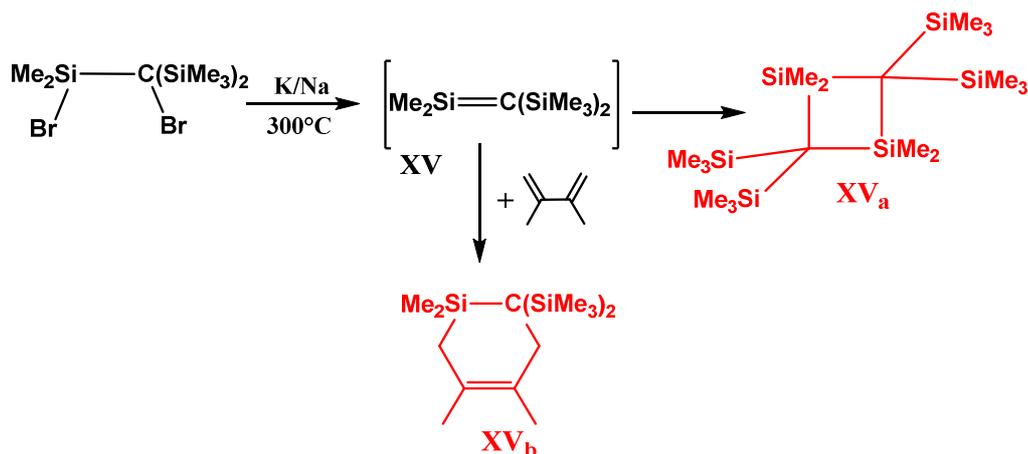


Figure 1-18 : Photolyse du pentaméthylidisilanebenzène

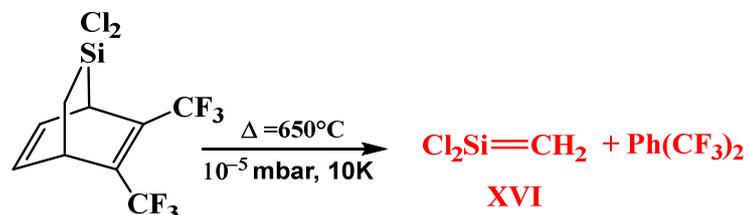
## d) Précurseurs halogénés

Par analogie avec l'utilisation des composés halogénés, bons précurseurs de double liaison -C=C-, Wiberg<sup>25</sup> tenta de générer des silènes en réalisant des réactions de thermolyse sur des composés dihalogénés. Il confirma qu'il y avait eu réaction d'élimination 1,2 sur un composé dibromé, en phase vapeur en présence de sodium et potassium, impliquant le passage par le silène. Cependant, seul le dimère XV<sub>a</sub> put être isolé. A nouveau, le piégeage chimique XV<sub>b</sub> confirma de façon indirecte le passage par le silène.



**Figure I-18** : Déhalogénération sur métaux alcalins et piégeage chimique d'un silène

Fort de ces résultats, G. Maier<sup>26</sup> synthétisa le 2,2-dichloro-5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diène, dans le but d'obtenir le silène **XVI** par réaction de thermolyse sous vide (650°C), suivie d'un piégeage des produits formés à 10 K. Le précurseur, le silène et le o-bis(trifluorométhyl)benzène ayant des signatures spectrales bien distinctes, il put proposer une caractérisation du silaéthène en identifiant par spectrométrie IR les vibrations caractéristiques de cette molécule ( $\nu_{\text{Si}=\text{C}}$  : 1008  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{Si}=\text{C}}$  : 732  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{Si}-\text{Cl}}$  : 593  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure I-19** : Synthèse du silaéthène par thermolyse du 2,2-dichloro-5,6-bis(trifluorométhyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diène

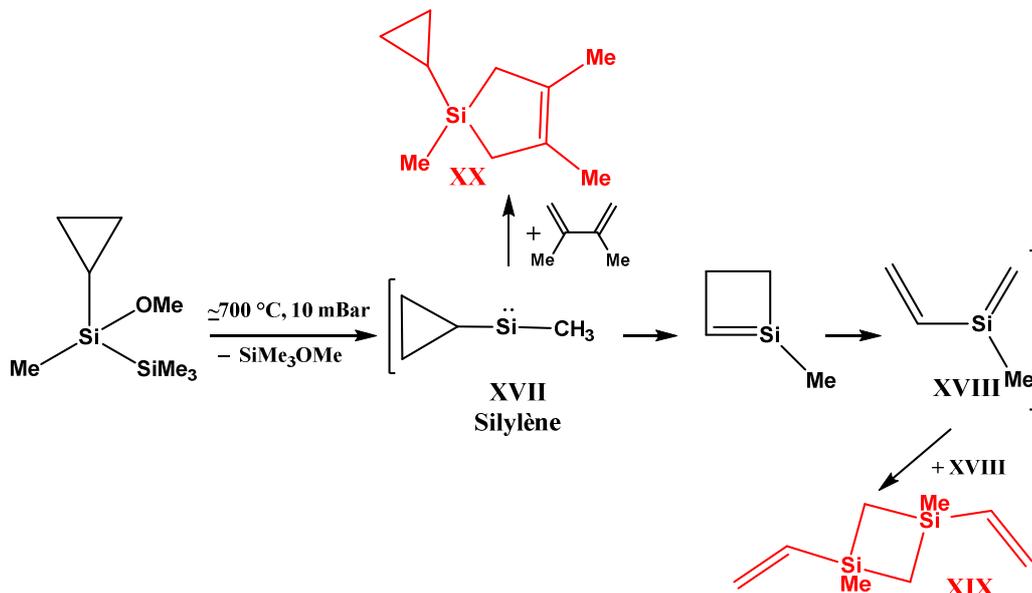
Par la suite, le couplage thermolyse éclair/spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV du même précurseur, permet d'attribuer le 1<sup>er</sup> potentiel d'ionisation du silène **XVI** à 8,95 eV (ionisation des électrons localisés sur l'orbitale  $\pi_{\text{Si}=\text{C}}$ ).

### e) Passage par le silylène

T. J. Barton<sup>27</sup> synthétisa le 1-cyclopropyl-1-méthoxytetraméthylsilane, qui après thermolyse sous pression réduite conduit au triméthylméthoxysilane (**XIX**). Il envisagea le passage par le silylène **XVII** obtenu après une  $\alpha$ -élimination du groupement  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ . Ce silylène se réarrange à son tour pour donner le silène **XVIII**.

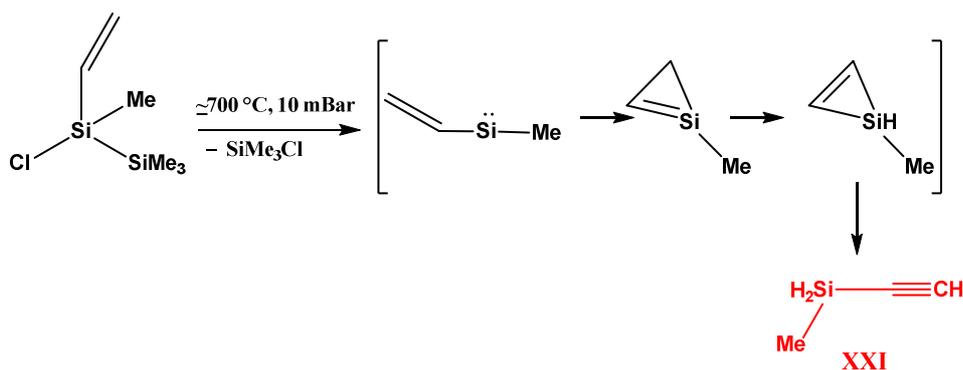
# I - Etude bibliographique

Ce fut le premier exemple de passage par un silylène pour générer un silène. Par la suite, le silène a été piégé par un éthylénique et le produit de piégeage **XX** analysé par RMN.



**Figure I-20** : Thermolyse du 1-cyclopropyl-1-méthoxytetraméthylsilane

T. J. Barton<sup>27</sup> s'inspira également de la chimie des vinyles carbènes, en synthétisant le vinyltetraméthylsilane. La réaction de thermolyse éclair sous vide, implique le passage par le silylène et le silène transitoire, qui après réarrangement conduit à l'éthynylméthylsilane **XXI**, entièrement caractérisé.

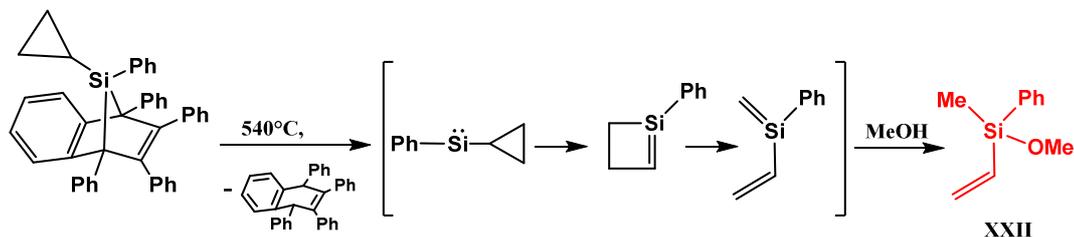


**Figure I-21** : Thermolyse du vinyltetraméthylsilane

Cette réaction d'isomérisation du silène fut également rapportée par W. Ando<sup>28</sup>. Cette fois, le silène fut piégé avec du méthanol conduisant à l'obtention du méthoxy(méthyl)-

# I - Etude bibliographique

phényle(vinyle)silane. L'adduit (**XXII**) a ensuite été caractérisé par RMN et spectrométrie de masse.

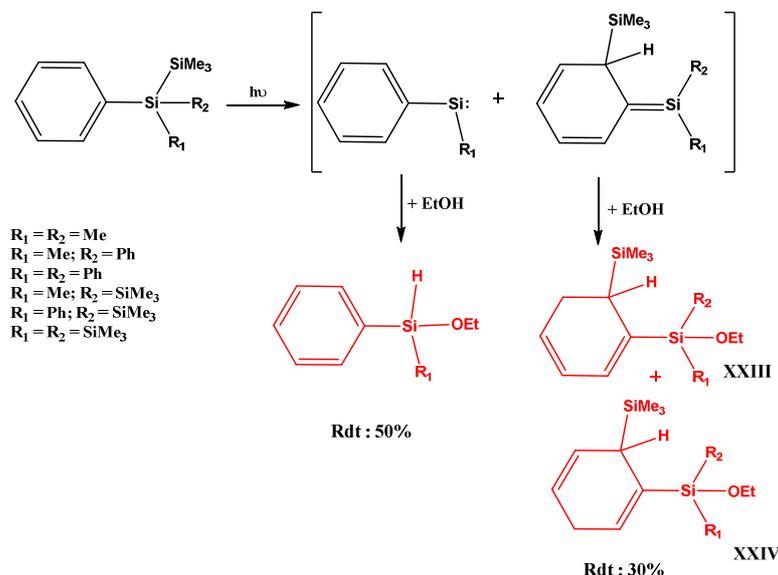


**Figure I-22** : Thermolyse du méthoxy(méthyl)-phényle(vinyle)silane

W. Leigh et M. Kira<sup>29,30</sup> tentèrent de comprendre l'influence que pouvaient avoir des substituants sur la liaison  $\text{-Si=C-}$ , en synthétisant une série de 1-silahexatriène transitoires, obtenus après réaction de photolyse éclair sur des disilanes.

Les réactions furent suivies par spectrométrie UV, et l'ajout d'agent piégeant dans le milieu réactionnel a permis de mettre en évidence la formation à la fois des silènes et des silylènes correspondant. De plus, le temps de vie des différentes molécules ainsi que leurs réactivités purent être estimés.

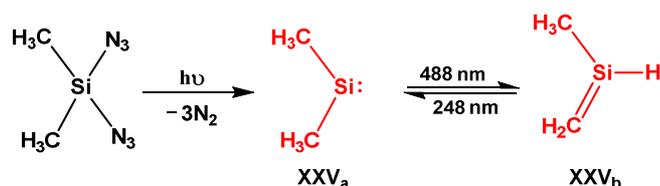
Il en déduit que la présence d'un groupement triméthylsilyle sur l'atome de silicium, avait pour effet de stabiliser le silène, ralentissant ainsi l'addition nucléophile des agents piégeant.



**Figure I-23** : Addition d'alcool sur des aryldisilanes après réaction de photolyse

Dans le but d'étudier des molécules peu substituées, J. Michl<sup>31,32</sup> synthétisa le diméthylidiazidosilane puis effectua une réaction de thermolyse suivie d'un piégeage en matrice

d'azote, de krypton et de xénon. Les analyses par spectrométrie IR ( $\nu_{\text{Si-C}}$  : **690  $\text{cm}^{-1}$  (as)**, **732  $\text{cm}^{-1}$  (sym)**) et UV ( $\lambda_{\text{max}}$  : **450nm**) permirent de caractériser le silylène **XXV<sub>a</sub>**. En outre, l'irradiation du composé à 488 nm provoqua un réarrangement intramoléculaire en silène **XXV<sub>b</sub>**, qui put être également caractérisé par spectrométrie IR ( $\nu_{\text{Si-H}}$  : **2182  $\text{cm}^{-1}$** ,  $\nu_{\text{Si=C}}$  : **989  $\text{cm}^{-1}$** ,  $\nu_{\text{Si-C}}$  : **729  $\text{cm}^{-1}$** ) et par spectrométrie UV ( $\lambda_{\text{max}}$  : **260 nm**). Cette réaction s'avéra réversible lors de l'irradiation de la fenêtre à 248 nm.

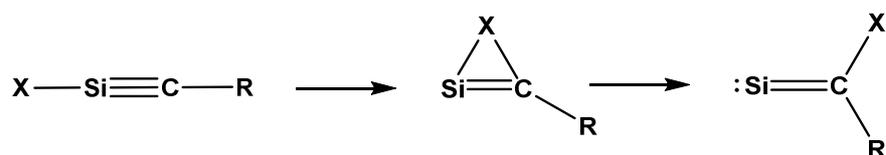


**Figure I-24** : Réactivité du diméthylidiazidosilane après photolyse à basse température

## 2. Dérivés du silicium triplement lié – les silynes

A l'inverse des silènes, les composés comportant une liaison -Si-C- triple ont longtemps été méconnus. La formation de  $\text{HC}\equiv\text{SiCH}_3$ <sup>33</sup> et  $\text{HC}\equiv\text{SiCl}$ , transitoires a été suggérée mais aucune preuve concluante ne put être présentée.

Un des plus grands obstacles à la formation de ces composés, est le fait que le silène est thermodynamiquement plus stable que le silyne, rendant ainsi la synthèse et la caractérisation des silynes très complexes. Notons que le silylidène est quant à lui encore plus stabilisé.

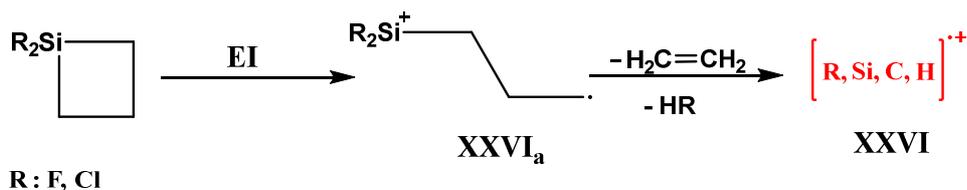


**Figure I-25** : Conversion du silyne en silène puis silylidène.

### a) Précurseurs cycliques

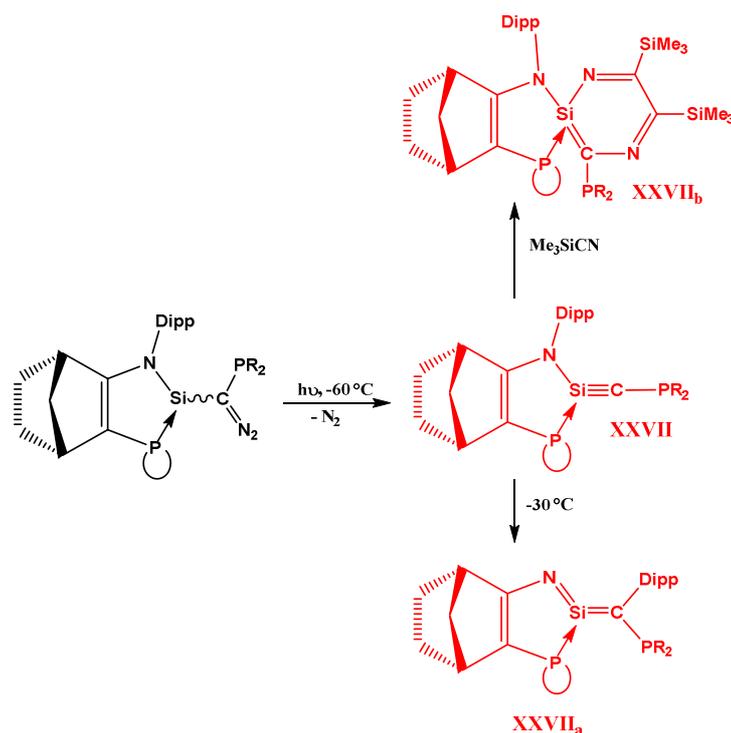
Les travaux de H. Schwartz<sup>34</sup> permirent d'avoir une première mise en évidence de cette espèce. En effet, l'électroionisation (70 eV) du 1,1-dihalosilacyclobutane en phase gaz conduisit à un ion moléculaire intense, attribué à l'ion **XXVI<sub>a</sub>**, qui après élimination du  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{RH}$  permit d'obtenir des quantités abondantes d'ion  $[\text{C,H,Si,R}]$  **XXVI**.

# I - Etude bibliographique



**Figure I-26 :** Identification d'un silyne par spectroscopie de masse

Par la suite, toutes les tentatives visant à synthétiser des silynes avec un bon rendement, en utilisant des substituants encombrants pour les stabiliser ont échoué. Il fallut attendre une dizaine d'années, pour que T. Müller propose une voie d'accès aux silynes impliquant la photolyse d'un composé diazoïque silylé, possédant une interaction dative intramoléculaire avec un atome de phosphore. Ainsi, à  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , le composé **XXVII** fut obtenu avec un bon rendement (68%). Cependant, pour des températures supérieures à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , le groupement diisopropylamino migre de l'atome de phosphore à celui de silicium, ne permettant pas d'avoir d'autres preuves expérimentales de la formation d'une  $-\text{Si}\equiv\text{C}-$ . Seule l'utilisation de cyanure de triméthylsilyle permit de mettre en évidence le silyne par piégeage chimique.



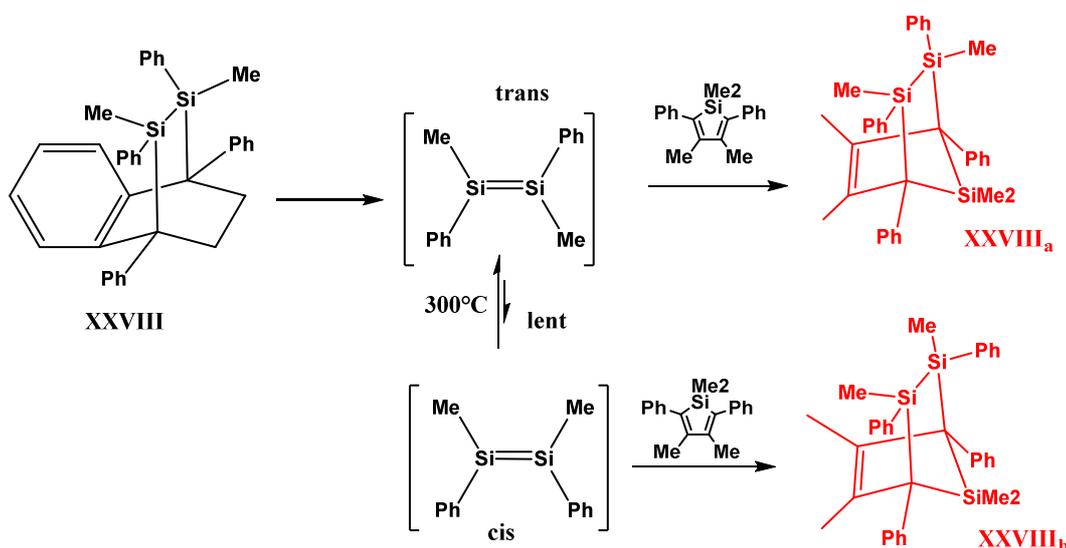
**Figure I-27 :** Photolyse à basse température d'un composé diazoïque

## 3. Les disilènes

L'obtention de molécules contenant une double liaison  $\text{-Si=Si-}$ , fut un des grands défis des années 80. Ces composés, qui avaient une très courte durée de vie, ne purent dans un premier temps n'être caractérisés qu'après piégeage chimique.

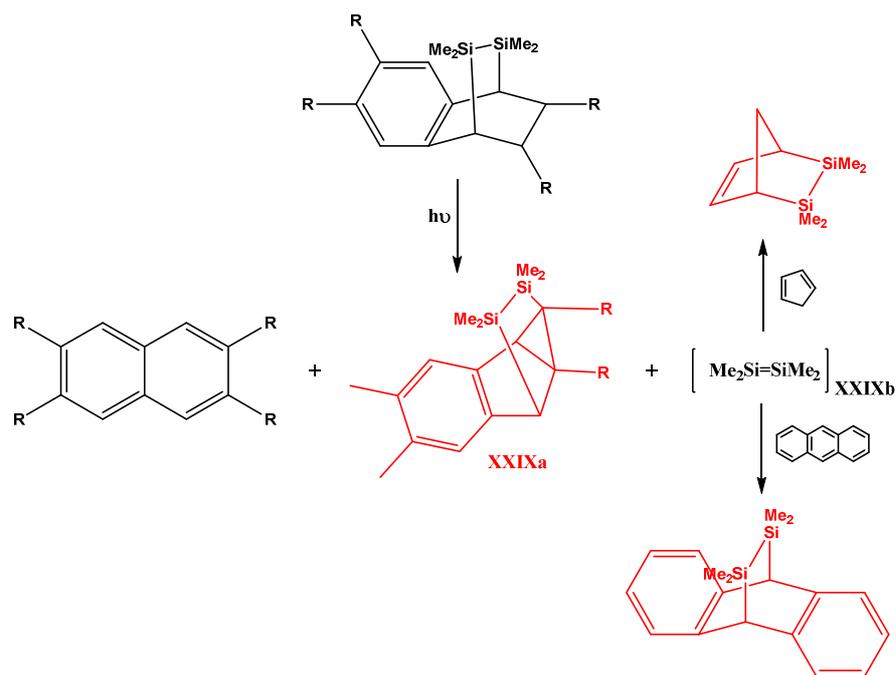
### a) Précurseurs cycliques

La réaction de thermolyse du disilabicyclo[2.2.2]octadiène **XXVIII** en présence de silapentadiène fut rapportée par H. Sakurai<sup>35</sup> en 1979. Si le disilène ne put être caractérisé, son piégeage montra que la liaison  $\text{-Si=Si-}$  était une véritable double liaison comparable aux liaisons  $\text{-C=C-}$ . Il observa une isomérisation lente de la configuration *cis* vers une configuration *trans* à  $300^\circ\text{C}$ .



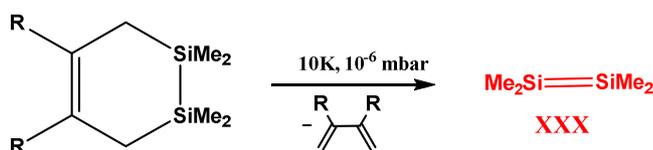
**Figure I-28 :** Disilène piégé après thermolyse de disilabicyclo[2.2.2]octadiène

Par la suite, il réalisa la réaction de photolyse sur cette même famille, du composé **XXVIII** en solution. Les produits obtenus correspondaient au naphthalène et à un composé contenant du silicium qui ne put être défini. Afin de déterminer la nature de cette molécule, il réalisa la même réaction en présence de cyclopentadiène ou d'antracène et put démontrer que la molécule contenant du silicium s'avérait être le disilène **XXIX<sub>b</sub>**.



**Figure I-29** : Disilène piégé après photolyse de disilabicyclo[2.2.2]octadiène

L'équipe de P. Mazerolles<sup>36</sup> travailla sur un précurseur cyclique de disilène sur lequel ils réalisèrent une réaction de pyrolyse sous vide, suivie d'un piégeage en matrice d'argon à 10 K. Malgré sa grande réactivité, ils purent pour la première fois, réaliser l'analyse de spectrométrie Raman et identifier un disilène (**XXX**) grâce à sa vibration caractéristique de la double liaison  $\nu_{\text{Si}=\text{Si}}$  à  $630 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure I-30** : Identification d'un disilène à 10 K

## 4. Les silanephosphimines

### a) Précurseurs cycliques

La première étude sur les silanephosphimines, a été réalisée par l'équipe de J. Satge<sup>37</sup>. Il montra que la décomposition thermique sous pression réduite de sila-phosphétanne, conduisait par un processus de  $\beta$ -élimination à la diméthylsilaphénylphosphimine **XXXII**. Ce dernier, très réactif, réalisait soit une réaction de dimérisation (dimère tête à queue **XXXII<sub>b</sub>**) soit réagissait avec une molécule de phosphétanne **XXXII<sub>a</sub>**.

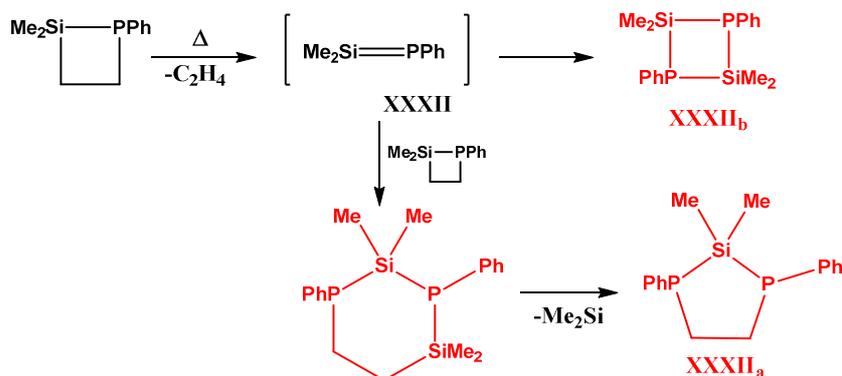


Figure I-31 : Thermolyse de silaphosphétane

## b) Précurseurs halogénés

Un peu plus tard N. Wiberg<sup>38</sup> tenta également d'isoler une silanephosphimine **XXXIII** par réaction de thermolyse sur un dérivé halogéné. Cependant, la température nécessaire à la déhalogénéation était trop élevée, entraînant la décomposition de la silanephosphimine correspondante. En revanche, la caractérisation des molécules adduits obtenues par piégeage chimique, a permis d'étudier la réactivité de cette famille de molécules qui peut s'apparenter aux silaéthènes.

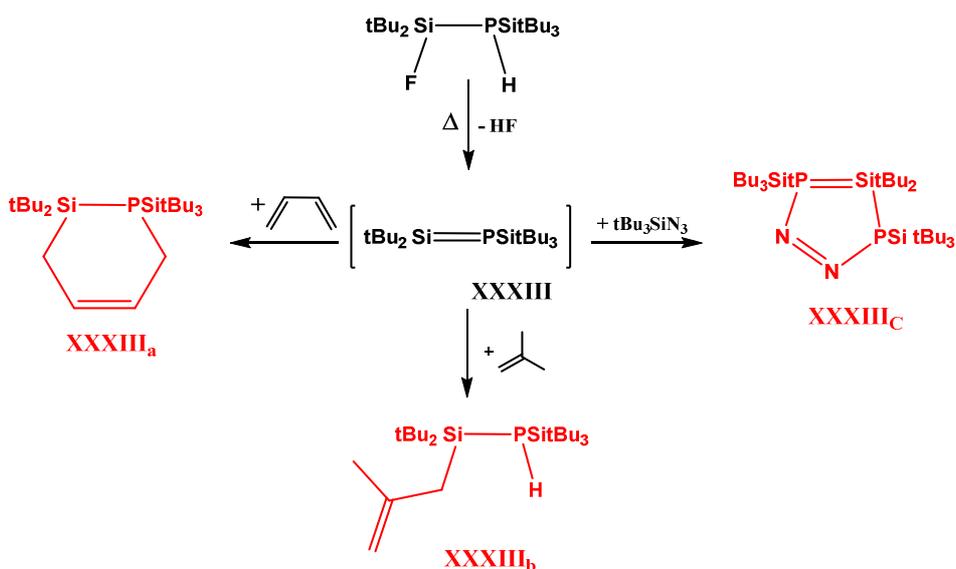


Figure I-32 : Piégeage de silanephosphimine après réaction de déhalogénéation

## C. Dérivés du Germanium

Le silicium et le germanium faisant partie de la même famille, un grand nombre de travaux de recherche pour obtenir des espèces de coordinences non usuelles contenant des doubles  $>C=E<$  ou des triples liaisons  $-C\equiv E-$  ( $E : Si, Ge$ ) ont été réalisés en parallèle. Cependant, les molécules comprenant du germanium se sont avérées beaucoup plus difficiles à caractériser.

### 1. Dérivés du Germanium doublement lié – Les germènes

#### a) Précurseurs cycliques

La première étude prouvant l'existence de germène ( $>Ge=C<$ ), a été réalisée par T. J. Barton<sup>39</sup> en 1973. C'est par une réaction de thermolyse d'un germane cyclique, qu'il piégea le germène **XXXIV** à 77 K. Les analyses de spectrométrie de masse et RMN ne permirent cependant pas de l'identifier. En revanche, il put le piéger chimiquement par l'ajout de diméthylbutadiène.

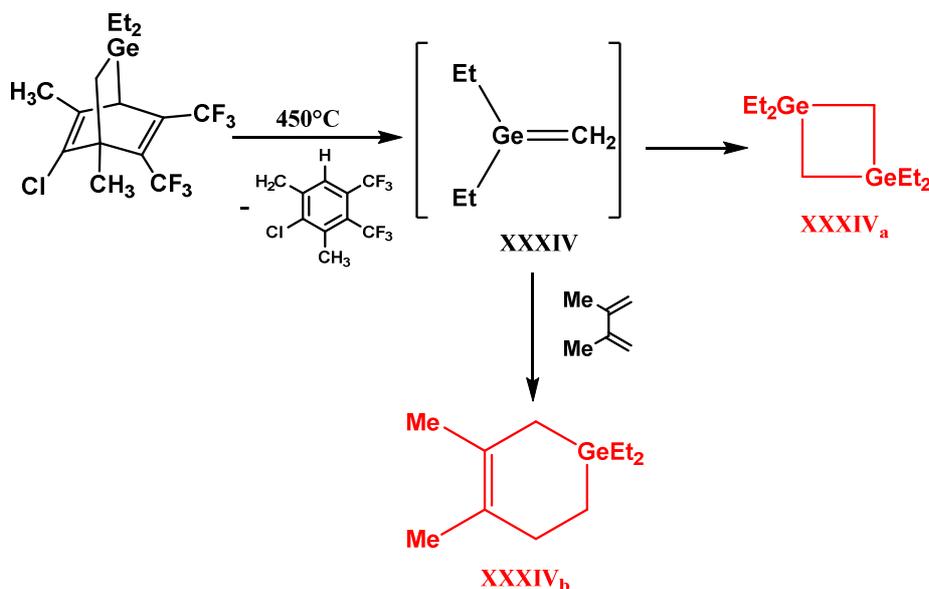
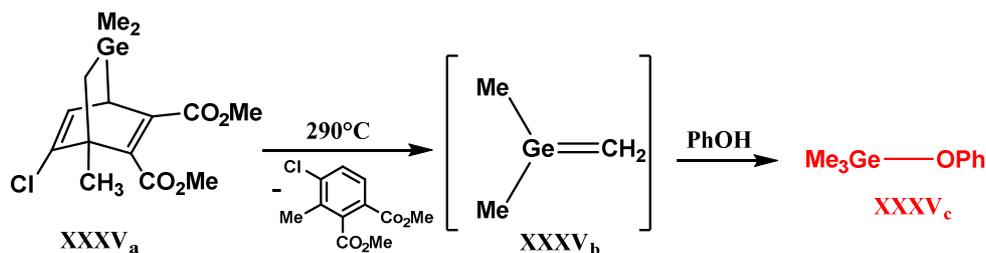


Figure I-33 : Première mise en évidence du passage par le germène

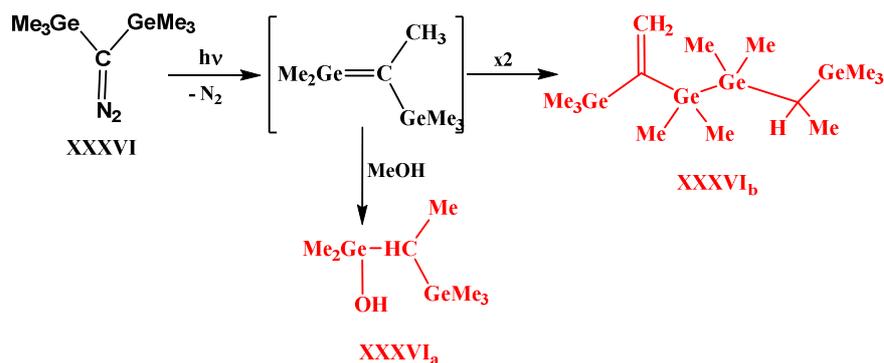
A la même époque, G. Bertrand<sup>40</sup>, obtint une caractérisation indirecte d'un germène, en réalisant une réaction de thermolyse sur le germane cyclique **XXXV<sub>a</sub>**. A nouveau, l'ajout d'un agent piégeant (benzaldéhyde) permit de montrer le passage par le germène **XXXV<sub>b</sub>**.



**Figure I-34** : Caractérisation indirect du germaéthylène

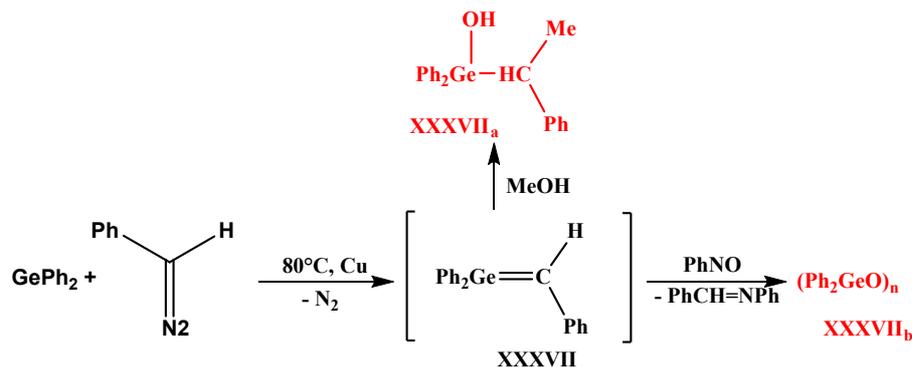
## b) Précurseurs diazoïques

La grande réactivité du composé diazoïque, stable à basse température, a rendu la réaction de photolyse plus complexe que celle effectuée avec l'analogie silylé. En effet, l'irradiation du bis(triméthylgermyl)diazométhane<sup>41</sup> permet uniquement d'isoler le dimère linéaire **XXXVI<sub>b</sub>**, obtenu après une addition tête à queue. De plus, le piégeage du germène **XXXVI<sub>a</sub>** avec du méthanol put être obtenu avec un très bon rendement (95%).



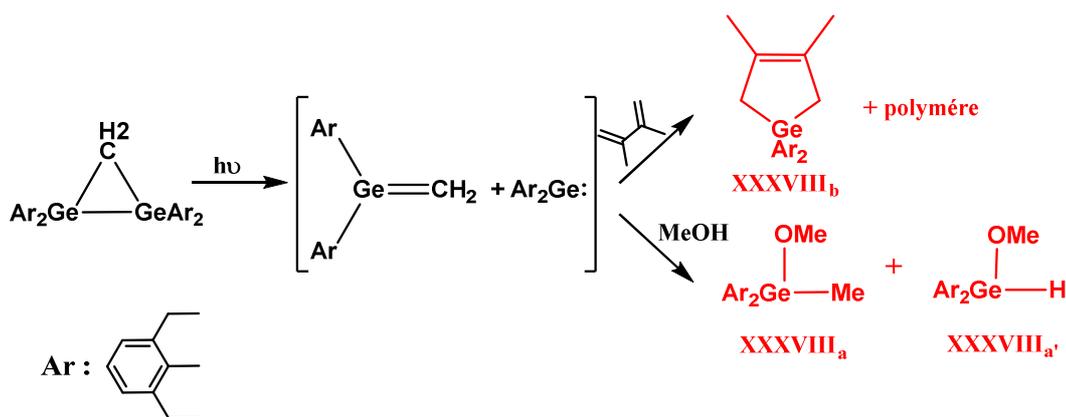
**Figure I-35** : Réaction de photolyse du bis(triméthylgermyl)diazométhane

Un peu plus tard, J. Satge<sup>42</sup> rapporta que l'addition de germylène avec un composé diazoïque catalysée par du cuivre, permettait de valider le passage de façon indirecte par le germène **XXXVII**, grâce à la caractérisation du diazote par chromatographie en phase gazeuse. L'ajout de méthanol ou de benzaldéhyde, permet d'obtenir les adduits, prouvant à nouveau le passage par cette molécule transitoire.



**Figure I-36 :** Réaction d'addition d'un germylène sur un composé diazoïque.

W. Ando<sup>43</sup> réalisa également une synthèse de germène en utilisant un digermirane comme précurseur. Le piégeage chimique fut ici aussi nécessaire et permit de démontrer que la thermolyse avait généré deux fragments (un germylène et un germène) qui purent être piégés par le méthanol et le butadiène (XXXVIII<sub>a</sub>, XXXVIII<sub>a'</sub> et XXXVIII<sub>b</sub>). De façon originale, le butadiène ne réagit pas avec le germène, mais se polymérisa.

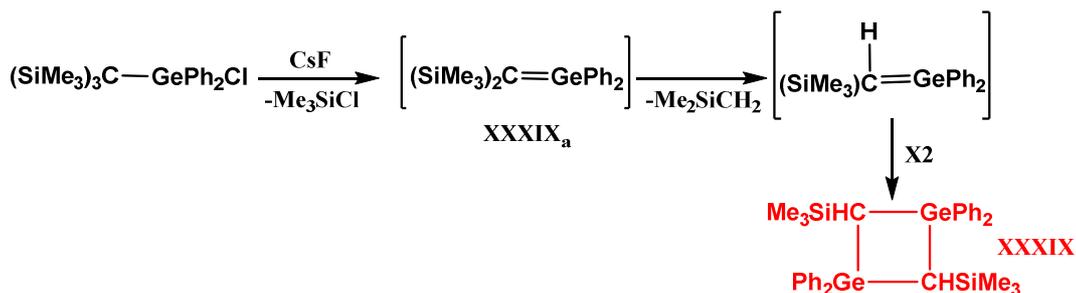


**Figure I-37 :** Réaction de photolyse d'un digermirane

### c) Précurseurs halogénés

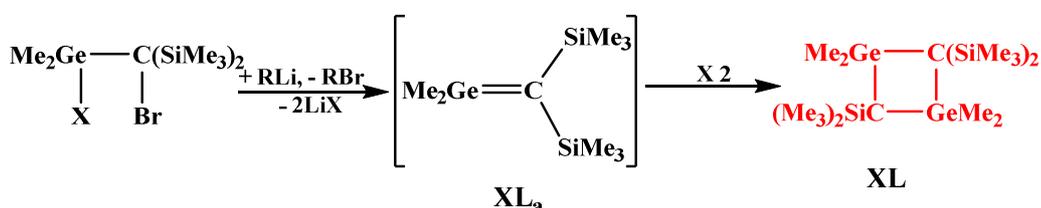
La réaction de déhalogénéation du chlorogermane en présence de fluorure de césium fut étudiée par I. P. Beletskaya, et suggéra le passage par un germène. C'est le dimère **XXXIX** qui fut isolé et caractérisé par spectrométrie des rayons X. Il supposa que ce dimère était obtenu après une réaction d'élimination de  $\text{Me}_2\text{Si=CH}_2$  sur le germène transitoire **XXXIX<sub>a</sub>**, qui ne put réaliser la cyclodimérisation du fait de son fort encombrement.

# I - Etude bibliographique



**Figure I-38** : Réaction d'un chlorogermane avec de fluorure de césium

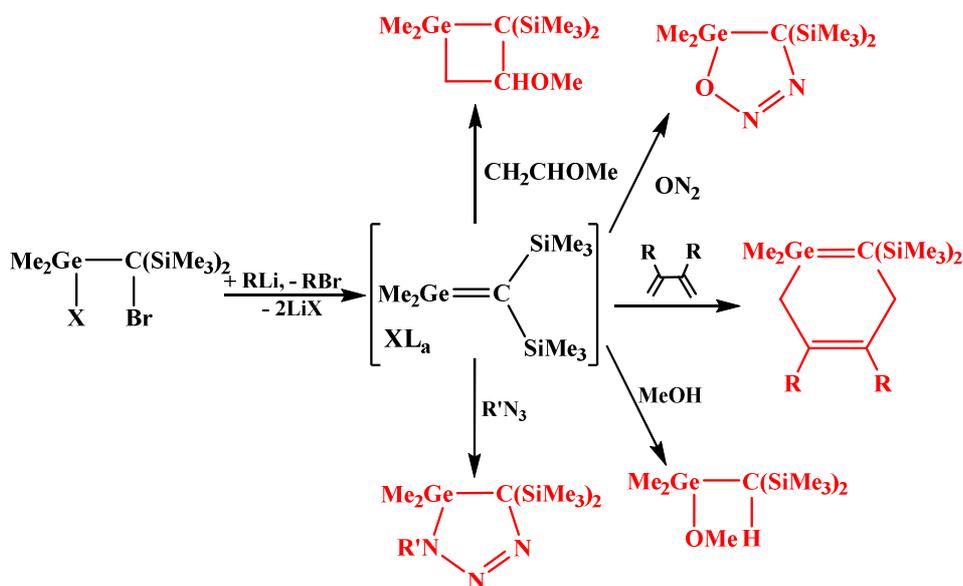
Un peu plus tard, N. Wiberg<sup>44</sup> tenta lui aussi de caractériser un germène, toujours par réaction de déshydrohalogénéation, mais ici en utilisant un dérivé lithié. A nouveau, seul le dimère put être caractérisé. Ici, l'encombrement étant moindre que pour **XXXIXa**, le germène obtenu se dimérise en **XL**.



X : F, Br, OMe, OPh, OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, SPh, Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>

**Figure I-39** : Réaction de déshydrohalogénéation de germanes.

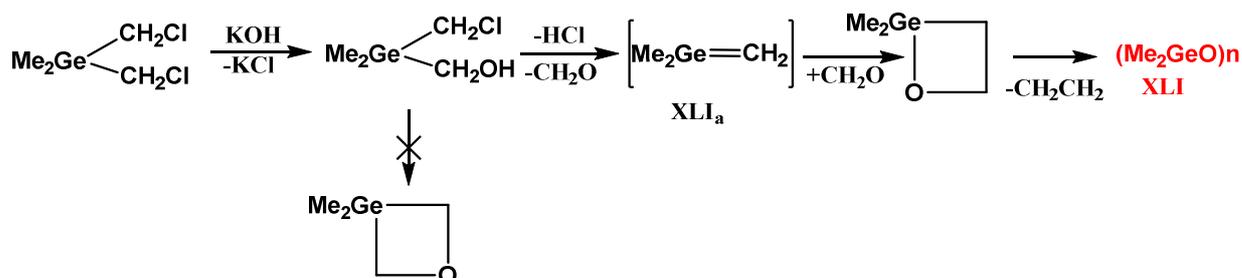
Afin de mieux comprendre la réactivité de ce germène, il réalisa plusieurs piégeages chimiques<sup>44,45</sup> et put observer et caractériser un grand nombre de cycloadduits ou de produits d'insertion, élargissant ainsi la chimiothèque de la famille du germanium.



**Figure I-40** : Etude de la réactivité du germène

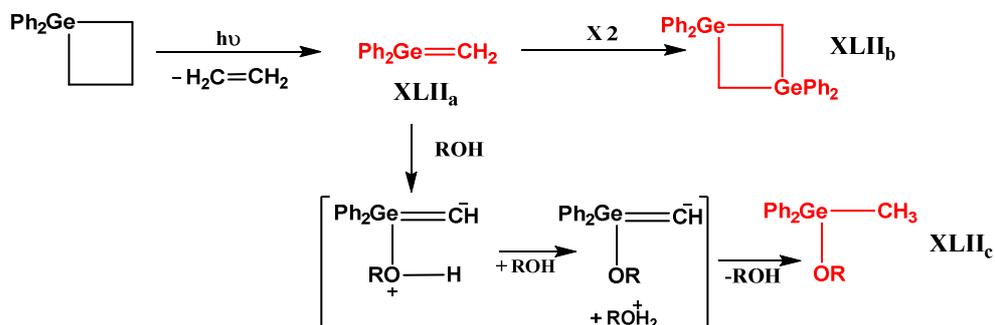
# I - Etude bibliographique

De son côté, J. Satgé<sup>46</sup> en tentant de synthétiser le 1-3-oxagerméthane, obtint finalement un germoxane impliquant le passage par le germaéthène **XLI<sub>a</sub>**. La réaction de cyclisation ne fut pas favorable. En revanche, l'addition du formaldéhyde sur le germaéthène permit d'accéder au diméthylgermanone puis au germoxane **XLI** (rdt : 30%) qui fut caractérisé par spectrométrie RMN.



**Figure I-41** : Synthèse d'un germoxane après passage par le germaéthène

Jusque-là, aucune identification directe d'un germène n'avait été reportée dans la littérature. Il fallut attendre l'année 1998 pour que W. J. Leigh<sup>47</sup> étudie à cette fin la photolyse du 1,1-diphénylgermétane. Ainsi, le suivi cinétique du 1,1-diphénylgermène **XLII<sub>a</sub>** et du dimère **XLII<sub>b</sub>** fut effectué par spectrométrie UV et permit de déterminer le  $\lambda_{\max}$  (**360 nm**) du germène, ainsi que le temps de vie de cette molécule (**150 ns**). L'ajout d'un alcool lors de la photolyse laser, permit de piéger le germène et donner l'adduit **XLII<sub>c</sub>**. Deux étapes sont suggérées ici : le passage par un complexe germène-alcool, suivie par un transfert d'un proton d'un second alcool.



**Figure I-42** : Réactivité du 1,1-diphénylgermétane après photolyse éclair laser

Un peu plus tard, V. N. Khabashesku<sup>48</sup> put avoir une première caractérisation directe du 1,1-diméthylgermène, en effectuant une thermolyse éclair du 1,1-diméthyl-1-germa-3-thiétane, et

# I - Etude bibliographique

en piégeant le produit obtenu sur une matrice d'argon à 12 K. Les analyses de spectrométries de masse et IR, permirent d'identifier sans ambiguïté le germène **XLIII** ( $m/z$  : 114, IR  $\nu_{\text{Ge}=\text{C}}$  847.3  $\text{cm}^{-1}$ ).

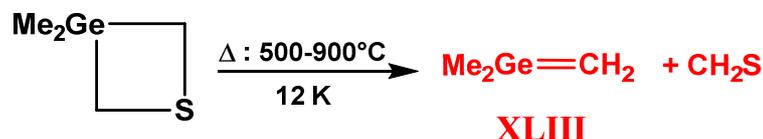


Figure I-43 : Première caractérisation du 1,1-diméthylgermène

## 2. Dérivés du Germanium triplement lié – Les germynes

Comme nous l'avons montré pour le silicium l'obtention de molécule comportant une triple liaison, fut longtemps un challenge impossible à atteindre et il en fut de même pour les analogues germaniés.

### a) Précurseurs diazoïques

Ce n'est qu'au début des années 2000, que C. Couret<sup>49</sup> proposa la seule voie d'accès aux germynes transitoires connus à ce jour. Il photolysa un germylène diazoïque à basse température en présence d'eau, afin de piéger le germyne généré **XLIV<sub>a</sub>**. Il put ainsi obtenir et caractériser le germa-alcool **XLIV<sub>c</sub>**, avec un rendement de 40%. Notons que lorsque la réaction était réalisée sans agent piégeant, **XLIV<sub>a</sub>** polymérisait immédiatement, ne permettant pas sa caractérisation.

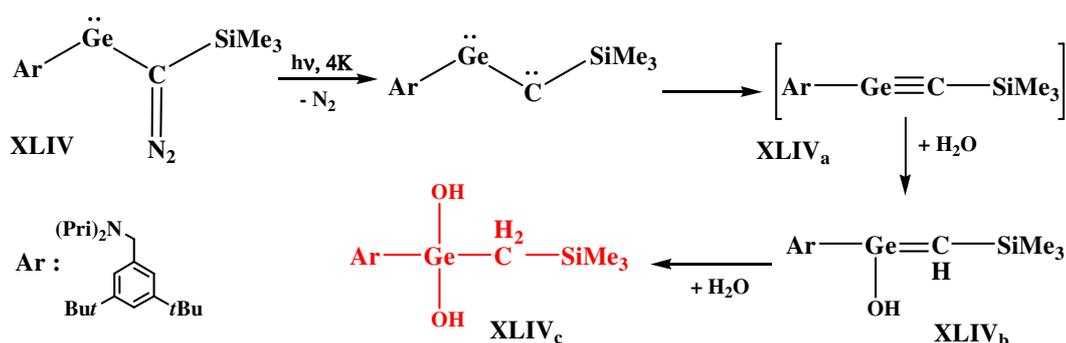


Figure I-44 : Photolyse d'un germylènediazoïque

## D. Dérivés du Phosphore

### 1. Dérivés du Phosphore triplement lié – Les phosphaalcyne

#### a) Précurseurs halogénés

Si le phosphaalcyne **XLV** a été pour la première fois évoqué par H. Albers<sup>50</sup> en 1950, il fallut attendre une dizaine d'année plus tard pour qu'une voie de synthèse soit proposée par T.E Gier<sup>51</sup>. En effet, le passage de la phosphine  $\text{PH}_3$  en phase gaz entre deux électrodes de graphite, sur lesquels était appliqué un faible courant (25V et 100 A), permet de générer la phosphaalcyne, qui après piégeage à basse température, put être caractérisée par analyse élémentaire et par spectroscopie photoélectronique (PI : 10.8 eV).

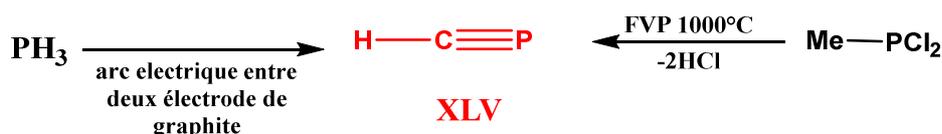


Figure I-45 : Voies de synthèses pour l'obtention du phosphaacétylène

Une autre voie d'accès à cette phosphaalcyne fut rapportée par l'équipe de T. A. Cooper en 1980<sup>52</sup>. Le produit fut obtenu après une thermolyse éclair sous vide de la méthyl-dichlorophosphine à 1000°C. L'hydroxyde de potassium fut ajouté, pour piéger le HCl libéré, afin d'éviter la rétro-réaction.

Ces 2 voies de synthèse, permirent d'obtenir une caractérisation complète de cette molécule. Les résultats analytiques sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	<b>HC≡P</b>
<b>SPE - 1er potentiel d'ionisation</b>	10.79 eV
<b>IR - <math>\nu_{\text{P}\equiv\text{C}}</math></b>	1278 $\text{cm}^{-1}$
<b>IR - <math>\nu_{\text{H}-(\text{C}\equiv\text{P})}</math></b>	3180 $\text{cm}^{-1}$
<b>IR - <math>\delta_{\text{H}-(\text{C}\equiv\text{P})}</math></b>	671 $\text{cm}^{-1}$
<b>RMN - <math>^{13}\text{C}</math></b>	158 ppm
<b>RMN - <math>^1\text{H}</math></b>	2.90 ppm
<b>RMN - <math>^{31}\text{P}</math></b>	-32 ppm

Tableau 1 : Propriétés analytiques de  $\text{HC}\equiv\text{P}$

## I - Etude bibliographique

Les valeurs infrarouges sont en accord avec les fréquences de vibrations du cyanure d'hydrogène ( $\nu_{\text{H-(C}\equiv\text{N)}} : 3120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H-(C}\equiv\text{N)}} : 830 \text{ cm}^{-1}$ ), confirmant le passage par cette espèce transitoire.

La phosphaalcyne a également été utilisée comme intermédiaire pour générer la cyanophosphaéthyne **XLVI**, en effectuant une thermolyse éclair en présence d'azote de cyanogène ( $\text{NCN}_3$ ). Du fait de l'importante réactivité de cette molécule, seul la spectrométrie rotationnelle ( $\mu=4.3-4.5 \text{ D}$ ) put être effectuée.

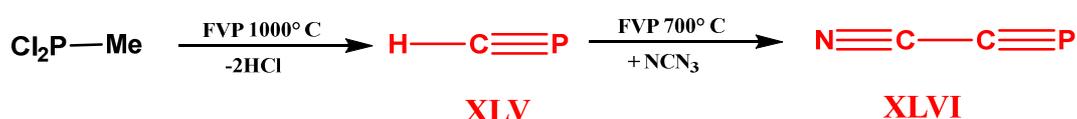


Figure I-46 : Synthèse de la cyanophosphaéthyne

H. W. Kroto<sup>53</sup> développa une voie de synthèse des phosphaalcyne plus douce, en vaporisant le précurseur halogéné à température ambiante, puis en le faisant passer sur un lit léché de KOH afin d'effectuer une réaction de déshydrohalogénéation. Il obtint ainsi, le fluorophospha-acétylène (**XLVII**) avec un très bon rendement, et l'analysa par spectrométrie rotationnelle et spectrométrie photoélectronique (1<sup>er</sup> PI : 10.57 eV ( $\text{OM}_{\text{P=C}}$ ))

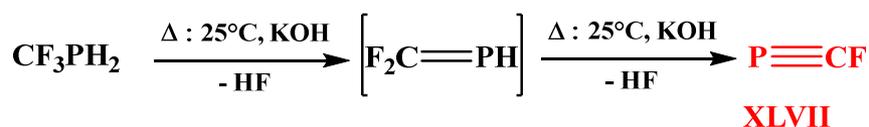


Figure I-47 : Synthèse de la fluorophospha-acétylène

Un peu plus tard, J. M. Denis<sup>54</sup> réussit à caractériser par RMN les composés **XLVIII**, à partir d'une réaction de thermolyse d'une dichlorophosphine, potentiellement précurseur du phosphalcène correspondant, qui après passage en phase vapeur sur de la potasse solide, subit une réaction de déshydrochloration afin de donner le phosphaalcyne attendu. Le composé obtenu fut piégé à  $-120^\circ \text{ C}$ . La demi-vie des phosphaalcyne était de 5 min pour  $\text{R}=\text{H}$  et de 3 minutes à  $-20^\circ \text{ C}$  pour  $\text{R}=\text{Me}$ . Elles purent être caractérisées par spectrométrie RMN. [ $\text{R}=\text{Me}$  ( $\text{P}=\text{C } ^{31}\text{P} : -32 \text{ ppm} ; ^{13}\text{C} : 158.0 \text{ ppm} ; ^1\text{H} : 2.90 \text{ ppm}$ ) ;  $\text{R} = \text{H}$  ( $\text{P}=\text{C } ^{31}\text{P} : 300.4 \text{ ppm} ; ^{13}\text{C} : 163.0 \text{ ppm} ; ^1\text{H} : 7.83 \text{ ppm}$ )]

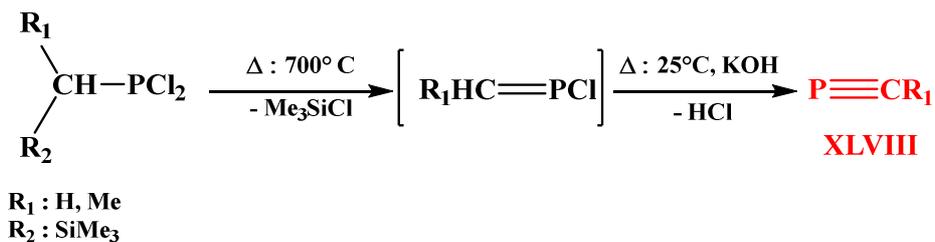


Figure I-48 : Nouvelle voie de synthèse de phosphaalcyne

Une autre molécule très originale fut obtenue par T. A. Cooper<sup>55</sup> en 1982. Cette molécule possédait une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , couplée à une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{P}$ . C'est à partir d'une réaction de thermolyse à  $1100^\circ\text{C}$  d'un mélange de chlorure de 2-propynyle et de trichlorophosphine, que le 1-phospha-1,3-butadiyne **XLIX** fut obtenu. Ce dernier, put être détecté par spectrométrie rotationnelle<sup>56</sup>.

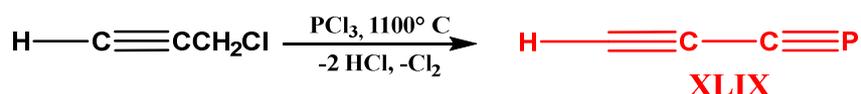


Figure I-49 : Synthèse de la 1-phospha-1,3-butadiyne

De la même manière, T. A. Cooper synthétisa et identifia un analogue phosphoré (**L**) du cyanoéthène en utilisant comme précurseur le  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{PCl}_2$ <sup>57</sup>.

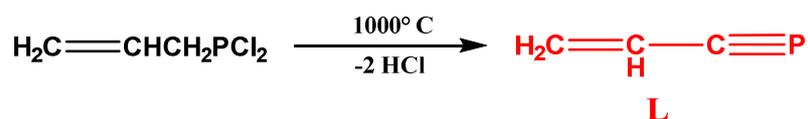


Figure I-50 : Thermolyse d'une dichlorophosphine.

## 2. Dérivés du Phosphore doublement lié- Les phosphaalcènes

L'obtention d'une molécule comportant une double liaison  $\text{P}=\text{C}$  a longtemps été supposée<sup>58,59,60</sup>, et il fallut attendre 1976 pour que G. Becker puisse avoir pour la première fois une caractérisation directe de cette molécule. Pour cela il fit réagir sur une phosphine disilylée, du chlorure de pivaloyl à  $-78^\circ \text{C}$ . L'analyse RMN montra qu'une montée en température conduisait à un réarrangement intramoléculaire, donnant accès au phosphaalcène **LI**.

# I - Etude bibliographique

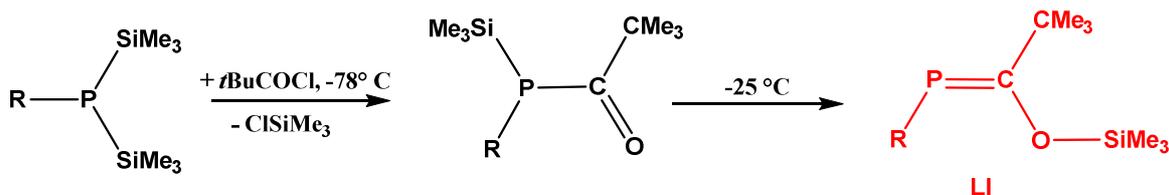


Figure I-51 : obtention du premier phosphalcène

Le composé fut suffisamment stable à -30°C, sous azote, pour permettre son analyse RMN (<sup>31</sup>P : -120 ppm -P=C<)

## a) Précurseurs halogénés

La même année, H.W. Kroto<sup>56</sup> caractérisa des phosphalcènes transitoires (CF<sub>3</sub>=PH, CH<sub>2</sub>=PCL et CH<sub>2</sub>=PH) par spectroscopie micro-ondes, en réalisant des réactions de thermolyse éclair sous vide de trois précurseurs, les phosphines CF<sub>3</sub>-PH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>PCL<sub>2</sub>, et (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH. Ces synthèses n'étaient pas quantitatives, mais permirent de caractériser les différents produits (LII<sub>n</sub>) et de connaître les longueurs de liaisons entre le phosphore et le carbone pour une simple, une double et une triple liaison (P-C : 1.848 Å, P=C 1.670 Å, P≡C : 1.542 Å).

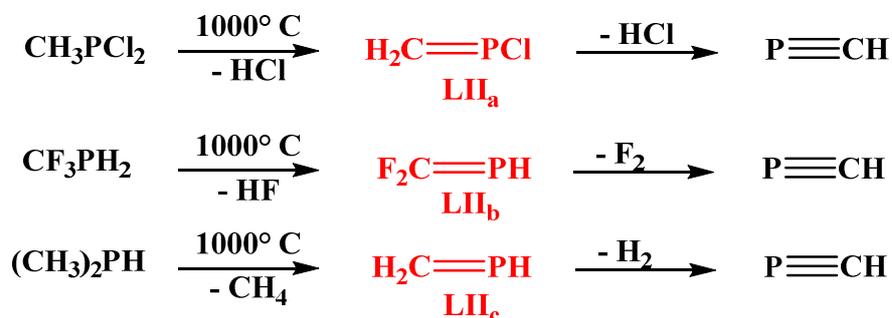


Figure I-52 : phosphalcènes obtenus après thermolyse des phosphines correspondant

Par la suite, J. F. Nixon<sup>61</sup> améliora le rendement de réaction pour l'obtention de phosphalcène, en vaporisant le produit à température ambiante sous vide, après passage sur du KOH. Le produit ainsi obtenu (LIII) fut analysé par RMN à basse température (<sup>13</sup>P : 121.4 ppm ; <sup>19</sup>F : 4.2 et -24.6 ppm)

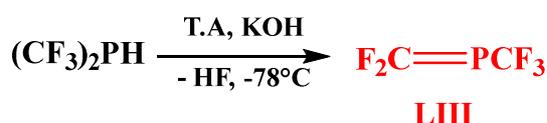
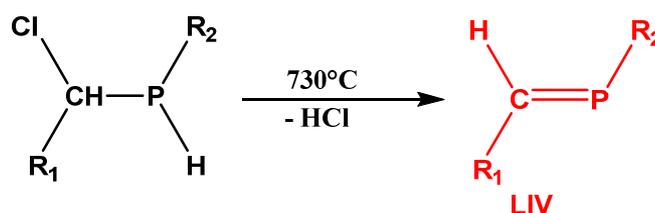


Figure I-53 : Synthèse de phosphalcène après passage sur base.

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV a également été utilisée pour identifier une série de phosphaalcène. H. Bock<sup>62</sup>, S. Lacombe<sup>63,64</sup> et G. Pfister-Guillouzo<sup>65</sup> ont obtenu ces composés, après vaporisation de phosphines  $\alpha$ -halogénées et passage sur une base solide ( $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Les produits générés, ont ensuite été soit analysés directement par SPE-UV et spectrométrie de masse, soit piégés à froid et analysés par RMN.



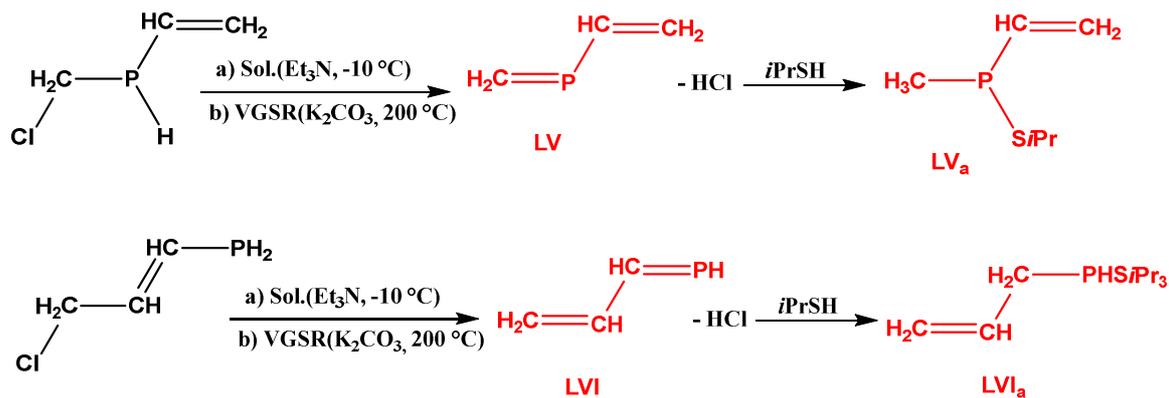
$R_1, R_2: \text{H, CH}_3$

R	$R_1, R_2 : \text{H}$	$R_1: \text{CH}_3, R_2: \text{H}$	$R_1:\text{H}, R_2:\text{CH}_3$
<b>SPE - 1er PI (<math>\pi_{\text{P}=\text{C}}</math>)</b>	10.3 eV	9.75 eV	9.69 eV
<b>RMN - <math>^{13}\text{C}</math></b>	174.9, 17.6 ppm	163 ppm	
<b>RMN - <math>^1\text{H}</math></b>	7.83, 7.97 ppm	7.90, 2.40 ppm	
<b>RMN - <math>^{31}\text{P}</math></b>	300 ppm	265 ppm	301 ppm

Par la suite, l'étude de cette famille de composé a été élargie aux phosphaalcènes insaturés<sup>66</sup>. Pour cela, le 1-phosphabutadiène **LV** et le 2-phosphabutadiène **LVI** ont été formés par élimination du HCl des chlorophosphines insaturées correspondant, soit en solution à basse température par addition d'une base de Lewis (voie a), soit en phase gazeuse dans des conditions de réaction du gaz généré sur base solide sous vide (VGSR), en utilisant  $\text{K}_2\text{CO}_3$  comme base solide (voie b).

Ces phosphaalcènes ont été caractérisés sans ambiguïté, par piégeage chimique et par spectrométries IR et de masse ainsi que par RMN  $^{31}\text{P}$  (pour **LV**). La spectroscopie photoélectronique a également été réalisée, et a permis d'obtenir pour la première fois, les premiers potentiels d'ionisation caractéristiques de ces composés.

# I - Etude bibliographique



	LV	LVI
<b>SPE - 1er PI (<math>\pi_{\text{P}=\text{C}}</math>)</b>	9.28 eV	9.75 eV
<b>IR - <math>\nu_{\text{C}=\text{P}}</math></b>	968 $\text{cm}^{-1}$	978 $\text{cm}^{-1}$
<b>Masse (m/z)</b>	72	72
<b>RMN - <math>^{13}\text{C}</math></b>	174.9, 17.6 ppm	163 ppm
<b>RMN - <math>^1\text{H}</math></b>	5.6-5.8-7.1-7.8 ppm	
<b>RMN - <math>^{31}\text{P}</math></b>	268 ppm	

**Tableau 2** : phosphaalcènes insaturées obtenus après thermolyse des chloro-phosphines correspondantes

## E. Dérivés de l'Arsenic

### 1. Dérivés de l'Arsenic doublement lié – les arsaalcènes

J. Grobe<sup>67</sup> travailla sur une voie d'accès à un composé ayant une double liaison  $-\text{As}=\text{C}<$ , en utilisant une stannane-arsine. La thermolyse à  $340^\circ\text{C}$  sous vide de ce dérivé a permis pour la première fois de caractériser par RMN du fluor à basse température l'arsaalcène **LVII** ( $\text{CF}_3$  : -41.2 ppm ;  $\text{F}'$  : 6.0 ppm ;  $\text{F}''$  : -11.4 ppm). L'augmentation de la température permit également d'obtenir le dimère **LVII<sub>a</sub>** ( $m/z$  : 194  $\text{M}^+$ ).

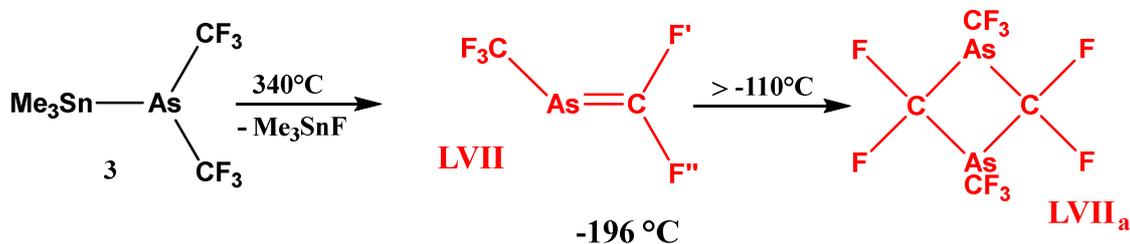


Figure I-54 : Arsaalcène obtenu après thermolyse d'un dérivé stannane-arsine.

En s'inspirant des résultats obtenus avec les halogéno-phosphines, les arsaalcènes **LVIII<sub>n</sub>** ( $\text{R}$  :  $\text{MeEt}$ ,  $\text{Et}_2$ ) furent obtenus avec une grande pureté, en réalisant une réaction de déshydrofluoration en milieu basique. Cependant, le rendement de cette réaction s'est avéré à nouveau faible (23-35%). La présence du groupement amino rendit la molécule moins réactive, permettant sa caractérisation par spectrométries RMN, IR, masse et RX (masse  $m/z$  : 194; RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta_{\text{C-F}}$  : -20.9 ppm  $\delta_{\text{C=F}}$  : -12 ppm, RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta_{\text{As=C}}$  210 ppm). L'étude de la structure RX, suggère une interaction entre la paire libre de l'atome d'azote et la double liaison  $-\text{As}=\text{C}<$ , favorisant une durée de vie plus importante.

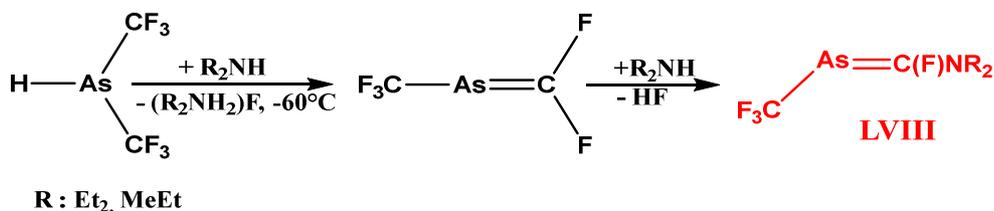
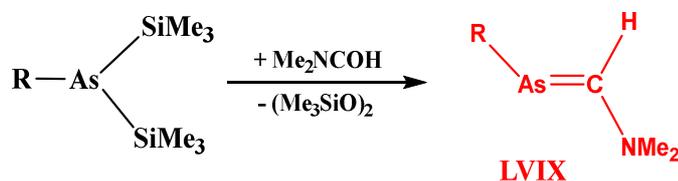


Figure I-55 : Synthèse d'une arsaalcène stabilisé par une amine

Une autre voie d'accès, utilisant le principe de la condensation, fut développée par G. Becker<sup>68</sup>. Pour cela, il fit réagir le phényl-bis(triméthylsilyl)arsane avec un excès de DMF, afin

## I - Etude bibliographique

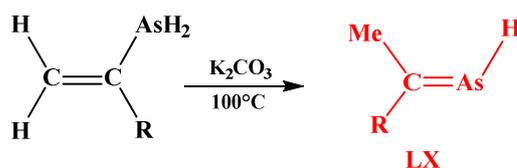
d'obtenir l'arsaalcène **LVIX**. Ce dernier a été caractérisé par spectrométrie de masse et RMN ( $^{13}\text{C}$   $\delta_{\text{As}=\text{C}}$  212 ppm).



**R: Ph, Mes**

**Figure I-56** : Synthèse d'un arsaalcène après passage par une condensation d'une arsine sur un amide

Le remplacement des motifs phényles par des groupements moins encombrants (H, CH<sub>3</sub>), rendait les arsaalcènes beaucoup trop réactifs pour être caractérisés par des techniques dites classiques. Des techniques particulières doivent être utilisées, telles que la spectrométrie de masse ou la spectroscopie photoélectronique UV par exemple. Ainsi, le groupe de G. Pfister-Guillouzo<sup>69</sup> put étudier l'arsaalcène **LX** peu encombré en faisant réagir l'éthylarsine ou la vinylarsine en phase gaz sur une base solide (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), réaction directement connectée sur un appareillage de spectroscopie photoélectronique UV. L'arsaalcène correspondant fut ainsi caractérisé par son premier PI ( $\pi_{\text{C}=\text{As}} = 8.7$  eV).



**R: H, Me**

**Figure I-57** : Arsaalcènes obtenus en phase gaz après réaction sur base

Un peu plus tard, ils réussirent à accéder au composé les moins substitués de la famille des arsaalcènes<sup>70,71</sup>, en réalisant une double réaction en ligne : Réaction de réduction d'une dichloroarsine en arsine, suivie par une réaction de déshydrochloration sur base en phase gazeuse. Les produits générés **LXI** ont été analysés par spectrométrie de masse (R =H m/z : 91 ; R =Me m/z : 105) et spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV (R= H 1<sup>er</sup> PI :  $\pi_{\text{C}=\text{As}} = 9.8$ eV ; R= Me 1<sup>er</sup> PI :  $\pi_{\text{C}=\text{As}} = 9.3$  eV).

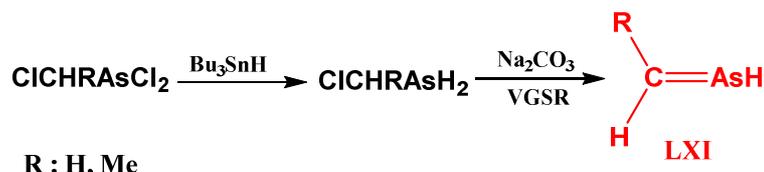


Figure I-58 : Synthèses des arsaalcènes peu substitués

Une approche originale fut également rapportée par J.C Guillemin, afin d'obtenir ces dérivés. Pour cela, il réalisa en ligne, un réarrangement de vinylarsines obtenues par réduction des dérivés chlorés correspondant, puis passage subséquent de la phase vapeur sur une base ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Cette isomérisation permet d'obtenir l'éthylidène-arsine et le propylidène-arsine (**LXII**) et les arsaalcènes (**LXII<sub>A</sub>**) correspondant, caractérisées par SPE-UV ( $\text{R}=\text{H}$   $\pi_{\text{C}=\text{As}}$  : 9.6eV ;  $\text{R}=\text{CH}_3$   $\pi_{\text{C}=\text{As}}$  = 9.5 eV).

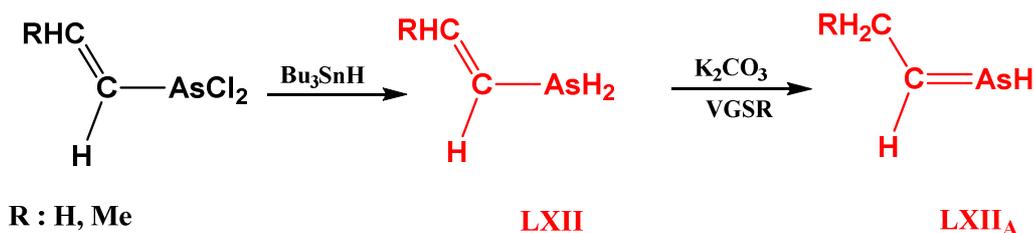


Figure I-59 : Isomérisation d'arsines en arsaalcènes

## 2. Dérivés de l'Arsenic triplement lié – Les arsaalcynes

Les arsaalcynes se sont avérées être des molécules beaucoup plus réactives que les phosphaalcyne. Aussi, très peu de travaux ont permis de les identifier soit de façon directe ou après piégeage chimique<sup>72</sup>.

Au début des années 90, J. F. Nixon<sup>73</sup> s'inspira de la chimie du phosphore pour tenter d'obtenir une triple liaison  $-\text{As}\equiv\text{C}-$ . Le mode opératoire consistait à faire réagir un arsaalcène avec une phosphine lithiée, en présence de chlorure de cobalt. Cependant, l'arsaalcyne obtenu après élimination de l'hexaméthylidisiloxane ne put être isolé. En revanche, le tétramère **LXIII** fut caractérisé par spectroscopie de masse, RMN et RX ( $m/z$  : 576,  $^{13}\text{C}$  :  $\delta_{\text{C}=\text{As}}$  = -46.5 ppm).

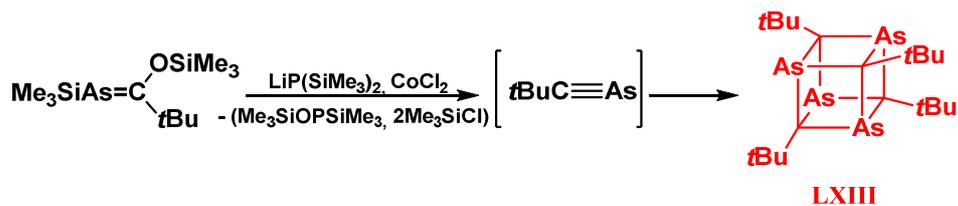


Figure I-60 : Synthèse d'un cubane tBuC-As

Peu de temps après J. C. Guilemin<sup>74,75</sup> réussit la synthèse de la méthylarsaalcyne **LXIV**. Pour cela, il opéra une réaction de réduction de l'éthynyldichloroarsine par un hydrure, suivie par une isomérisation de l'éthynylarsine obtenue sur du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 80°C.

Le produit put être analysé par RMN basse température (<sup>13</sup>C : 24.2 ppm (CH<sub>3</sub>) ; 196.4 C≡As) et sa demi-vie fut estimée à 1h à 0°C en solution. De la spectrométrie rotationnelle put aussi être réalisée sur cet échantillon, et permit d'en déduire les caractéristiques géométriques de la molécule (C≡As : 1.66 Å, C-C : 1.463 Å).

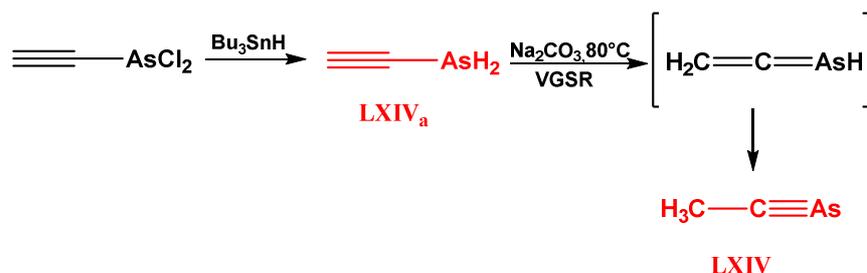


Figure I-61 : Synthèse de la méthylarsaalcyne à partir de l'éthynyldichloroarsine

L'analyse SPE-UV a également été effectuée et a permis de caractériser ce nouveau composé par ses potentiels d'ionisation, avec notamment un premier PI à 9.6eV attribué à l'éjection d'un électron provenant de l'orbitale π<sub>C≡As</sub>.

De la même façon, à partir de la dichlorométhylidichloroarsine J.C Guilemin<sup>76</sup> réussit à synthétiser et caractériser la méthylidynarsine **LXV**. Cet arsaalcyne put ainsi être caractérisé par spectrométrie de masse (m/z : 88) et spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV (1<sup>er</sup> PI : OM<sub>C≡As</sub> 9.8 eV), mais ne fut pas suffisamment stable pour d'autres caractérisations.

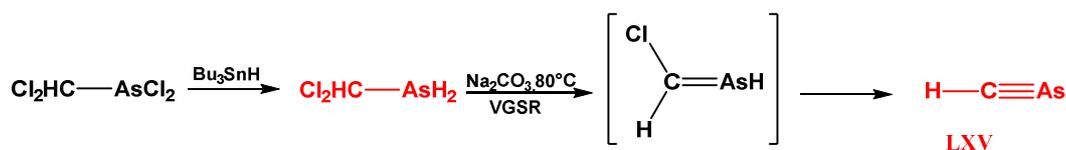


Figure I-62 : Synthèse de la méthylidynarsine

## F. Dérivés du carbone divalent - les carbènes

Dans le domaine de la chimie organique, isoler une molécule possédant un carbone divalent a longtemps été un challenge impossible à atteindre. En effet, ces composés étaient considérés comme intermédiaires réactionnels, non isolables, et ne purent être identifiés que de façon indirecte<sup>77-82</sup>.

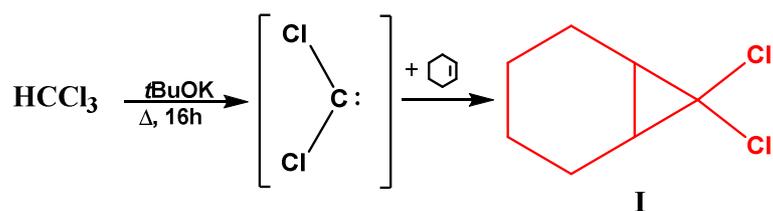


Figure I-63 : Synthèse *in situ* d'un carbène

### 1. Définition

Les premiers travaux théoriques sur les carbènes ont été réalisés sur le méthylène  $:\text{CH}_2$ , puis sur des carbènes substitués, afin de comprendre leurs propriétés structurale et électronique directement corrélées à leurs réactivités particulières. Cette molécule peut avoir deux états de multiplicité différents.

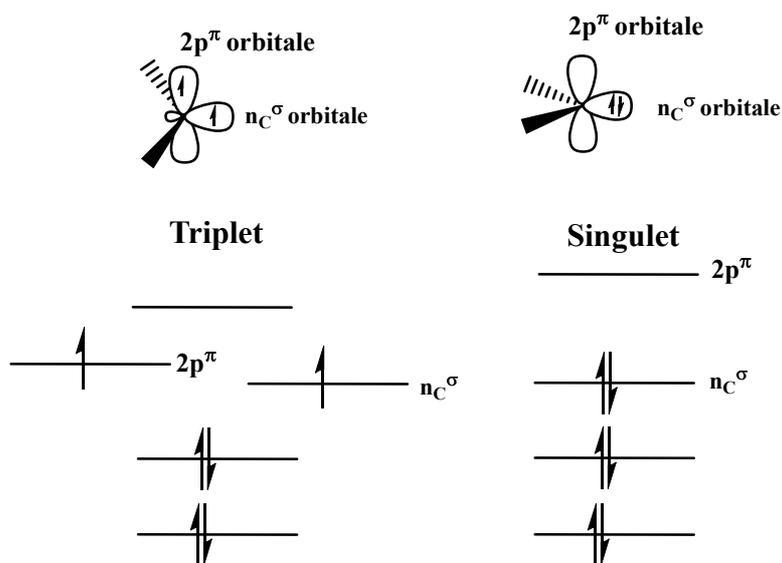


Figure I-64 : Etats triplet et singlet d'un carbène

Un état triplet dans lequel les deux électrons ont des spins parallèles, mais occupent des orbitales différentes, conférant à la molécule un caractère di-radicalaire, et un état singlet, avec

# I - Etude bibliographique

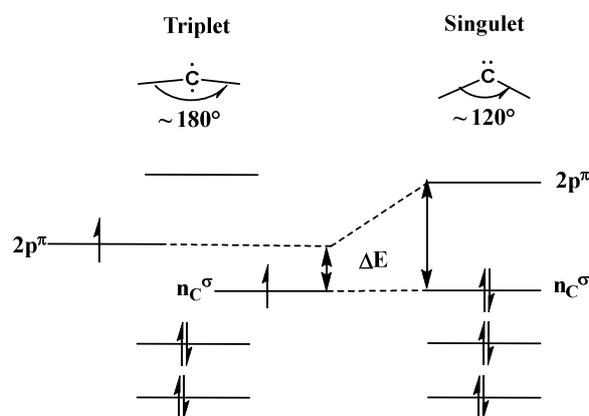
les deux électrons appariés dans une même orbitale de symétrie  $n_C\sigma$ , l'orbitale  $2p\pi$  étant vacante<sup>83,84</sup> conférant à la molécule un caractère ambiphile ( $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur).

R. Gleiter et R. Hoffman<sup>85</sup> montrèrent, en 1968, que la configuration électronique des carbènes était liée à la différence d'énergie ( $\Delta E$ ) entre les orbitales frontières,  $n_C\sigma$  (HO) et  $2p\pi$  (BV) pour les carbènes singulets et  $2p\pi$  (HSOMO) et  $n_C\sigma$  (HSOMO - 1), pour les carbènes triplets. En effet, ils démontrèrent que pour un  $\Delta E$  inférieur à 1,5 eV, le carbène avait un caractère triplet et pour un  $\Delta E$  supérieur à 1,5 eV, il avait une configuration électronique singulet.

**Tableau 3 : Configuration électronique de carbènes substitués**

Singulet	Triplet
C(CN) <sub>2</sub> ; HCCOH; HCCN; HCCONH <sub>2</sub> ;	HCNH <sub>2</sub> ; HCNHCH <sub>3</sub> ; FCl; CCl <sub>2</sub> ; CF <sub>2</sub> ;
HCB <sub>2</sub> H; CLi <sub>2</sub> , HCLi; CH <sub>2</sub> ; HCCF <sub>3</sub> ;	FCOH; C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; C(OH) <sub>2</sub>
HCCH <sub>3</sub> ; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; FCCN;	
HCNC; HCCl, HCBH <sub>2</sub> ; ClCCH <sub>3</sub> ;	
NCCOH; NCCNH <sub>2</sub> , HCF, HCOCH <sub>3</sub> ,	
HCOH	

En outre, cette multiplicité de spin, a une grande incidence sur la géométrie du carbène. Les carbènes triplets auront préférentiellement une géométrie linéaire, avec un carbone carbénique qui aura une hybridation  $sp$ . En revanche, les carbènes singulets seront coudés, avec un carbone carbénique qui aura une hybridation de type  $sp^2$ . Ainsi le couplage sera maximum pour l'élongation infrarouge dans le cas du triplet.



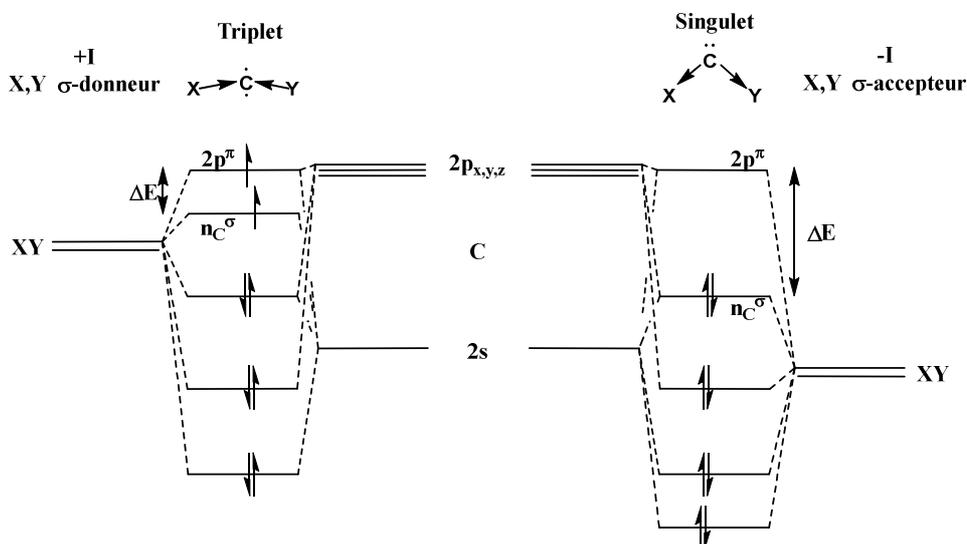
**Figure I-65 : Dialkyles carbènes linéaires et coudés**

## 2. Influence des effets inductifs et mésomères des substituants

Comme nous le montre le tableau 3, les substituants entourant le carbone carbénique vont avoir une forte incidence sur la multiplicité de spin du carbène.

### a) Effets inductifs

J. F. Harrison<sup>86</sup> montra en 1979, que lorsque les substituants **X** et **Y** étaient plus électronégatifs que le carbone ( $\sigma$ -accepteur) la valeur énergétique de l'orbitale  $n_C^\sigma$  était proportionnellement abaissée alors que la valeur énergétique de l'orbitale  $2p^\pi$  n'était pas influencée. L'écart  $\Delta E$  étant augmenté l'état singulet du carbone carbénique était ainsi favorisé et l'angle X-C-Y était plus fermé.



**Figure I-66 :** Effets inductifs des substituants X et Y induisant l'état singulet ou triplet du carbène

En revanche, lorsque les substituants **X** et **Y** sont  $\sigma$ -donneurs, leurs orbitales s seront plus hautes en énergie par rapport à celle du carbone et l'orbitale  $n_C^\sigma$  aura ainsi un fort caractère p, induisant une diminution de l'écart énergétique  $\Delta E$  des orbitales frontières. L'angle sera ainsi ouvert, et l'état triplet sera favorisé.

### b) Effet mésomère

De la même manière, les effets mésomères des substituants jouent un rôle majeur sur la stabilité du carbone carbénique. En effet, s'ils ont un caractère attracteur (-M) ils vont stabiliser le carbone carbénique en permettant la délocalisation de la paire libre du carbone. Si les substituants ont un caractère donneur (+M) ils pourront stabiliser le carbone carbénique en

délocalisant la paire libre portée par le substituant dans la vacante du carbène comblant ainsi la déficience électronique de ce dernier.

### 3. Les carbènes singulets

En 1984, K. Seppelt<sup>87</sup> caractérisa pour la première fois une molécule comportant une liaison triple entre le carbone et le soufre par diffraction des rayons X à  $-130^{\circ}\text{C}$  ( $\text{C}_1\equiv\text{S}$  : **1.398** Å ;  $\text{C}_1\text{-C}$  : 1.420 Å ; angle  $\text{CC}_1\text{S}$  :  $171.5^{\circ}$ ) et par RMN ( $^{19}\text{F}$  NMR 65.7 [(S)F] ; -43.9 [(C)F] ppm,  $^{13}\text{C}$  NMR 118.2 [ $\text{CF}_3$ ] ; 30.4 [C] ppm). Cette molécule fut obtenue après une déshydrofluoration de  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$  et  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SF}_5$ . La molécule fut inerte jusqu'à  $-30^{\circ}\text{C}$ , température pour laquelle elle se dimérisa (**III**). Le dimère s'avéra non réactif jusqu'à la température de  $-20^{\circ}\text{C}$ , et pu ainsi être caractérisé par spectrométrie des rayons X.

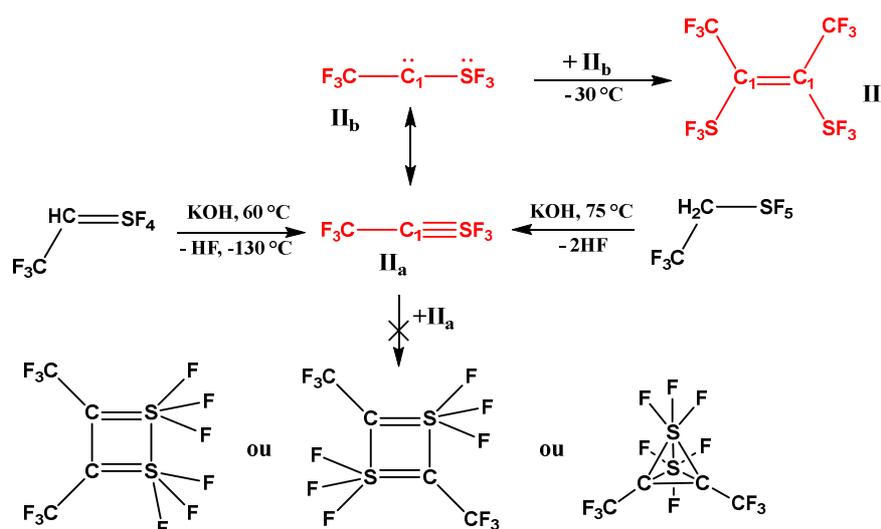


Figure I-67 : Première caractérisation d'un carbène à basse température

Si la liaison  $\text{C}_1\text{S}$  pour **II<sub>b</sub>** avait une valeur qui semblait proche d'une triple liaison (la double liaison  $\text{C}=\text{S}$  ayant une valeur de 1.589 Å et la simple de 1.820 Å), l'angle  $\text{CC}_1\text{S}$  n'était pas linéaire ( $171,5^{\circ}$ ) laissant supposer qu'il pouvait exister un équilibre entre la forme **II<sub>a</sub>** et la forme **II<sub>b</sub>**. Cette hypothèse fut soutenue par le fait qu'à plus haute température ce composé se dimérise, comme pourrait le faire tout carbène.

Cette possibilité d'équilibre entre la liaison triple et le carbène, de par l'introduction d'un hétéroélément, inspira par la suite d'autres travaux de recherches qui permirent d'isoler et de caractériser d'autres hétéro-carbènes à température ambiante.

## 4. Les phosphinocarbènes

La première famille de carbènes stables à température ambiante fut synthétisée par l'équipe de G. Bertrand<sup>88,89</sup>. Le carbène a été synthétisé par élimination de diazote à partir d'un composé diazoïque. La stabilisation venant de l'atome de phosphore en alpha du carbène dont le doublet peut se délocaliser.

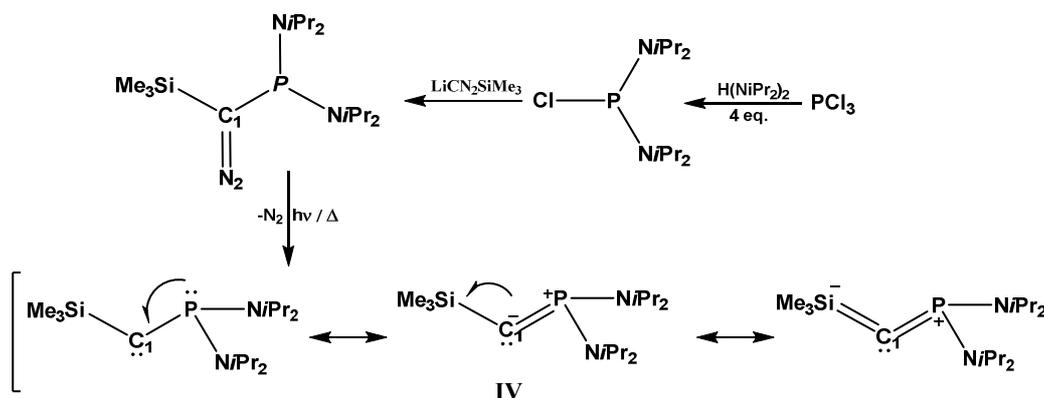
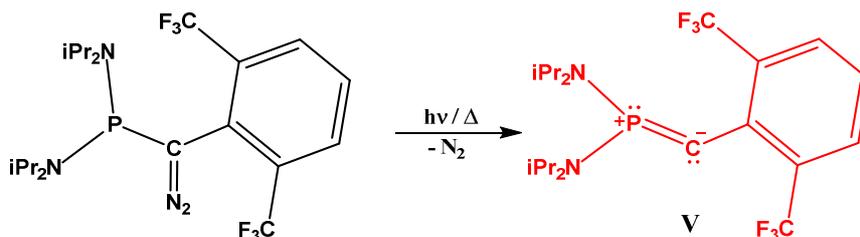


Figure I-68 : Synthèse du premier carbène isolable à température ambiante

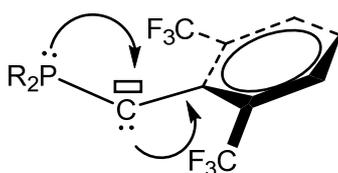
Ce carbène isolable en solution à température ambiante, a été le premier d'une longue série<sup>90,91</sup>, qui aboutit à l'obtention d'un carbène isolé à l'état solide et à température ambiante (V)<sup>92</sup>.

Cela permit de déterminer sa structure géométrique grâce aux RX, montrant que l'atome de phosphore se trouvait dans un environnement plan et que la longueur de liaison P<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> (1,544Å) était courte, en raison de la donation de la paire du phosphore dans la vacante du carbène. Le cycle aromatique était perpendiculaire au plan C<sub>1</sub>PN<sub>iPr2</sub>, permettant la délocalisation de la paire du carbène dans le cycle. En raison de cet effet mésomère -M de l'aromatique, l'angle de liaison P-C<sub>1</sub>-C<sub>ar</sub> (162.1°) était quasiment plan.



**Figure I-69** : Premier phosphinocarbène isolé à l'état solide

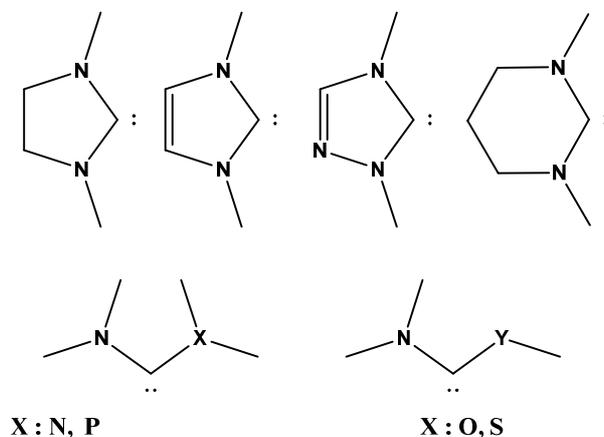
L'effet Push –Pull est certainement une des raisons de la stabilité cinétique de ce carbène.



**Figure I-70** : Effet Push-Pull

## 5. Les aminocarbènes

Il existe des aminocarbènes cycliques plus connus sous la dénomination NHC et des aminocarbènes « ouverts ».

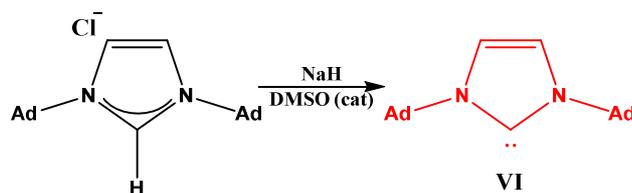


**Figure I-71** : Les principales structures des aminocarbènes

Le premier aminocarbène à avoir été caractérisé était un diaminocarbène cyclique (NHC) synthétisé par Arduengo<sup>93</sup> en 1991 (**VI**). Malgré d'autres tentatives qui n'avaient pu aboutir<sup>94</sup>, la stratégie d'Arduengo était d'entourer le carbone carbénique avec deux atomes d'azotes ( $\pi$ -donneur) portant des substituants très encombrants. La stabilisation était à la fois électronique, par les interactions entre les paires libres des azotes et l'orbitale p vacante du centre carbénique,

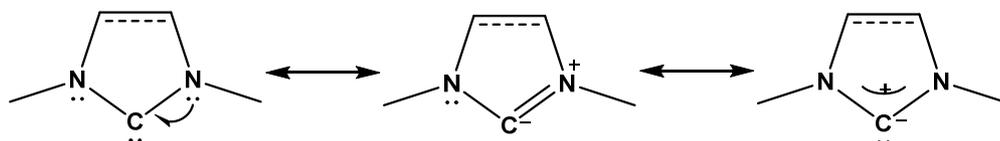
# I - Etude bibliographique

empêchant ainsi les réactions de dimérisation, mais aussi stérique par la présence de groupement adamantyles.



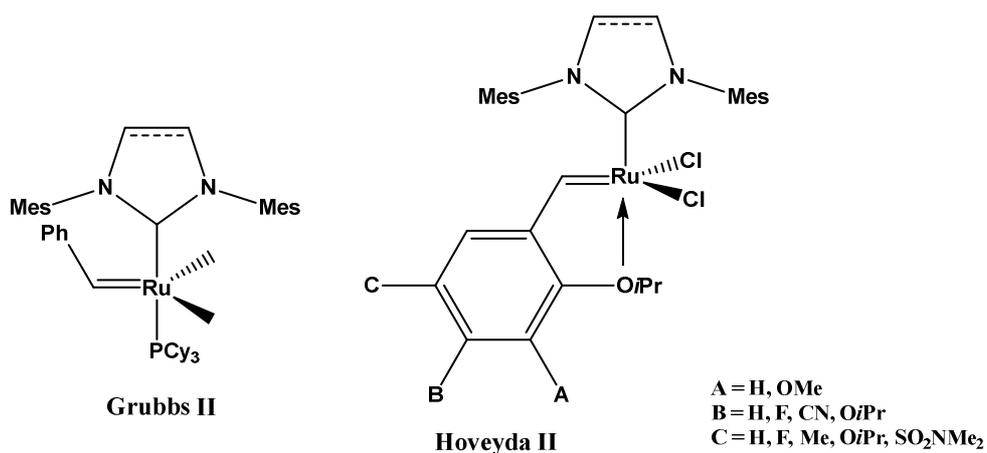
**Figure I-72** : Synthèse du premier aminocarbène isolable.

Ainsi, cet NHC non réactif à température ambiante, put être caractérisé par spectrométrie RX.



**Figure I-73** : Formule mésomère des diaminocarbènes

Cette molécule fut la première d'une longue série de NHCs. La grande diversité de cette famille et le fait qu'elle soit « transportable » sous forme de sel d'imidazolium, a permis de la valoriser au niveau industriel notamment en tant que ligand de catalyseur pour les métathèses et la polymérisation.



**Figure I-74** : Exemple de catalyseurs utilisés dans l'industrie

## 6. Les carbènes triplets

Les carbènes triplets ont été également longtemps considérés comme des intermédiaires réactionnels impossibles à isoler. De nombreuses publications décrivent leur réactivité<sup>82,95-100</sup>. En outre, contrairement aux carbènes singulets, à ce jour aucun mode opératoire n'a été trouvé permettant de les isoler à l'état solide à température ambiante.

En effet, seul des carbènes en solution, à basse température en 1971, puis un peu plus tard (en 1999) à température ambiante, ont pu être synthétisés et caractérisés par l'équipe de H. Tomioka. Ces carbènes ont été nommés carbènes triplets « persistants<sup>101,102</sup> ».

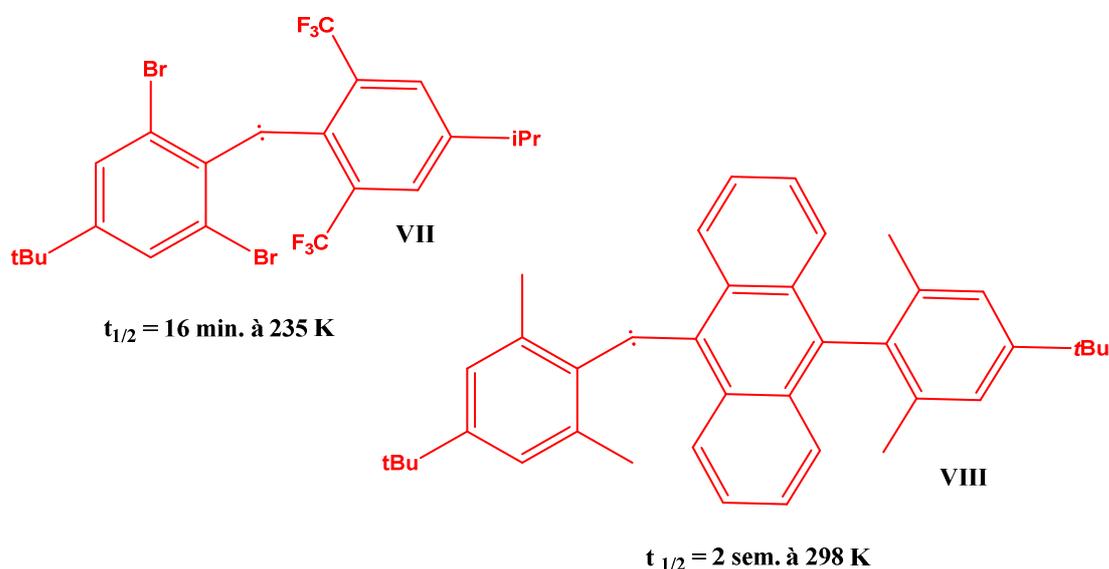


Figure I-75 : Premiers carbènes triplets « Persistants »

La stabilisation du carbone carbénique est due à l'utilisation de substituant encombrant contenant des motifs inertes afin d'éviter des réactions intra ou intermoléculaires. Ces composés purent être caractérisés par spectrométrie UV et EPR.

## G. Conclusion

L'accès à des dérivées de coordinences non usuelles de la famille des groupes 14 et 15 est, dans la majorité des cas, synthétiquement très difficile. Le piégeage chimique s'est avéré souvent indispensable pour caractériser ces espèces de façon indirecte. La caractérisation directe nécessite des techniques appropriées. Ainsi, la spectrométrie de masse et la spectroscopie photoélectronique UV apparaissent comme les deux techniques de choix pour caractériser en phase gazeuse ces entités réactives. La première fournira le pic parent et la seconde- couplée à la modélisation – offrira la cartographie électronique complète de la molécule étudiée. En phase condensée, un piégeage en matrice de gaz rare (entre 4 et 10K) est souvent pratiqué avec une étude associée par spectrométrie IR.

Les données IR que nous pouvons extraire de cette étude bibliographique, sont présentes dans le tableau ci-dessous. Elles serviront de référence pour pouvoir par la suite confirmer les valeurs que nous déterminerons tout au long de ce mémoire.

**Tableau 4 :** Valeurs de références pour les fréquences de vibration infrarouge

Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> )					
Si-C	690 (ν)	H-(C=Si)	641 (ν)	P=C	1278 (ν)
	732 (ν)	Si-C <sub>1</sub>	593 (ν)	H-P	2260 (ν)
Si-H	2217 (ν)	Si=Si	630 (ν)	P=C	970 (ν)
R <sub>2</sub> Si=C	1008 (ν)	Ge=C	847 (ν)	H-(C≡P)	3180 (ν)

Le laboratoire est depuis de nombreuses années spécialisé dans la mise en place de réactions couplées (réactions de thermolyse, réactions sur base solide...) en ligne avec la spectroscopie photoélectronique UV, afin de déterminer les propriétés électroniques de composés particulièrement réactifs. Au cours de cette thèse, un appareillage de piégeage en matrice de gaz rare est venu compléter le parc technologique du groupe. Une mise en place de ce dernier et une étude test devaient ainsi être réalisées.

C'est donc naturellement que nous avons décidé de porter la suite de ces travaux sur la caractérisation d'espèces intermédiaires d'intérêt telles que les carbènes, théoriquement accessibles par des réactions de photolyse ou de thermolyse que nous pouvons coupler aux appareillages existant du laboratoire.

## I - Etude bibliographique

---

En effet, Tomioka H.<sup>103</sup> a montré en 1998, lors de la comparaison de carbènes et de nitrènes en matrice d'argon à très basse température (~10 K), que la réactivité des carbènes à basse température en présence de gaz noble était très différents que celle observé en solution. Ainsi, la durée de vie de ces molécules transitoires est grandement rallongée d'une part, et d'autre part, des réactions (réaction de wolff) ou des équilibres entre l'état singulet et l'état triplet qui ne sont que très rarement observé en solution peuvent l'être dans ces conditions.

## Bibliographie

- (1) Pitzer, K. S. Repulsive Forces in Relation to Bond Energies, Distances and Other Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70* (6), 2140–2145. <https://doi.org/10.1021/ja01186a043>.
- (2) Jane, Tanleykipfing. XCII1.-Organic Derivatives of Silicon. Part X X V. Saturated and Unsaturated Sikicohydrocurbons,. 18.
- (3) Gusel'nikov, L. E. 1\_gusel'nikov1967.Pdf. CHEMICAL COMMUNICATIONS 1967.
- (4) Basu, S.; Davidson, I. M. T.; Laupert, R.; Potzinger, P. Low Pressure Pyrolysis of 1,1-Dimethyl-1-Silacyclobutane. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1979**, *83* (12), 1282–1286. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19790831216>.
- (5) Koenig, T.; McKenna, W. First Ionization Band of 1,1-Dimethylsilaethylene by Transient Photoelectron Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (5), 1212–1213. <https://doi.org/10.1021/ja00395a036>.
- (6) Dyke, J. M.; Josland, G. D.; Lewis, R. A.; Morris, A. Improved First Ionization Potential of the Dimethylsilaethylene Molecule Obtained with High-Temperature Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86* (15), 2913–2916. <https://doi.org/10.1021/j100212a022>.
- (7) Elsheikh, M.; Pearson, N. R.; Sommer, L. H. Evidence for Silicon-Carbon and Silicon-Nitrogen Multiple-Bonded (p.Pi-p.Pi.) Intermediates from Photolysis. Dipolar Character of the Unsaturated Linkages. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (9), 2491–2492. <https://doi.org/10.1021/ja00503a046>.
- (8) Borst, M. L. G.; Bulow, R. E.; Winkel, C. W.; Gibney, D. J.; Ehlers, A. W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammertsma, K. Phosphepines: Convenient Access to Phosphinidene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (16), 5800–5801. <https://doi.org/10.1021/ja050817y>.
- (9) George, C.; Koob, R. D. Excited-State Chemistry of 1,1-Dimethylsilacyclobutane. The Role of Singlet and Triplet States at 254 Nm. *Organometallics* **1983**, *2* (1), 39–43. <https://doi.org/10.1021/om00073a008>.
- (10) George, C. A.; Koob, R. D. Identification of Reacting States in Activated 1,1-Dimethylsilacyclobutane. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (23), 5086–5087. <https://doi.org/10.1021/j100269a039>.
- (11) Bailleux, S.; Bogey, M.; Breidung, J.; Bürger, H.; Fajgar, R.; Liu, Y.; Pola, J.; Senzlober, M.; Thiel, W. Silaethene H<sub>2</sub>C=SiH<sub>2</sub>: Millimeter Wave Spectrum and Ab Initio Calculations. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (21), 2513–2515. <https://doi.org/10.1002/anie.199625131>.
- (12) Dhanya, S.; Kumar, A.; Vatsa, R. K.; Saini, R. D.; Mittal, J. P.; Polab, J. Time-Resolved Study of the Transients Produced in the C O<sub>2</sub> and ArF Laser Flash Photolysis of Gaseous Silacyclobutane and 1,3-Disilacyclobutane. 5.
- (13) Bradaric, C. J.; Leigh, W. J. Arrhenius Parameters for the Addition of Nucleophiles to the Silicon–Carbon Double Bond of 1,1-Diphenylsilene. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (37), 8971–8972. <https://doi.org/10.1021/ja9620346>.
- (14) Maier, G.; Mihm, G.; Reisenauer, H. P. Silabenzene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19* (1), 52–53. <https://doi.org/10.1002/anie.198000521>.
- (15) Solouki, B.; Rosmus, P.; Bock, H.; Maier, G. Short-Path Pyrolysis: Silabenzene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19* (1), 51–52. <https://doi.org/10.1002/anie.198000511>.

- (16) Barton, T. J.; Burns, G. T. A Novel Synthesis of a C-Unsubstituted Silole. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, 179 (2), C17–C20. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)95226-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)95226-4).
- (17) Beteille, J. Pierre.; Clarke, M. P.; Davidson, I. M. T.; Dubac, Jacques. Simple Functional Siloles. Kinetics and Mechanism of Pyrolysis of 1-Allyl-1-Silacyclopent-3-Enes. *Organometallics* **1989**, 8 (5), 1292–1299. <https://doi.org/10.1021/om00107a026>.
- (18) Kira, M.; Maruyama, T.; Sakurai, H. Stereochemistry and Mechanism for the Addition of Alcohols to a Cyclic Silene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (10), 3986–3987. <https://doi.org/10.1021/ja00010a048>.
- (19) Barton, T. J.; Burns, G. T.; Arnold, E. V.; Clardy, J. Generation and Trapping of 6,6-Dimethyl-6-Silafulvene. *Tetrahedron Letters* **1981**, 22 (1), 7–10. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(81\)80026-3](https://doi.org/10.1016/0040-4039(81)80026-3).
- (20) Chapman, O. L.; Chang, C. C.; Kolc, J.; Jung, M. E.; Lowe, J. A.; Barton, T. J.; Tumey, M. L. 1,1,2-Trimethylsilaethylene. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 3.
- (21) Chedekel, M. R.; Skoglund, M.; Kreeger, R. L.; Shechter, H. Solid State Chemistry. Discrete Trimethylsilylmethylene. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98 (24), 7846–7848. <https://doi.org/10.1021/ja00440a077>.
- (22) Ando, W.; Sekiguchi, A.; Sato, T. Isomerization of Silene to Ketene in the Photolysis of Pentamethyldisilyldiazoacetate. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (18), 5573–5574. <https://doi.org/10.1021/ja00408a052>.
- (23) Ando, W.; Tanikawa, H.; Sekiguchi, A. Ring Expansion of Silacyclopentadienylcarbene to Silabenzene. *Tetrahedron Letters* **1983**, 24 (39), 4245–4248. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)88312-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)88312-4).
- (24) Shizuka, H.; Tanaka, M.; Ishikawa, M. INTRAMOLECULAR 2px\* -, 3drc CHARGE TRANSFER IN THE EXCITED STATE OF PHENYLDISILANE STUDIED BY PICOSECOND AND NANOSECOND LASER SPECTROSCOPY. **1985**, 4.
- (25) Wiberg, N. Unsaturated Compounds of Silicon and Group Homologues. *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, 273 (2), 141–177. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(84\)80521-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(84)80521-5).
- (26) Maier, G.; Mihm, G.; Reisenauer, H. P. Silaethene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1981**, 20 (67), 597–598. <https://doi.org/10.1002/anie.198105971>.
- (27) Barton, T. J.; Burns, G. T.; Goure, W. F.; Wulff, W. D. Silylene to Silene Thermal Rearrangement. Generation and Rearrangement of Cyclopropylsilylene and Vinylsilylene. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104 (4), 1149–1150. <https://doi.org/10.1021/ja00368a064>.
- (28) Ando, W.; Hamada, Y.; Sekiguchi, A. Silanediyl to Sila-Alkene Conversions. Generation and Rearrangement of Cyclopropylsilanediyl. 2.
- (29) Leigh, W. J.; Sluggett, G. W. Aryldisilane Photochemistry. A Kinetic and Product Study of the Mechanism of Alcohol Additions to Transient Silenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (23), 10468–10476. <https://doi.org/10.1021/ja00102a013>.
- (30) Leigh, W. J.; Moiseev, A. G.; Coulais, E.; Lollmahomed, F.; Askari, M. S. Substituent Effects on Silene Reactivity — Reactive Silenes from Photolysis of Phenylated Tri- and Tetrasilanes. *Canadian Journal of Chemistry* **2008**, 86 (12), 1105–1117. <https://doi.org/10.1139/v08-165>.
- (31) Arrington, C. A.; Klingensmith, K. A.; West, R.; Michl, J. Polarized Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Dimethylsilylene and 1-Methylsilene. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (3), 525–530. <https://doi.org/10.1021/ja00315a010>.

- (32) Raabe, Gerhard.; Vancik, H.; West, Robert.; Michl, Josef. IR Transition Moment Directions in Matrix-Isolated Dimethylsilylene and 1-Methylsilene. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (4), 671–677. <https://doi.org/10.1021/ja00264a017>.
- (33) Schumann, H.; Just, O.; Seul, T. D.; Garlitz, F. H.; Weimann, R. Intramolekular stabilisierte Galla- und Indacyclohexane, -cyclopentane und -cyclopentene; Rijntgenstrukturanalyse von (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>GaCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, und (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>. 10.
- (34) Karni, M.; Apeloig, Y.; Schröder, D.; Zummack, W.; Rabezzana, R.; Schwarz, H. HCSiF and HCSiCl: The First Detection of Molecules with Formal C Si Triple Bonds\*. 5.
- (35) Sakurai, H.; Nakadaira, Y.; Kobayashi, T. Chemistry of Organosilicon Compounds. 109. Trans- and Cis-1,2-Dimethyl-1,2-Diphenyldisilene. Is Silicon:Silicon a True Double Bond? *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (2), 487–488. <https://doi.org/10.1021/ja00496a039>.
- (36) Marchand, A.; Gerval, P.; Duboudin, F.; Gaufryau, M.-H.; Joanny, M.; Mazerolles, P. Mise en évidence de la formation de R<sub>2</sub>M=MR<sub>2</sub> à partir de disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4. *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *267* (1), 93–106. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(84\)80162-X](https://doi.org/10.1016/0022-328X(84)80162-X).
- (37) Couret, C.; Escudie, J.; Satge, J.; Andriamizaka, J. D.; Saint-Roch, B. Les sila-2 phosphetanes précurseurs de sila-phosphimines. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *182* (1), 9–15. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)85872-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)85872-6).
- (38) Wiberg, N.; Schuster, H. Zur Kenntnis des "Silanphosphimins" (Phosphasilaethens)tBu<sub>2</sub>Si=PSitBu<sub>3</sub>(1,2). *Chem. Ber.* **1991**, *124* (1), 93–95. <https://doi.org/10.1002/cber.19911240116>.
- (39) Barton, T. J.; Kline, E. A.; Garvey, P. M. Evidence for a Germanium-Carbon (p-p)-Pi Double Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (9), 3078–3078. <https://doi.org/10.1021/ja00790a090>.
- (40) Bertrand, G.; Mazerolles, P.; Ancelle, J. Le rearrangement de claisen en séries silicées et germanées: silaéthylène et germaéthylène. *Tetrahedron* **1981**, *37* (14), 2459–2466. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88902-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88902-X).
- (41) Barton, T. J.; Hoekman, S. K. Bis(trimethylsilyl)-, trimethylsilyltrimethylgermyl-, and bis(trimethylgermyl)diazomethane. Synthesis and Chemistry of Quantitative Silene and Germene Precursors. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (5), 1584–1591. <https://doi.org/10.1021/ja00525a020>.
- (42) Riviere, P.; Castel, A.; Satge, J. Reactions of Germylenes with Diazo Compounds. New Route for the Formation of Germanium-Carbon Double-Bonded Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (16), 5413–5415. <https://doi.org/10.1021/ja00536a059>.
- (43) Ando, Wataru.; Tsumuraya, Takeshi. Digermirane and Azadigermiridine. Synthesis and Reactions. *Organometallics* **1988**, *7* (8), 1882–1883. <https://doi.org/10.1021/om00098a036>.
- (44) Wiberg, N.; Kim, C.-K. Erzeugung und Nachweis des Germaethens Me<sub>2</sub>Ge=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Chem. Ber.* **1986**, *119* (10), 2966–2979. <https://doi.org/10.1002/cber.19861191008>.
- (45) Wiberg, N.; Kim, C.-K. Reaktivität des Germaethens Me<sub>2</sub>Ge=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Chem. Ber.* **1986**, *119* (10), 2980–2994. <https://doi.org/10.1002/cber.19861191009>.
- (46) Barrau, J.; Rima, G.; Aiiine, M. E. TENTATIVES DE SYNTHÈSE DE L'OXAGERMETA"É-1,3 MISE EN ÉVIDENCE PROBABLE DE LA FORMATION DE GERMAÈTHÈNE. 8.
- (47) Toltl, N. P.; Leigh, W. J. Direct Detection of 1,1-Diphenylgermene in Solution and Absolute Rate Constants for Germene Trapping Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (6), 1172–1178. <https://doi.org/10.1021/ja973756f>.

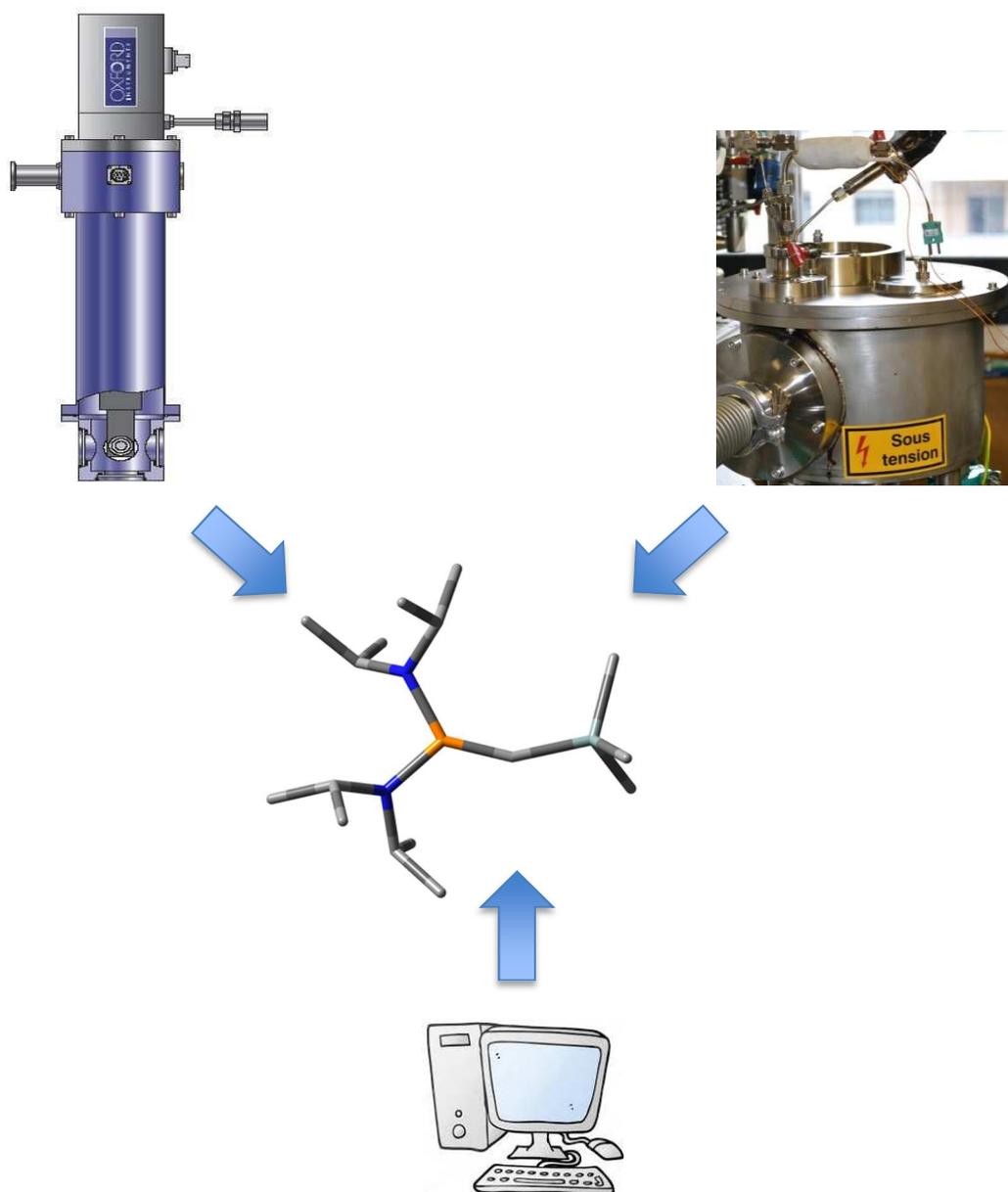
- (48) Khabashesku, V. N.; Kudin, K. N.; Tamás, J.; Boganov, S. E.; Margrave, J. L.; Nefedov, O. M. Transient 1,1-Dimethyl-1-Germene,  $(\text{CH}_3)_2\text{GeCH}_2$ . Gas-Phase Pyrolytic Generation and EIMS, Matrix Isolation FTIR, and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (20), 5005–5016. <https://doi.org/10.1021/ja971134o>.
- (49) Bibal, C.; Couret, C. A Route to a Germanium  $\pm$  Carbon Triple Bond: First Chemical Evidence for a Germyne\*. 3.
- (50) Albers, H. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker Frankfurt a. Main 10.-15. Juli 1950. 25.
- (51) Gier, T. E. HCP, A UNIQUE PHOSPHORUS COMPOUND. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (7), 1769–1770. <https://doi.org/10.1021/ja01468a058>.
- (52) Laurent, J. C. T. R. B. St.; Cooper, T. A.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohashi, O.; Ohno, K. The Detection of Some New Phosphaalkynes,  $\text{RC}\equiv\text{P}$ , Using Microwave Spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **1982**, *79*, 215–220. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(82\)85054-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(82)85054-0).
- (53) Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C.; Westwood, N. P. C. FC.Tplbond.P,C-Fluorophosphaethyne: Preparation and Detection by Photoelectron and Microwave Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 3.
- (54) Pellerin, B.; Perrocheali, J. \$3.00 + .00 Perqamon Journals Ltd. 4.
- (55) Cooperh, T.; Nixon, J. Detection of C-Cyanophosphaethyne,  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{P}$ , by Microwave Spectroscopy. 2.
- (56) Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohno, K. The Microwave Spectrum of Phosphabutadiyne,  $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{P}$ . *Journal of Molecular Spectroscopy* **1981**, *90* (2), 512–516. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(81\)90143-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90143-0).
- (57) Ohno, K.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F. The Microwave Spectrum of 1-Phosphabut-3-Ene-1-Yne,  $\text{CH}_2\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{P}$ . *Journal of Molecular Spectroscopy* **1981**, *90* (2), 507–511. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(81\)90142-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90142-9).
- (58) Green, M.; Haszeldineb, R. N.; Iles, R.; Rowsell, D. G. 1272. Organophosphorus Chemistry. Part I V.l Phospha-Alkenes as Intermediates in the Reaction of 1,1,2,2-Tetrafluoroethylphosphine with Dimethylamine or Aniline. 4.
- (59) Goldwhite, H. 115. Organophosphorus Chemistry. Part 11." Phospha-Alkenes as Intermediates in Hydrolysis. 6.
- (60) Goldwhiter, H.; HASZELDINEa, N. 1271. Organophosphorus Chemistry. Part III.l The Reactions of Phospha-Alkenes with Nucleophiles and as Intermediates in Polymer Synthesis. 5.
- (61) Eshtiagh-Hosseini, H.; Ohashi, O.; Nixon, J. F. "F AND  $^{31}\text{P}$ NMR CHARACTERISATION OF THE PHOSPHAALKENE,  $\text{CF}_3\text{P}=\text{CF}_2$ , INTERMEDIATE IN THE ALKALINE HYDROLYSIS OF BIS(TRIFLUOROMETHYL)PHOSPHINE. 3.
- (62) Bock, H.; Bankmann, M.  $\text{H}_3\text{C}\equiv\text{P}\equiv\text{CH}_2$ : An Ylide with Two-Coordinate Phosphorus? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25* (3), 265–266. <https://doi.org/10.1002/anie.198602651>.
- (63) Lacombe, S.; Pellerin, B.; Guillemin, J. C. Synthesis of P-Chlorophosphaethene and N-Chloromethanimine: Estimation of C1 Substitution on the Electronic Structure of Heteroatomic Double Bonds'. 6.
- (64) Lacombe, Sylvie.; Gonbeau, Danielle.; Cabioch, J. Luc.; Pellerin, Bruno.; Denis, J. Marc.; Pfister-Guillouzo, Genevieve. Application of Photoelectron Spectroscopy to Molecular Properties. Part 34. Phosphaethene. Synthesis by Vacuum Gas-Solid Reaction (VGSR) and Characterization by Photoelectron Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (21), 6964–6967. <https://doi.org/10.1021/ja00229a005>.

- (65) Gonbeau, D.; Pfister-Guillouzo, G. Ab Initio CI Study of Chemical Reactions of Singlet Phosphinidene. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (11), 1799–1805. <https://doi.org/10.1021/ic00258a033>.
- (66) Guillemain, J. C.; Cabioch, J. L.; Morise, X.; Denis, J. M.; Lacombe, S.; Gonbeau, D.; Pfister-Guillouzo, G.; Guenot, P.; Savignac, P. Unsubstituted 1- and 2-Phosphabutadienes: Preparation and Spectroscopic Characterization. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (23), 5021–5028. <https://doi.org/10.1021/ic00075a013>.
- (67) Grobe, J.; Le Van, D. Facile Synthesis of Heteroalkenes CF<sub>3</sub>E?CF<sub>2</sub> (E?P, As). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23* (9), 710–711. <https://doi.org/10.1002/anie.198407101>.
- (68) Becker, G.; Münch, A.; Wessely, H.-J. Acyl-und Alkylidenarsane, V [1] (Dimethylaminomethyliden)-phenylarsan, ein acyclisches Alkylidenarsan / Acyl- and Alkylidenearsines, V [1] (Dimethylaminomethylidene)-phenylarsine, an Acyclic Alkylidenearsine. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1981**, *36* (9), 1080–1084. <https://doi.org/10.1515/znb-1981-0905>.
- (69) Chrostowska, A.; Joantéguy, S.; Pfister-Guillouzo, G.; Lefèvre, V.; Ripoll, J.-L. Gas-Phase Generation and Photoelectron Spectra of Dimethyl- and Diisopropylsilanethiones <sup>1</sup>. *Organometallics* **1999**, *18* (23), 4795–4799. <https://doi.org/10.1021/om9901729>.
- (70) Chrostowska, A.; Dargelos, A.; Lemierre, V.; Sotiropoulos, J.-M.; Guenot, P.; Guillemain, J.-C. First Synthesis and Characterization by Mass Spectrometry and UV-Photoelectron Spectroscopy of Methylenearsane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (7), 873–875. <https://doi.org/10.1002/anie.200352445>.
- (71) Pfister-Guillouzo, G.; Joanteguy, S. Photoelectron Spectrum of Ethylidenearsane: A Revised Assignment. *Organometallics* **2005**, *24* (7), 1766–1767. <https://doi.org/10.1021/om040134b>.
- (72) Märkl, G.; Sejpka, H. 2-(2,4,6-Tri- *Tert* -Butylphenyl)-1-Arsaethyne-the First Compound Containing an Arsenic-Carbon Triple Bond. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25* (3), 264–264. <https://doi.org/10.1002/anie.198602641>.
- (73) Hitchcock, P. B.; Johnson, J. A.; Nixon, J. F. Synthesis and Structure of the Arsaalkyne Tetramer (AsCtBu)<sub>4</sub> and Its Fe(CO)<sub>4</sub> Derivative. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (1), 103–104. <https://doi.org/10.1002/anie.199301031>.
- (74) Guillemain, J.-C.; Lassalle, L.; Drean, P.; Wlodarczak, G.; Demaison, J. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Ethylidynearsine. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (20), 8930–8936. <https://doi.org/10.1021/ja00099a010>.
- (75) Metail, V.; Joanteguy, S.; Chrostowska-Senio, A.; Pfister-Guillouzo, G.; Systemans, A.; Ripoll, J. L. Gas-Phase Characterization of Unhindered Silanimines by Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study of the SiN Double Bond <sup>1</sup>. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36* (7), 1482–1487. <https://doi.org/10.1021/ic960869b>.
- (76) Guillemain, J.-C.; Chrostowska, A.; Dargelos, A.; Nguyen, T. X. M.; Graciaa, A.; Guenot, P. Methylidynearsine (HC≡As): Synthesis and Direct Characterization by UV-Photoelectron Spectroscopy and Mass Spectrometry. *Chem. Commun.* **2008**, No. 35, 4204. <https://doi.org/10.1039/b806771f>.
- (77) Hartzler, H. D. CARBENES FROM T-ACETYLENIC CHLORIDES. SYNTHESIS OF ALKENYLIDENECYCLOPROPANES. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (8), 2024–2025. <https://doi.org/10.1021/ja01517a061>.
- (78) Parham, W. E.; Schweizer, E. E. An Improved Synthesis of Dichlorocarbene from Ethyl Trichloroacetate <sup>1</sup>. *J. Org. Chem.* **1959**, *24* (11), 1733–1735. <https://doi.org/10.1021/jo01093a029>.

- (79) Skell, P. S.; Klebe, J. STRUCTURE AND PROPERTIES OF PROPARGYLENE  $C_3H_2$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (1), 247–248. <https://doi.org/10.1021/ja01486a056>.
- (80) Friedman, L.; Berger, J. G. CARBENE BY THE DEHYDROHALOGENATION OF METHYL CHLORIDE. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (21), 5758–5759. <https://doi.org/10.1021/ja01506a054>.
- (81) Closs, G. L.; Closs, L. E. Stereospezifische Bildung von Cyclopropanen durch Umsetzung von Diphenyldibrommethan mit Methyllithium und Olefinen. *Angew. Chem.* **1962**, *74* (12), 431–431. <https://doi.org/10.1002/ange.19620741210>.
- (82) Tanabe, M.; Walsh, R. A. Alkylidenecarbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (21), 3522–3523. <https://doi.org/10.1021/ja00904a064>.
- (83) Baird, N. C.; Taylor, K. F. Multiplicity of the Ground State and Magnitude of the T1-S0 Gap in Substituted Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (5), 1333–1338. <https://doi.org/10.1021/ja00473a001>.
- (84) Mueller, P. H.; Rondan, N. G.; Houk, K. N.; Harrison, J. F.; Hooper, D.; Willen, B. H.; Liebman, J. F. Carbene Singlet-Triplet Gaps. Linear Correlations with Substituent .Pi-Donation. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (17), 5049–5052. <https://doi.org/10.1021/ja00407a015>.
- (85) Gleiter, Rolf.; Hoffmann, Roald. Stabilizing a Singlet Methylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (20), 5457–5460. <https://doi.org/10.1021/ja01022a023>.
- (86) Harrison, J. F.; Liedtke, R. C.; Liebman, J. F. The Multiplicity of Substituted Acyclic Carbenes and Related Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (24), 7162–7168. <https://doi.org/10.1021/ja00518a006>.
- (87) Poetter, B.; Seppelt, K.; Simon, A.; Peters, E. M.; Hettich, B. Trifluoroethylidynesulfur Trifluoride,  $CF_3C\equiv S$ , and Its Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (4), 980–985. <https://doi.org/10.1021/ja00290a038>.
- (88) Igau, Alain.; Grutzmacher, Hansjorg.; Baceiredo, Antoine.; Bertrand, Guy. Analogous .Alpha.,.Alpha.'-Bis-Carbenoid, Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable .Lambda.3-Phosphino Carbene-.Lambda.5-Phosphaacetylene. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (19), 6463–6466. <https://doi.org/10.1021/ja00227a028>.
- (89) Igau, A.; Baceiredo, A.; Trinquier, G.; Bertrand, G. [Bis(Diisopropylamino)Phosphino]Trimethylsilylcarbene: A Stable Nucleophilic Carbene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, *28* (5), 621–622. <https://doi.org/10.1002/anie.198906211>.
- (90) Soleilhavoup, M.; Baceiredo, A.; Treutler, O.; Ahlrichs, R.; Nieger, M.; Bertrand, G. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of [(Iso-Pr<sub>2</sub>N)2P(H)CP(N-Iso-Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]+CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>: A Carbene, a Cumulene, or a Phosphaacetylene? *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10959–10961. <https://doi.org/10.1021/ja00053a042>.
- (91) Despagnet, E.; Gornitzka, H.; Rozhenko, A. B.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G. Stable Non-Push ± Pull Phosphanylcarbenes: NMR Spectroscopic Characterization of a Methylcarbene\*. *3*.
- (92) Buron, C.; Gornitzka, H.; Romanenko, V.; Bertrand, G. Stable Versions of Transient Push-Pull Carbenes: Extending Lifetimes from Nanoseconds to Weeks. *Science* **2000**, *288* (5467), 834.
- (93) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363. <https://doi.org/10.1021/ja00001a054>.
- (94) Wanzlick, H. W. Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1* (2), 75–80. <https://doi.org/10.1002/anie.196200751>.

- (95) Moss, R. A.; Dolling, Ulf. H. Photolysis of Phenyl diazomethane in Olefinic Matrices. Chemistry of Triplet Phenylcarbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (4), 954–960. <https://doi.org/10.1021/ja00733a029>.
- (96) Moss, R. A.; Joyce, M. A. Reactions of Methylphenylcarbene and Phenylcarbene in Isobutene Matrices: Origins of the “Insertion” Products. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (4), 1262–1264. <https://doi.org/10.1021/ja00446a047>.
- (97) Moss, R. A.; Huselton, J. K. Reactions of Carbenes at Low Temperatures. Diphenylcarbene and Isobutene. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (4), 1314–1315. <https://doi.org/10.1021/ja00472a059>.
- (98) Moss, R. A.; Joyce, M. A. Chemistry of Fluorenylidene at Low Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (14), 4475–4480. <https://doi.org/10.1021/ja00482a027>.
- (99) Tomioka, H. Photolysis of Aryldiazo Compounds in Rigid Matrices. Temperature and Matrix Effects on the Selectivities of Insertion of Arylcarbenes into Carbon-Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (1), 256–257. <https://doi.org/10.1021/ja00495a062>.
- (100) Tomioka, H.; Izawa, Y. Photolysis of Aryldiazomethanes in Alcoholic Matrices. Temperature and Host Dependences of Phenylcarbene Processes in Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (18), 6128–6129. <https://doi.org/10.1021/ja00460a062>.
- (101) Hirai, K.; Tomioka, H. A Triplet Carbene That Can Almost Be Bottled. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (43), 10213–10214. <https://doi.org/10.1021/ja991387c>.
- (102) Kirmse, W. Persistent Triplet Carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (19), 2117–2119. <https://doi.org/10.1002/anie.200301638>.
- (103) Tomioka, H. Versatile Reaction Undergone by Carbenes and nitrenes in Noble Gas Matrices Cryogenic Temperatures *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, (71) 1501-1524. <https://doi.org/10.1246/bcsj.71.1501>

### Techniques Analytiques et méthodes de calcul utilisées



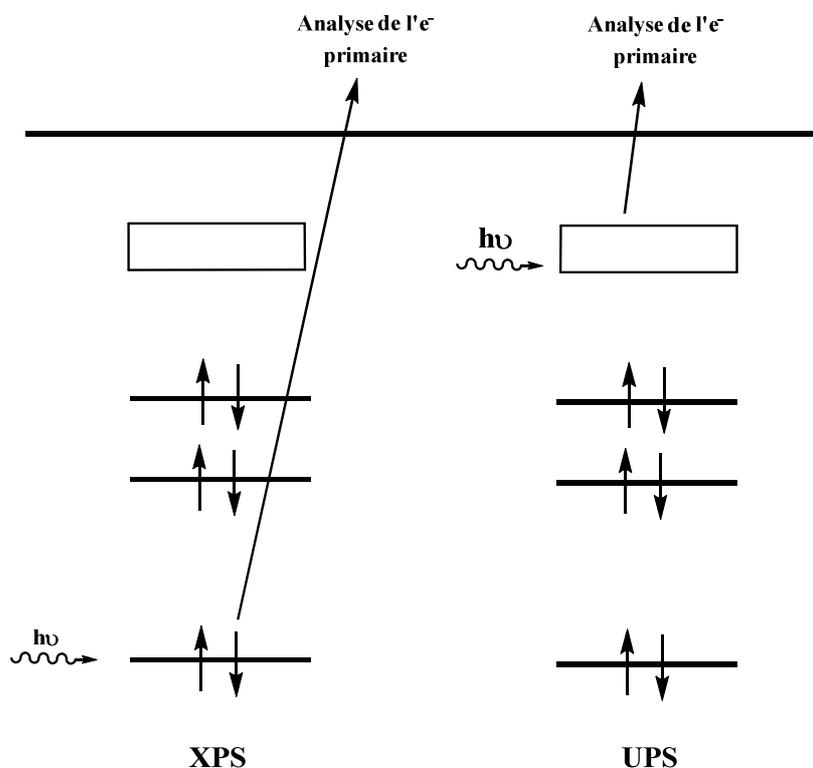
### II. Techniques Analytiques et méthodes de calcul utilisées

#### A. La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement UV (SPE-UV)

##### 1. Principe fondamentale

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV, a été développée par D. W. Turner<sup>104</sup> entre 1962 et 1967. Elle est basée sur la détection d'électrons émis par des molécules soumises à un bombardement par une onde électromagnétique monochromatique dans le domaine UV. Cette technique est adaptée aux échantillons en phase gazeuse ou en phase solide.

La figure ci-dessous nous montre que pour un échantillon solide, l'analyse XPS, permettra d'étudier les niveaux d'énergies des électrons de cœur et ainsi connaître la composition chimique des atomes ionisés. La source monochromatique utilisée pour cette analyse générera des rayons X de base énergie.



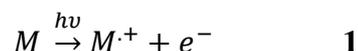
**Figure II-1 :** Comparaison entre la spectrométrie de photoélectrons induits par RX (XPS) et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV (UPS et SPE-UV)

## II – Méthodes et outils analytiques

Pour un échantillon en phase gaz, l'analyse UPS permettra de déterminer les niveaux des électrons de valence et des électrons impliqués dans une liaison chimique, ainsi que les orbitales moléculaires correspondantes. La source généralement à base d'hélium, exposera l'échantillon à un faisceau lumineux UV, dans la région des UV lointains.

### 2. Processus de photoionisation

La base de la spectroscopie photoélectronique est le processus de photoionisation d'une molécule neutre. Les photons émis par notre source lumineuse d'hélium, dans la région ultraviolette du spectre sous vide, ont une énergie de 21.21 eV et interagissent avec un gaz atomique ou moléculaire. Ils introduisent plusieurs effets, comme l'éjection d'électrons et la formation d'ions moléculaires



L'énergie  $E_T$  de la molécule sous phase gazeuse et du photon incident est constante au cours du temps. Nous donnons ainsi l'équation suivante :

- Avant l'impact :  $E_T = h\nu + E_m$

ou  $E_m$  est l'énergie de la molécule

- Après l'impact :  $E_T = E_i + E^j$

avec  $E_i$  l'énergie de l'électron éjecté et  $E^j$  l'énergie de l'ion formé

Le fait d'avoir la conservation de l'énergie, nous permet d'avoir la relation suivante :

$$h\nu = (E_i - E_m) + E^j \quad \mathbf{2}$$

dans laquelle la différence  $E_i$  et  $E_m$  correspond à l'énergie d'ionisation de l'électron dans la molécule.

### 3. Détermination des potentiels d'ionisation

La mesure précise de l'énergie cinétique des électrons conduit alors à l'obtention directe des potentiels d'ionisation. Pour cela nous utilisons la relation d'Einstein:

$$T_e^- = h\nu - (I_a + T_c^+ + E_{vib}^+ + E_{rot}^+) \quad \mathbf{3}$$

Avec  $T_e^-$  : énergie cinétique de l'électron

## II – Méthodes et outils analytiques

$h\nu$  : énergie de la radiation incidente

$I_a$  : potentiel d'ionisation adiabatique

$T_c^+$  : énergie cinétique du cation

$E_{vib}^+$  : énergie de vibration du cation

$E_{rot}^+$  : énergie de rotation du cation

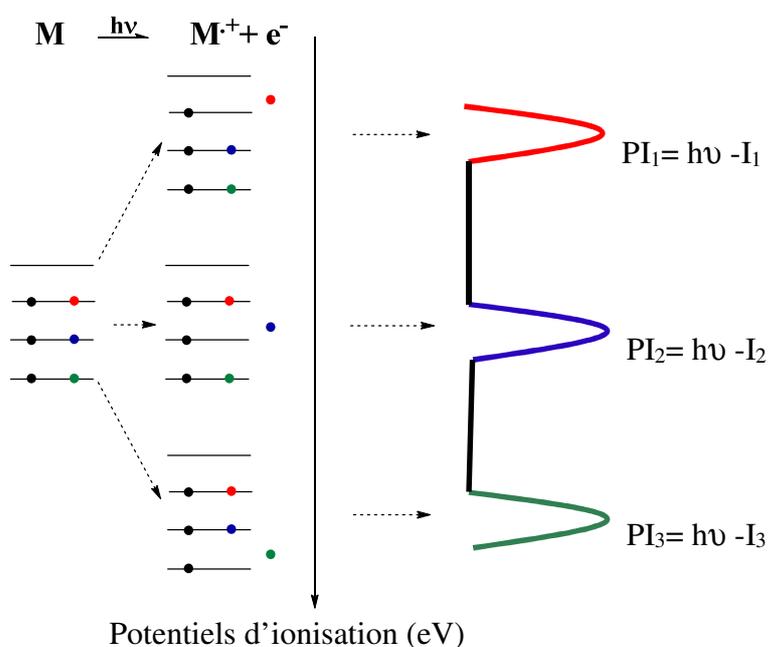
Nous pouvons simplifier cette équation en ne prenant pas en compte  $E_{rot}^+$  et  $T_c^+$  qui ont des valeurs négligeables, respectivement millièmes et dixième d'eV, lorsque elles sont comparées à celles de  $h\nu$  et  $I_a$  (plusieurs eV). De même, l'énergie vibrationnelle  $E_{vib}^+$  n'est pas considérée du fait de l'obtention des spectres à basse résolution avec notre appareil.

Ainsi, après simplification, la détermination des potentiels d'ionisation peut être définie par l'équation suivante :

$$T_e^- = h\nu - I_a \quad 4$$

L'équation 4 peut donc se résumer ainsi : grâce à l'énergie du rayonnement incident des photons ( $h\nu$ ) et la mesure de l'énergie cinétique de l'électron éjecté ( $T_e^-$ ), nous pouvons obtenir l'énergie d'ionisation ( $I_a$ ).

Ce processus est illustré ainsi :



**Figure II-2** : Illustration du processus de photoionisation.

### 4. Principe de l'appareil

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV est donc une technique qui permet de caractériser de façon non ambiguë des molécules par leurs potentiels d'ionisation.

Pour cela, l'échantillon est introduit dans un four de vaporisation (a) sous vide poussé ( $\sim 10^{-6}$  mbar). Le produit en phase vapeur, va éventuellement traverser un four chauffé à haute température (b) pour se transformer en une autre espèce (cas de réaction de thermolyse).

Le flux gazeux (c), va ensuite être mis en contact avec le plasma de la source UV dans la chambre d'ionisation (d). Le gaz utilisé par la source est l'hélium, qui donne une émission à 21,2168 eV.

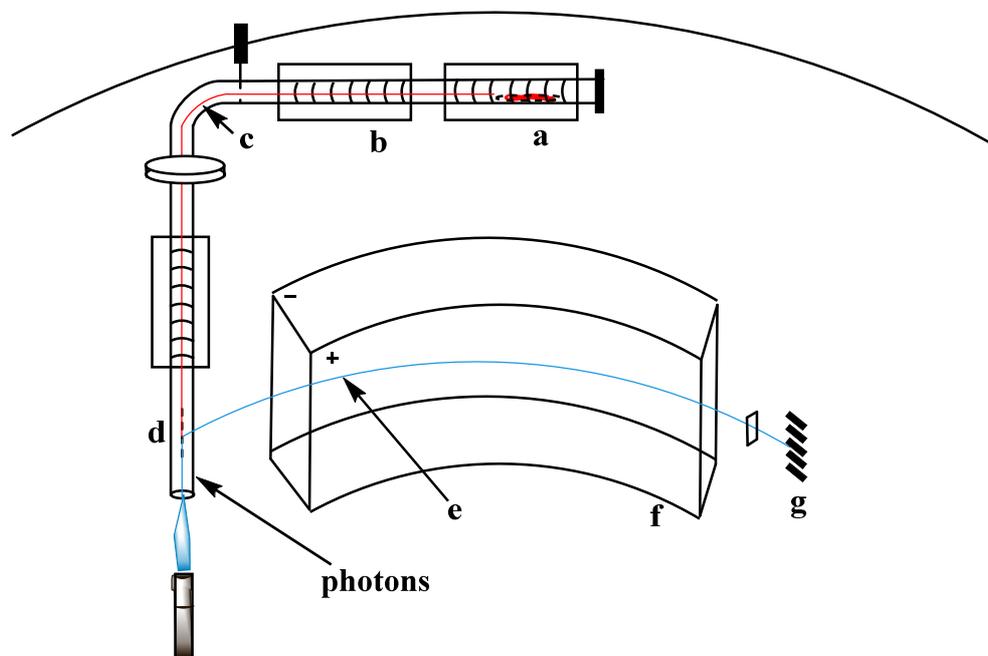
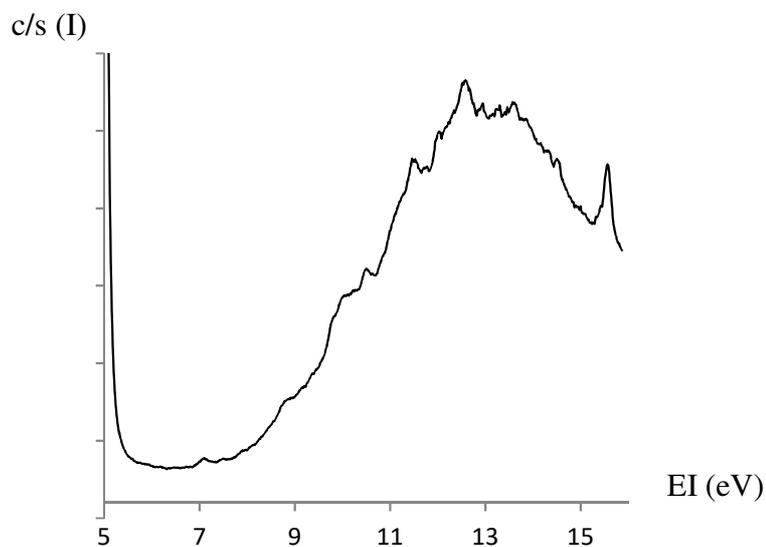


Figure II-3 : Principe du spectromètre photoélectronique

Après ionisation de notre composé, un faisceau de photoélectrons (e), va ensuite passer entre les deux faces d'un analyseur (f), où la différence de potentiel nous permettra de focaliser les électrons ayant une énergie cinétique donnée. Ces électrons aboutiront à un photomultiplicateur (channeltron) (g). L'enregistreur de l'appareil nous fournira directement le potentiel d'ionisation (P.I.), en faisant la différence  $h\nu - T_e^-$ . Les spectres ainsi obtenus,

## II – Méthodes et outils analytiques

présenteront donc en abscisse l'énergie cinétique des électrons (ou les valeurs d'énergie d'ionisation) et en ordonnée le nombre d'électrons détectés par seconde.



**Figure II-4 : Spectre SPE**

### 5. **Avantage de cette technique**

Grâce à cette technique, nous avons une caractérisation non ambiguë de molécules en phase gazeuse par leurs potentiels d'ionisation. Le spectre photoélectronique est ainsi constitué d'une série de bandes – uniques pour chaque composé étudié – qui correspondent chacune à une ou plusieurs orbitales moléculaires ionisées. Ainsi, l'exploitation de cette technique, est étroitement liée à l'évaluation théorique des potentiels d'ionisation (*vide infra*), nous permettant d'avoir une véritable empreinte électronique de la molécule étudiée.

### B. Couplage cryostat à hélium - lignes d'injections

#### 1. Le cryostat basse température

Le cryostat utilisé pour la suite de notre étude, est un cryostat OptistatAC-V04 de marque OXFORD Instruments à circulation d'hélium de type doigt froid. Il a été développé durant cette thèse pour permettre de piéger et caractériser des espèces transitoires.

Il est composé d'un compresseur à hélium à haute pression en circuit fermé, qui permet d'obtenir une température de 4 K de façon constante. La fenêtre (A) sur laquelle va se fixer le produit, est en ZnSe et a pour dimension 1 cm de diamètre pour 0.3 mm d'épaisseur. Les fenêtres extérieures sont aux nombres de trois, et sont de deux types. La fenêtre en quartz (B) permettra de réaliser les réactions de photolyse à basse température afin d'obtenir les espèces transitoires. Les fenêtres en ZnSe (C) permettront l'analyse IR des espèces générées.

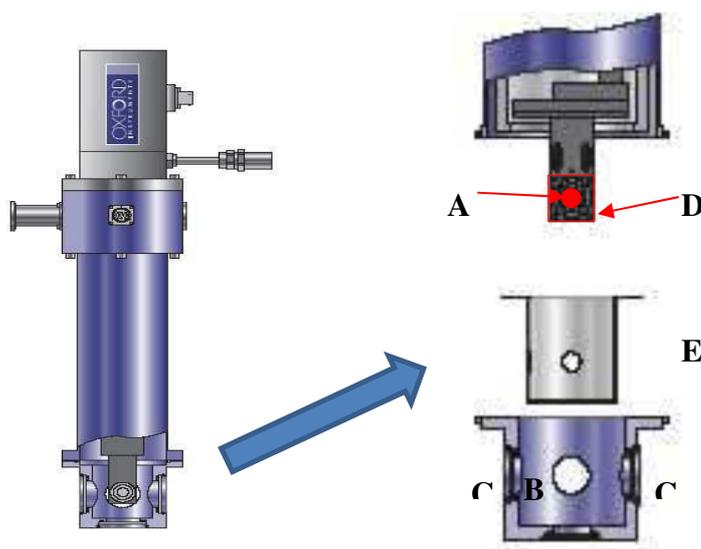


Schéma II-1 : Plan de notre cryostat

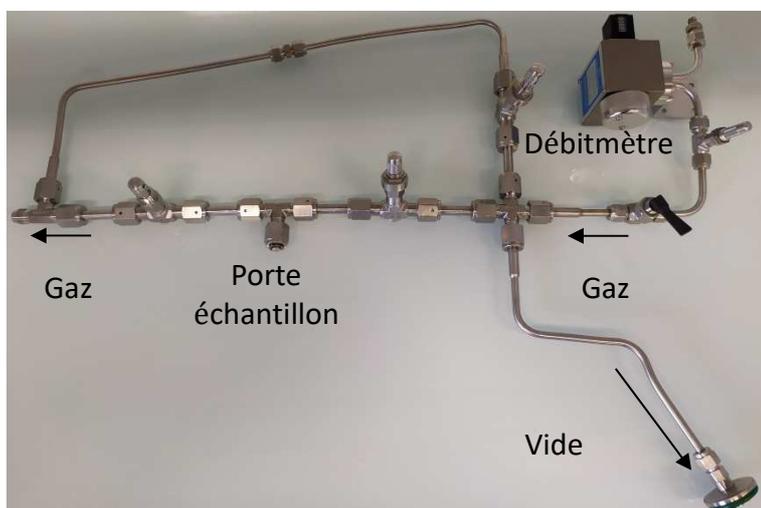
Le support d'échantillon (D), est en cuivre recouvert d'une fine couche d'or. Le tout est entouré d'un écran thermique en aluminium (E). Cet écran permet d'éviter le cryopompage sur la face du dépôt.

Une sonde de température se trouvant au niveau du porte échantillon permet de connaître avec une grande précision sa température, et une résistance permet son contrôle. Cette dernière est connectée à un contrôleur de type Mercury ITC. Ce contrôleur, qui sera de type PID, nous assurera un maintien de la température de la matrice à 5 K près, durant le piégeage des espèces, lors des réactions de thermolyse ou après photolyse de la matrice.

## II – Méthodes et outils analytiques

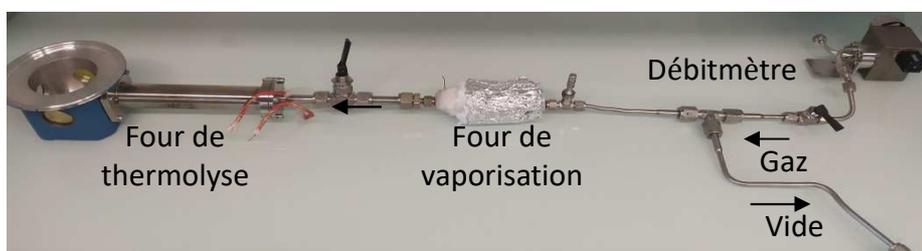
### 2. Les lignes d'injections

Une matrice cryogénique est formée d'un ensemble de micro cristaux résultant de la condensation d'un mélange de gaz rare (argon par exemple) et de molécules vaporisées ou sublimées sur une fenêtre froide. Dans les conditions idéales, le ratio entre le composé et l'argon doit être de 1 pour 1000. La ligne de vide que nous allons utiliser, ne nous permet pas de connaître avec précision la quantité de produit qui a été déposé. En revanche, les valeurs de vide obtenu lors de nos dépôts nous confirmeront ce rapport matriciel.



**Figure II-5 :** Ligne d'injection pour les composés liquides

Nous disposons de deux lignes d'injections pour pouvoir réaliser notre mélange gazeux. La première ligne, qui se trouve ci-dessus, nous permet de déposer les molécules volatiles.



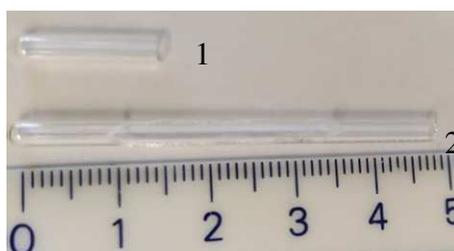
**Figure II-6 :** Ligne d'injection pour les composés solides

La seconde ligne de vide nous permet de réaliser le mélange gazeux de molécules solides. Cette

## II – Méthodes et outils analytiques

ligne de vide est identique à celle utilisé en SPE-UV et nous permet de réaliser les réactions de thermolyses grâce au four connecté au cryostat.

Les réactifs seront chargés dans des portes échantillons spécifiques nous permettant de connaitre la quantité de produit utilisé pour les différentes expériences. La quantité de réactif de départ déposé et de 5 mg pour chaque analyse.



**Figure II-7** : Porte échantillon. (1 : Réactif liquide ; 2 : Réactif solide)

### 3. Système de photolyse

Le choix d'une source lumineuse dépend de deux facteurs, à savoir la puissance lumineuse et la répartition spectrale de la lumière.

La puissance lumineuse ou flux énergétique correspond à la puissance électrique de la source lumineuse. Elle est déterminée par la masse de produits à irradier au cours du temps, ainsi que le rendement quantique de la réaction photochimique.

Sa distribution spectrale doit correspondre aux spectres d'absorption et d'activation du réactif. L'utilisation de filtres, permettra de déterminer le domaine spectral d'irradiation et de réaliser ainsi une excitation sélective.

La lampe que nous avons utilisée pour réaliser les réactions de photolyse est une lampe à mercure Oriel Instrument de 100 W. Elle se trouve dans un boîtier Oriel qui nous permettra de concentrer le faisceau lumineux sur notre échantillon.

De plus, cette lampe est parfaitement adaptée à l'irradiation des précurseurs envisagés qui ont une transition énergétique entre 220 et 290 nm. Or, la distribution spectrale de cette lampe, représentée sur le schéma 3, nous montre que les raies émises s'étendent entre 200 et 1100 nm.

La sélectivité de notre irradiation sera finalisée par l'utilisation de filtre ne laissant passer que des longueurs d'onde de 254 nm ou 365 nm.

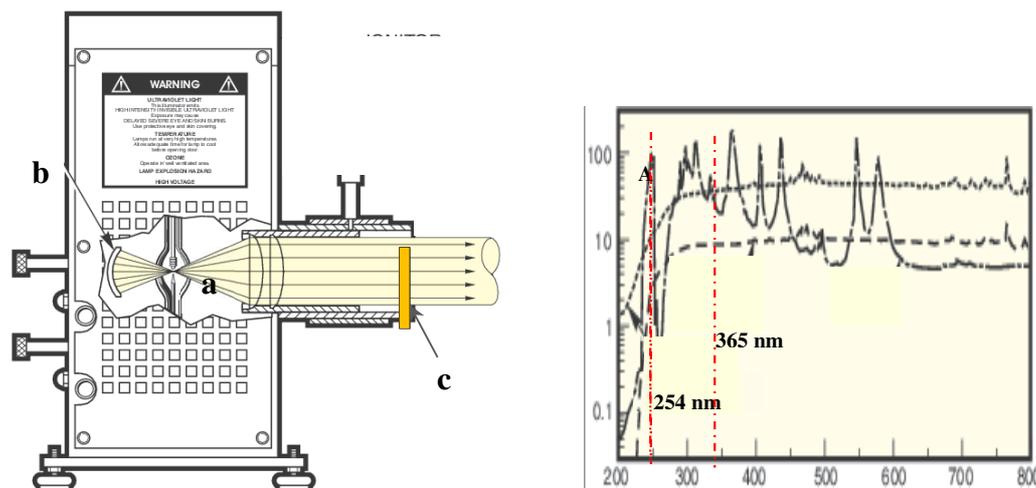


Schéma 2 : Boîtier Oriel et distribution spectrale de la lampe à mercure 100W

L'irradiance de notre lampe a été mesurée avec un spectroradiomètre de marque AVANTES. Elle a une valeur de  $0,6 \text{ mW/cm}^2$ . Cette irradiance sera suffisante pour pouvoir réaliser les réactions de photolyse dans de bonnes conditions.

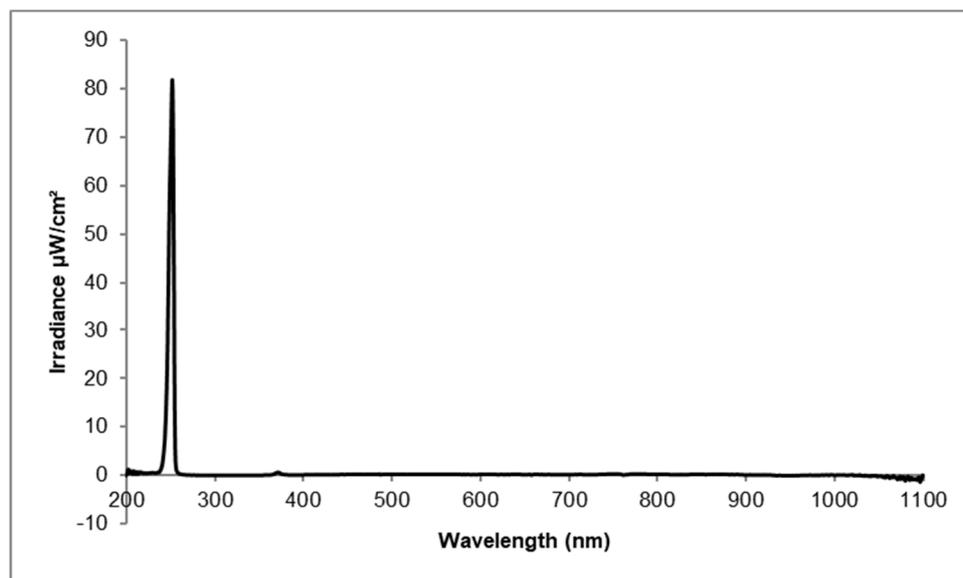


Figure II-8 : : Irradiance de notre lampe à mercure à 254 nm

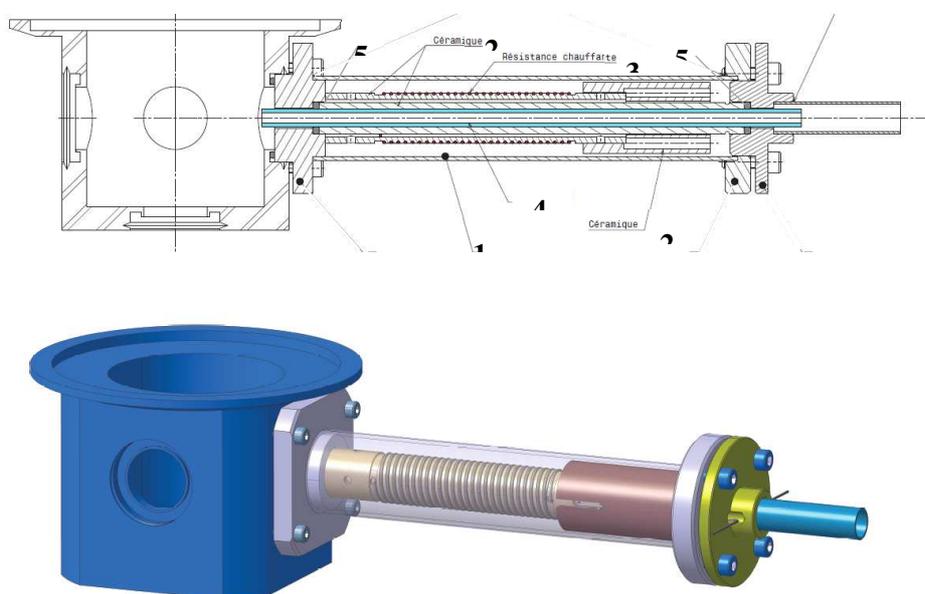
#### 4. Le four de thermolyse

Afin de permettre l'obtention d'espèces réactives après dégradation thermique, il a fallu fabriquer un four à haute température pouvant s'adapter au cryostat. Ce four devait être construit de façon à n'avoir aucune incidence sur la température de la matrice. De plus, il devait

## II – Méthodes et outils analytiques

avoir une puissance suffisante pour avoir accès aux hautes températures rapidement et de façon stable.

Le four est donc divisé en trois parties. Si l'on va de l'extérieur vers l'intérieur, il se trouve dans un tube en inox de 3 cm de diamètre (1) lui-même entouré de laine thermo résistante, évitant une trop forte perte de chaleur. Ensuite, à l'intérieur de ce tube en inox, on trouve une céramique de 2 cm de diamètre (2) sur laquelle est entourée notre résistance chauffante (3). Le métal utilisé pour la résistance est le tantale. En effet, ce métal a plusieurs avantages. Tout d'abord, il est très résistant à la corrosion à pression atmosphérique. D'autre part, il nous permet d'accéder à des hautes températures (~1000°C).



**Schéma II-3 : Plan du four de thermolyse**

Enfin, la dernière partie du four est composée d'un tube en quartz (4) sur lequel on va trouver de part et d'autre des joints toriques (5), permettant d'isoler le tube de l'extérieur, et ainsi d'avoir un vide poussé ( $10^{-6}$ mbar). Ce tube de 7 mm de diamètre extérieur, est en contact direct avec la céramique avec une marge de 0.5 mm pour la dilatation pendant la chauffe. C'est dans ce tube que va se réaliser la thermolyse éclair (Flash Vacuum Thermolysis).

### 5. Avantages de cette technique

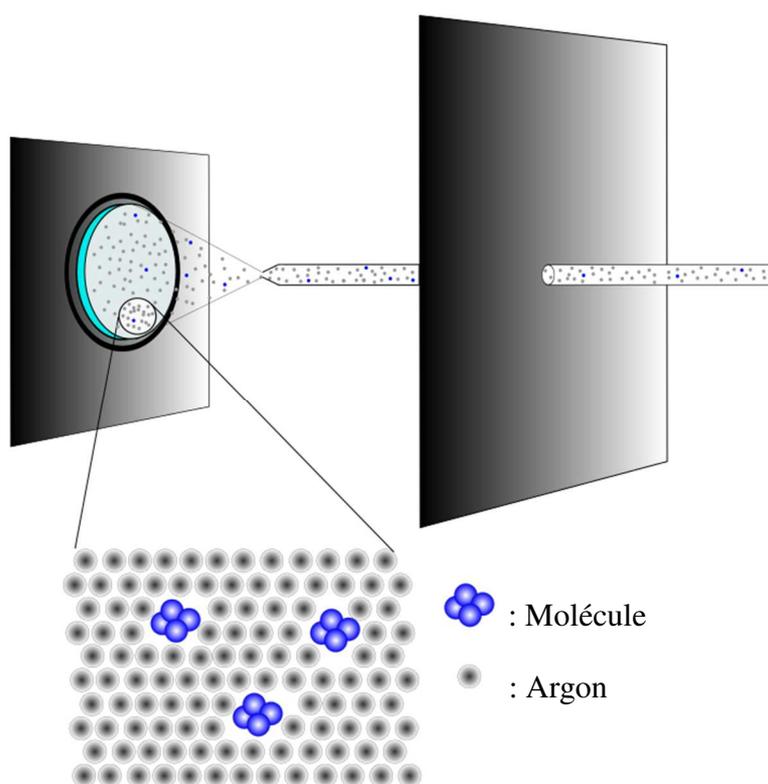
L'analyse d'une matrice d'argon à basse température présente plusieurs avantages :

## II – Méthodes et outils analytiques

En effet, elle permet de caractériser et déterminer la structure de nouvelles espèces réactives qui à température ambiante, ont une durée de vie de quelques nanosecondes.

Les molécules piégées entre les molécules d'argon, ne pourront pas avoir de transitions de rotations.

Et enfin, la matrice d'argon peut être assimilée à un milieu dilué. En effet, la molécule piégée sera isolée au milieu d'un grand nombre de molécules d'argon ne permettant pas les interactions entre molécules.



**Schéma 4** : Principe du piégeage en matrice

L'isolement en matrice d'argon à basse température, nous permet ainsi de confirmer des mécanismes réactionnels grâce à la caractérisation de « l'intermédiaire réactionnel ».

### C. Méthode de calculs

La modélisation joue un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale, en permettant de fournir des informations sur la nature des bandes ou sur la géométrie d'une molécule, qui ne sont pas toujours disponibles directement par l'expérience, ainsi que les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la réaction de thermolyse. Dans notre cas, elle sera essentielle, notamment pour l'interprétation de nos différents spectres expérimentaux :

- Calcul des énergies d'ionisations corrélées aux spectres photoélectroniques

## II – Méthodes et outils analytiques

- Calcul des vibrations liées aux spectres infrarouges obtenus

### 1. Détails des calculs

Aussi, dans la suite de ce manuscrit, tous les calculs seront réalisés avec le logiciel Gaussian 16<sup>104</sup>. L'approche Natural Bond Orbital (NBO)<sup>105</sup> permettra de déterminer les densités électroniques entre les atomes des molécules étudiées, reliées à leurs structures de Lewis. Enfin, les différentes orbitales moléculaires seront tracées avec le logiciel Gaussview 6.0.

### 2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L. Thomas<sup>106</sup> et E. Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faut attendre le milieu des années 1960 et les contributions de P. Hohenberg, W. Kohn<sup>107</sup> et W. Kohn et L. Sham<sup>108</sup>, pour que s'établisse le formalisme théorique sur lequel repose les méthodes actuelles.

Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ces différentes fonctionnelles, sont désignées dans *Gaussian* par un groupe de lettres qui correspondent, la plupart du temps, aux initiales des auteurs, avec la première partie désignant la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation (ex : B3-LYP)

Les premières méthodes à avoir été développées, sont les méthodes d'approximation de la densité locale (LDA). Dans ce modèle, qui s'appuie sur les propriétés d'un gaz uniforme d'électrons, la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) dv$$

Avec  $\varepsilon_X(\rho(\vec{r}))$  le terme d'échange et  $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$  le terme de corrélation.

Cette famille de fonctionnelles s'est avérée être efficace pour la modélisation de systèmes homogènes, mais conduit généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies de liaison.

Pour pallier les défauts de ces méthodes LDA, le gradient de la densité électronique a été pris en compte dans l'énergie d'échange. Ce deuxième type de fonctionnelle correspond aux fonctionnelles GGA. La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW). Nous obtenons ainsi les fonctionnelles BLYP, BPW86 et BPW91.

### 3. Méthodes DFT

Les applications de la théorie de la fonctionnelles de la densité sont multiples, et permettent aujourd'hui de connaître les propriétés électroniques détaillées de nombreux systèmes moléculaires, notamment grâce à l'utilisation d'une troisième classe de fonctionnel, appelée fonctionnelle hybride.

Le succès de ces fonctionnelles est dû au fait que leurs précisions sont équivalentes aux fonctionnelles les plus performantes (MP2) avec un temps de calcul grandement réduit. La plus connue d'entre elle est la méthode B3LYP qui, encore aujourd'hui, s'avère être très efficace pour la modélisation de systèmes organiques et inorganiques.

Toutes ces fonctionnelles hybrides, intègrent dans leur formules un pourcentage d'échange HF différent permettant de répondre à différentes problématiques expérimentales (état gazeux, solide ou liquide, interaction longue distances, transferts de charge,.....).

### 4. Bases utilisées

L'utilisation d'une méthode de calcul en chimie théorique doit nécessairement s'accompagner du choix d'une base de fonction pour développer la fonction d'onde. L'approche LCAO<sup>109</sup> (Linear Combinaison of Atomic Orbital) permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système. Le choix de cette base est déterminant, car il permet de choisir la précision du calcul. Plus la précision sera importante, plus le temps de calcul sera long.

Pour les modélisations réalisées dans le cadre de cette étude nous avons utilisé la base, **6-311++G\*\***, développée par John Pople<sup>110</sup>, pour toute les fonctionnelles choisies. Cette base qui a pour forme générale X-YZG avec :

X représentant une combinaison linéaire de X fonctions de gaussienne G pour les orbitales de cœur (de type s)

Y et Z représentant les combinaisons linéaires des fonctions d'ondes primitives pour les orbitales de valence (de type s et p).

## II – Méthodes et outils analytiques

La base étant **6-311++G\*\*** pour la suite de notre étude, les électrons de cœurs seront donc décrits par un ensemble de 6 fonctions gaussiennes. Les électrons de valence seront décrits par 3 fonctions de base de 3 fonctions gaussiennes pour la première et une fonction gaussienne pour les deux autres.

Le ++ correspond aux fonctions diffuses. Cela signifie que l'on prend en compte deux gaussiennes de type s et p pour tous les atomes. Les fonctions diffuses permettent de mieux décrire des systèmes ayant des électrons de valences non liants, comme il en existe pour les carbènes.

Enfin \*\* signifie que nous avons inclus des orbitales virtuelles pour tous les atomes afin de permettre aux électrons de pouvoir s'éloigner du noyau et ainsi de mieux modéliser les interactions longues distances.

### 5. Evaluation théorique des potentiels d'ionisation

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV permet la caractérisation non ambiguë de molécules par leurs potentiels d'ionisation. L'exploitation de cette technique expérimentale est étroitement liée à l'évaluation théorique des potentiels d'ionisation. Ainsi, la confrontation expérience/théorie permet d'obtenir une grande fiabilité dans l'interprétation des spectres de nouvelles molécules synthétisées.

#### a) Théorème de Koopmans

La première approche afin d'interpréter un spectre photoélectronique est l'application du théorème de Koopmans<sup>111</sup>. Le potentiel d'ionisation d'une molécule à couches fermées, ou encore, l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un électron, est considéré comme égal à la valeur négative de l'énergie de l'orbitale d'où l'électron est éjecté.

$$\text{Ainsi} \quad \text{PI} = - \epsilon_i$$

Ce théorème repose sur deux approximations :

L'approximation du cœur gelé : les orbitales de l'ion sont considérées comme identiques à celles de la molécule neutre, la réorganisation électronique intervenant lors de l'ionisation est donc négligée.

## II – Méthodes et outils analytiques

L'approximation de l'énergie de corrélation : l'énergie de corrélation correspond à la prise en compte des répulsions instantanées entre électrons. Lors du processus SCF (Self Consistent Field) d'un calcul Hartree-Fock, le mouvement d'un électron est décrit dans le champ moyen créé par les autres électrons. Les interactions électron-électron instantanées étant négligées les électrons sont donc considérés comme non corrélés.

Cette énergie est fonction du nombre d'électrons  $N$ . En pratique, elle diminue quand  $N$  décroît. L'énergie de corrélation de l'ion est donc en principe différente de celle de la molécule neutre, phénomène non pris en compte lors de l'approximation de Koopmans.

La valeur exacte du potentiel d'ionisation vertical peut s'exprimer, comme

$$PI = -\epsilon_i - E_R + E_C \quad E_R \text{ et } E_C \text{ étant } > 0$$

avec  $E_R$ : énergie de réorganisation électronique  
 $E_C$ : énergie de corrélation

Le succès dans l'approximation de Koopmans réside dans la compensation qui s'établit fréquemment entre  $E_R$  et  $E_C$ . Cependant, cette compensation est rarement atteinte. Par exemple, un tel théorème s'est révélé être un échec pour des molécules aussi simples que  $N_2$  et  $F_2$ .

### b) Méthode $\Delta$ SCF

Une seconde méthode plus rigoureuse usuellement appelée "méthode  $\Delta$ SCF" permet de tenir compte des effets de la réorganisation électronique. Elle consiste à calculer la différence entre l'énergie totale de l'ion formé et celle de la molécule neutre.

$$PI = E_{ion}^{SCF} - E_{mol.neutre}^{SCF}$$

Si la structure géométrique de l'ion est identique à celle de la molécule neutre, le potentiel d'ionisation calculé sera le potentiel d'ionisation appelé vertical.

En revanche, si l'ion est considéré dans son état fondamental (géométrie optimisée), le potentiel d'ionisation déterminé sera le potentiel d'ionisation dit adiabatique. Si la méthode  $\Delta$ SCF résout le problème de la réorganisation électronique, une évaluation satisfaisante des potentiels d'ionisation implique la prise en compte de l'énergie de corrélation électronique.

## II – Méthodes et outils analytiques

---

Ceci implique un traitement au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Parmi ces méthodes "post Hartree-Fock", nous pouvons citer parmi les plus utilisées les méthodes d'interaction de configuration (IC), de multiconfiguration SCF (MCSCF), les méthodes Complete Active Space SCF (CASSCF), ...

Ainsi, la méthode  $\Delta$ SCF avec prise en compte de la corrélation a prouvé son efficacité pour les calculs des énergies d'ionisation des molécules. En effet, les résultats obtenus en DFT se sont avérés être proches des valeurs expérimentales.

Le choix d'un bon compromis qualité/coût de calcul c'est donc imposé et nous avons choisi d'utiliser la méthode du potentiel d'ionisation appelé vertical, qui présente deux atouts majeurs :

- la possibilité de prendre en compte directement la réorganisation électronique
- une économie en coût de calcul

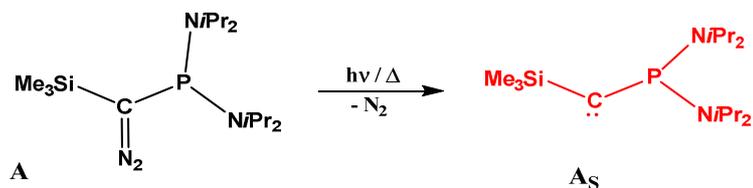
### D. Recherche de la méthode de calcul optimale (Benchmark)

La caractérisation d'espèces transitoires de façon directe, est un exercice délicat nécessitant l'utilisation de méthodes spécifiques et des conditions expérimentales adaptées. Or, comme nous avons pu le voir précédemment, la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV a permis à notre groupe d'obtenir des spectres photoélectroniques de molécules élusives en phase vapeur et le piégeage en matrice d'argon, qui a été développé lors de cette thèse, permettra de piéger à très basse température des molécules réactives à l'état solide.

Aussi, afin d'interpréter les résultats expérimentaux (spectres IR et spectres SPE-UV) le plus précisément possible, nous avons réalisé une étude théorique test avec les fonctionnelles les plus fréquemment utilisées. Nous avons choisi pour cette étude trois familles de fonctionnelles :

- B97D<sup>112</sup>, M11L<sup>113</sup>, (GGA)
- B3LYP<sup>114</sup>, SOGGA11-X<sup>115</sup>, M06<sup>116</sup>, M06-2X<sup>116</sup>, PBE1PBE<sup>117</sup> (hybrides)
- WB97XD<sup>118</sup> et CAM-B3LYP<sup>119</sup> (interaction longue distance).

Le composé **A** sera notre molécule modèle pour le choix de la fonctionnelle, car cette  $\alpha$ -diazophosphine conduit à un phosphinocarbène<sup>89</sup> après photolyse ou thermolyse, qui a pu être caractérisé par RMN en phase liquide comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographique précédente.



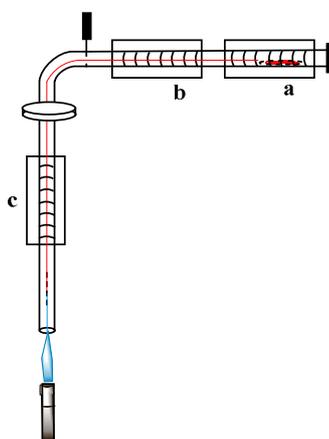
**Figure II-9** : Obtention du phosphinocarbène **As** après thermolyse ou photolyse

## II – Méthodes et outils analytiques

### 1. Etude expérimentale (SPE) et théorique

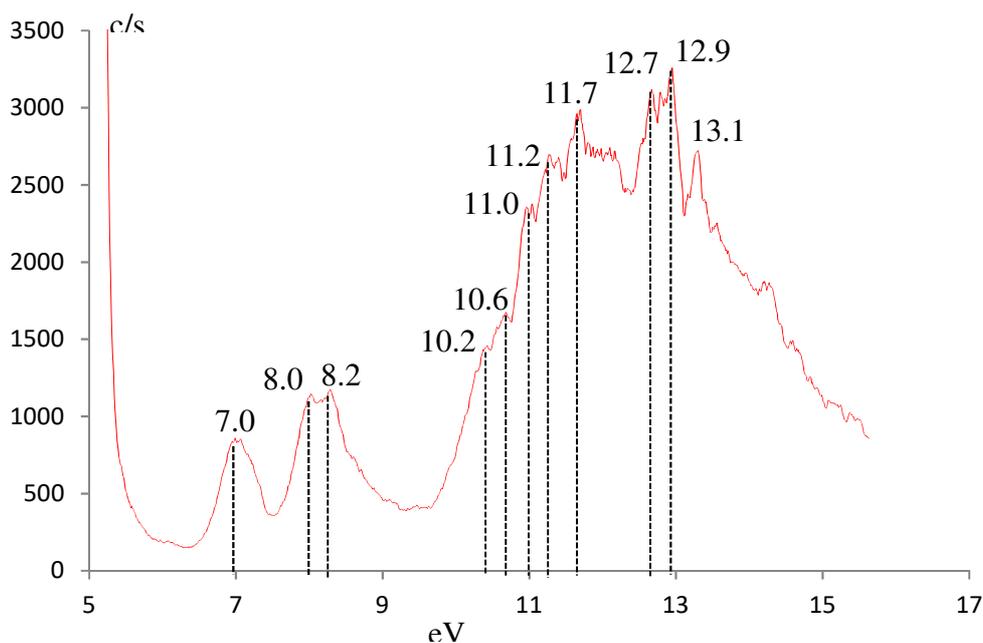
#### a) Confrontation expérience / théorie pour l' $\alpha$ -diazophosphine

Afin d'avoir la signature spectrale de la diazophosphine **A** en phase gaz il a fallu trouver les bonnes conditions de thermolyse pour éviter sa décomposition. Pour cela, nous avons utilisé deux fours externes et un four interne. Les deux fours externes (**a** et **b**) avaient une température proche de la température de vaporisation de notre précurseur ( $90^{\circ}\text{C}$ ). Le four interne (**c**) était à une température de  $110^{\circ}\text{C}$ . La différence de température entre les trois fours a permis d'éviter de condenser notre produit durant son parcours. Cette vaporisation s'est réalisée à une pression de  $4.10^{-5}$  mbar.



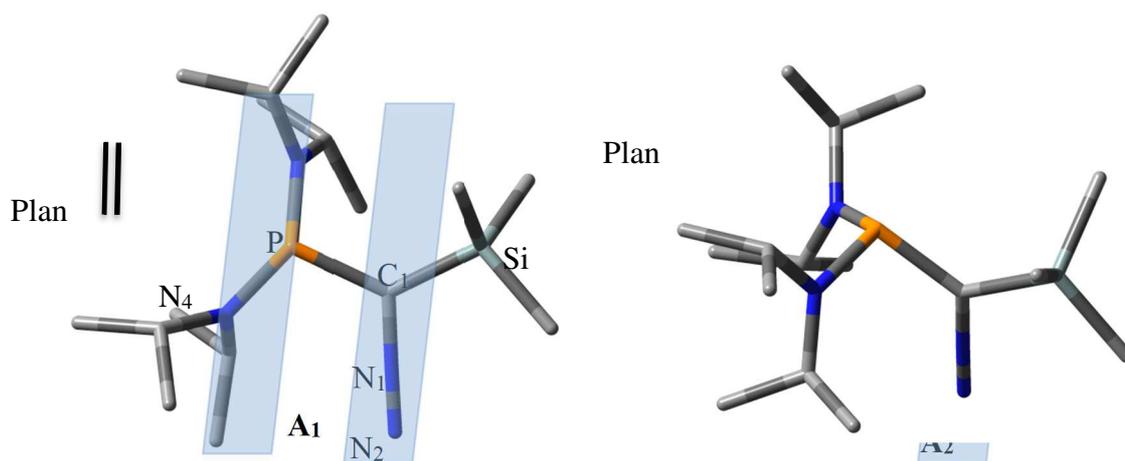
**Figure II-10** : Ligne de vide utilisée pour la vaporisation ou la thermolyse

Le spectre obtenu est représenté ci-dessous. Nous observons une première bande, large centrée à  $7.0$  eV, suivie d'un massif plus intense et plus large avec un premier sommet à  $8.0$  eV. Ces 2 bandes sont suivies d'un massif entre  $10.0$  et  $15.0$  eV.



**Figure II-11** : Spectre photoélectronique du composé diazoïque A

L' $\alpha$ -diazophosphine peut se présenter sous la forme de plusieurs isomères, et rotamères autour de la liaison P-C<sub>1</sub>. L'étude de la surface d'énergie potentielle de ce composé, a montré qu'il existait deux formes énergétiquement plus favorables, à savoir les rotamères **A<sub>1</sub>** et **A<sub>2</sub>** (tableau 4). La forme **A<sub>1</sub>** correspond à la structure géométrique ayant la paire libre du phosphore dans le même plan que PCN<sub>1</sub>N<sub>2</sub>. Pour la forme **A<sub>2</sub>** la paire de l'atome de phosphore est perpendiculaire au le plan PCN<sub>1</sub>N<sub>2</sub>.



**Figure II-12** : Rotamères de l' $\alpha$ -diazophosphine

## II – Méthodes et outils analytiques

Quel que soit la méthode utilisée, la forme **A<sub>2</sub>** est l'isomère de rotation le plus stable (10 kcal.mol<sup>-1</sup>). Ainsi, seul l'isomère **A<sub>2</sub>** sera pris en compte pour le choix de notre méthode analytique.

**Tableau 5** : Comparaison de la stabilité thermodynamique entre la forme **A<sub>1</sub>** et la forme **A<sub>2</sub>** (kcal.mol<sup>-1</sup>)

Méthode DFT	ΔG			Méthode DFT	ΔG		
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	ΔG <sub>A1</sub> - ΔG <sub>A2</sub>		A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	ΔG <sub>A1</sub> - ΔG <sub>A2</sub>
<b>B3LYP</b>	-1481.65	-1481.66	<b>10.7</b>	<b>M06-2X</b>	-1481.17	-1481.19	<b>11.0</b>
<b>B97D</b>	-1481.06	-1481.08	<b>9.8</b>	<b>PBE1PBE</b>	-1480.32	-1480.33	<b>11.1</b>
<b>M11L</b>	-1481.41	-1481.43	<b>11.7</b>	<b>WB97XD</b>	-1481.36	-1481.38	<b>11.3</b>
<b>SOGGA11-X</b>	-1481.38	-1481.40	<b>10.4</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	-1481.12	-1481.14	<b>11.4</b>
<b>M06</b>	-1480.94	-1480.97	<b>11.1</b>				

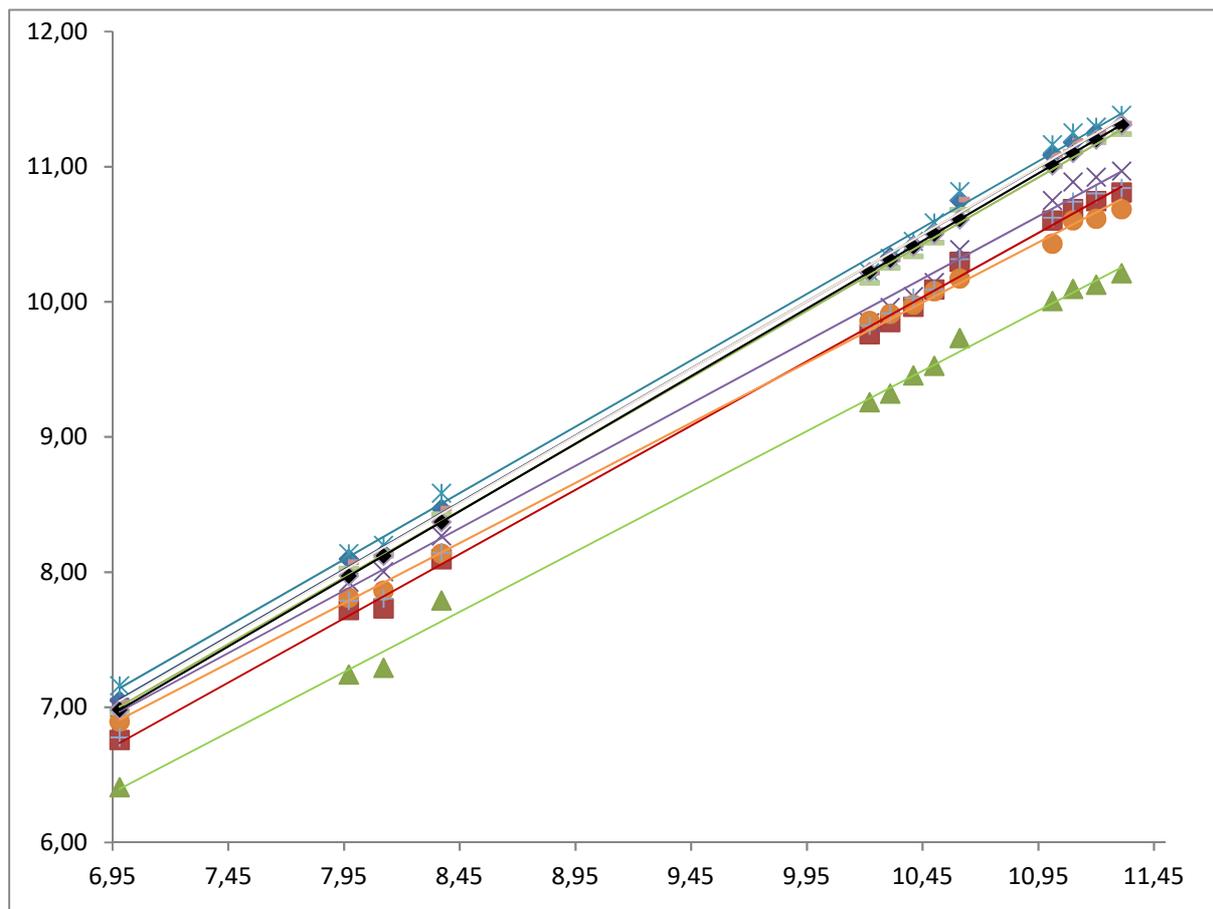
Les onze premiers potentiels d'ionisation de cette molécule ont été calculés avec les neuf méthodes analytiques que nous avons choisies précédemment. La base utilisée 6-311++G\*\* est la même pour l'ensemble des calculs.

La comparaison directe des énergies d'ionisation obtenues avec les différentes fonctionnelles et les valeurs des potentiels d'ionisation issus de notre spectre expérimental a été reportée dans le tableau ci-dessous (tableau 5).

## II – Méthodes et outils analytiques

B97D	M11L	B3LYP	SOGGA11X	M06	M062X	PBE1PBE	wB97XD	CAM-B3LYP	Exp
6.41	6.89	6.76	7.04	7	7.16	6.78	6.96	7.05	<b>6.98</b>
7.24	7.81	7.72	8.07	7.92	8.14	7.79	8.02	8.1	<b>7.97</b>
7.29	7.86	7.73	8.14	8	8.2	7.8	8.12	8.14	<b>8.21</b>
7.79	8.14	8.09	8.47	8.27	8.58	8.14	8.43	8.47	-
9.26	9.86	9.76	10.22	9.84	10.22	9.82	10.14	10.22	<b>10.22</b>
9.32	9.91	9.85	10.31	9.96	10.32	9.91	10.25	10.33	<b>10.31</b>
9.46	9.98	9.96	10.42	10.04	10.45	10.03	10.33	10.42	-
9.53	10.08	10.09	10.53	10.14	10.58	10.09	10.44	10.51	-
9.73	10.17	10.3	10.76	10.38	10.82	10.32	10.68	10.75	<b>10.61</b>
10.01	10.43	10.6	11.09	10.75	11.16	10.62	11	11.09	<b>11.01</b>
10.09	10.6	10.68	11.19	10.89	11.25	10.74	11.11	11.18	<b>11.2</b>

**Tableau 6 :** Comparaison des potentiels d'ionisation (eV) calculés à partir de neuf fonctionnelles avec les valeurs expérimentales



**Figure II-13 :** Comparaison des potentiels d'ionisation issus des optimisations de neuf fonctionnelles avec les valeurs expérimentales (B97D, B3LYP, M06, M06-2X, M11L, PBE1PBE, SOGGA11X, wB97XD, M06-2X, CAM-B3LYP, Exp.)

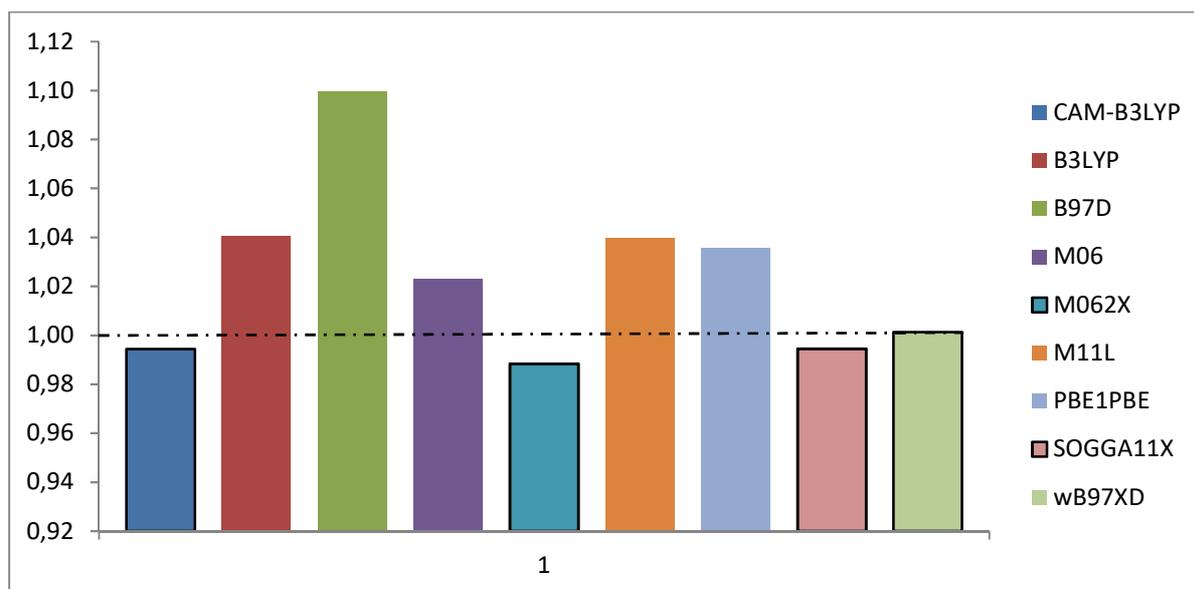
Nous constatons une forte disparité entre les valeurs théoriques des énergies d'ionisation et les valeurs expérimentales. Nous pouvons ainsi diviser ces différentes fonctionnelles en trois groupes.

Le premier groupe comprenant la fonctionnelle B97D, correspond à la méthode traduisant le moins bien les valeurs expérimentales. En effet, la fonctionnelle B97D sous-estime les PI d'environ 0.6 eV (% erreur de 10%).

Le second groupe, comprenant les fonctionnelles B3LYP, M06, M11L et PBE1PBE, montre des courbes de tendances qui dérivent vers les hauts potentiels d'ionisation avec des valeurs légèrement inférieures aux PI expérimentaux (% erreur entre 3 et 4%).

Enfin, le troisième groupe comprenant les fonctionnelles CAM-B3LYP, wB97XD, M06-2X et SOGGA-11X, ont des courbes de tendance qui suivent quasi parfaitement la courbe expérimentale avec des coefficients de corrélation compris entre 0.9978 et 0.9990.

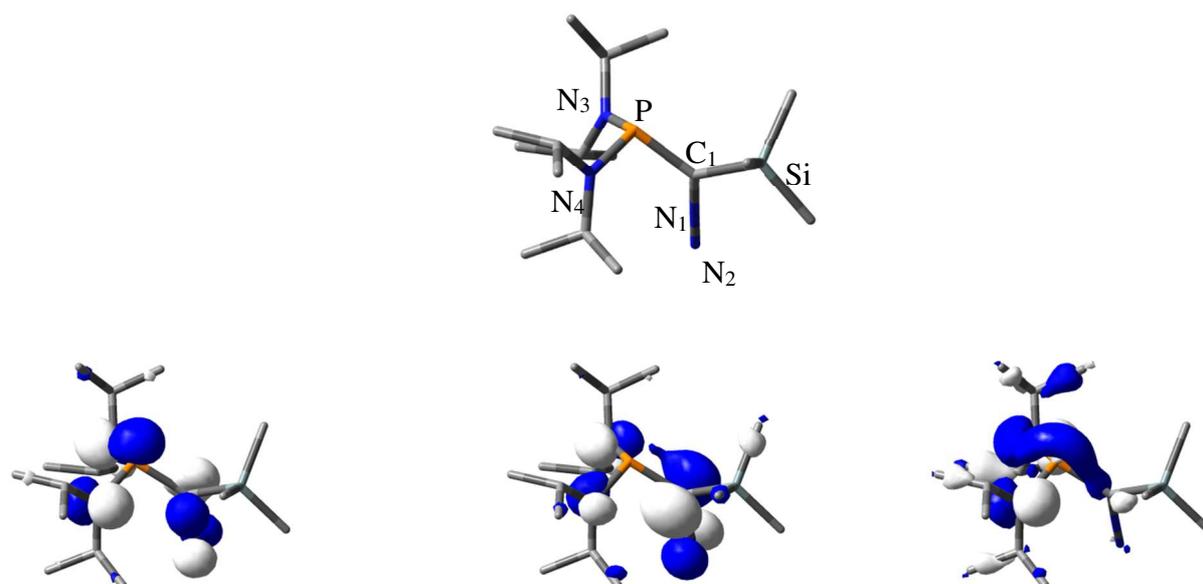
## II – Méthodes et outils analytiques



**Schéma II-5 :** Pourcentage d’erreurs entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les potentiels d’ionisation du composé diazoïque en fonction des méthodes utilisées

Ces tendances, sont résumées dans le schéma ci-dessus. Le bon accord entre l’expérience et la théorie pour ces quatre fonctionnelles (CAM-B3LYP, wB97XD, M06-2X et SOGGA-11X), se caractérise par un pourcentage d’erreur d’environ 2%.

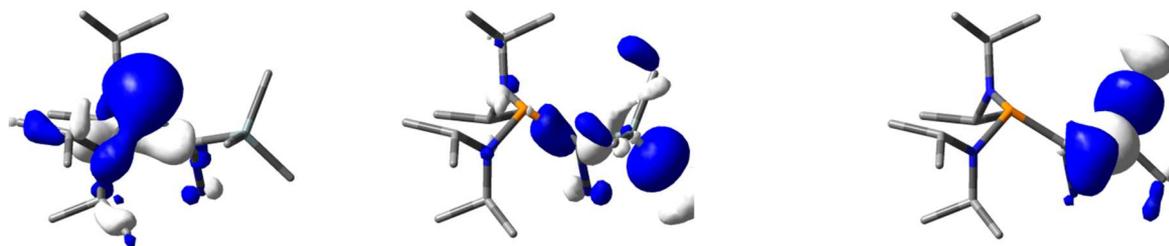
Afin de donner une interprétation de notre spectre photoélectronique la plus rigoureuse possible, nous avons analysé la nature des premières orbitales moléculaires occupées correspondant aux PI décrit précédemment, l’OM<sub>1</sub> correspondant à la HOMO.



OM<sub>1</sub>:  $n_p, (\pi_{C1N1}, n^{\pi}_{N3,4})-n_{N2}$  (7.0)

OM<sub>2</sub>:  $\pi_{C1N1} - n_{N2}, n^{\pi+}_{N3,N4}$  (8.0)

OM<sub>3</sub>:  $n^+_{N3,4} + n_p$  (8.2)



OM<sub>4</sub> : n<sub>P</sub> (10.2)

OM<sub>5</sub> :  $\sigma_{C1Si} + \sigma_{SiC(Me)}$  (10.3)

OM<sub>6</sub> :  $\sigma_{Si}$  (10.6)

**Figure II-14** : Orbitales moléculaires les plus hautes occupées pour la diazophosphine A

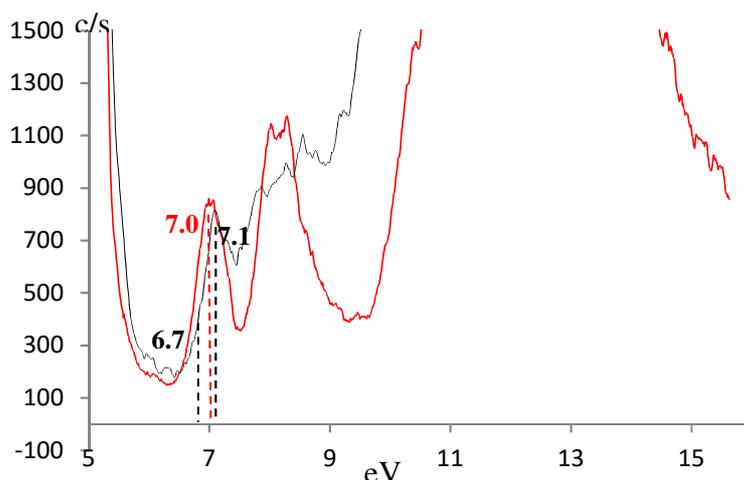
### ( ) : Valeurs expérimentales

Nous pouvons ainsi attribuer la première bande centrée à 7.0 eV à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la paire libre du phosphore en combinaison avec la liaison  $\pi_{C1N1}$ , la paire libre n<sub>N2</sub> et les paires libre n<sub>N3</sub> et n<sub>N4</sub> des groupements aminos. La bande suivante centrée à 8.0 eV comprend 2 ionisations différentes à savoir l'éjection des électrons localisés sur les OM<sub>2,3</sub>. L'OM<sub>2</sub> est une combinaison de la liaison  $\pi_{C1N1}$  et la paire libre n<sub>N2</sub> antiliante avec les paires libre n<sub>N3</sub> et n<sub>N4</sub> des groupements aminos. L'OM<sub>3</sub> a une nature correspondant à la paire libre du phosphore en interaction avec les paires libres des azotes aminos N<sub>3</sub> et N<sub>4</sub>. La nature de l'OM<sub>4</sub> a un fort poids sur la paire libre du phosphore. Enfin, les bandes se trouvant autour de l'épaule centrée à 10.6 eV correspondent aux ionisations OM<sub>5</sub> et OM<sub>6</sub> localisées essentiellement dans les liaisons  $\sigma_{SiC}$ .

### *b) Confrontation expérience / théorie pour le phosphino-carbène*

Afin de réaliser la décomposition thermique de l' $\alpha$ -diazophosphine, il a été nécessaire de trouver les bons paramètres de température. Ainsi l'obtention de l'espèce réactive en phase gaz a été obtenue avec le four de vaporisation (a) à 90°C, le four de thermolyse (b) à 300°C et le four interne (c) à une température de 250°C.

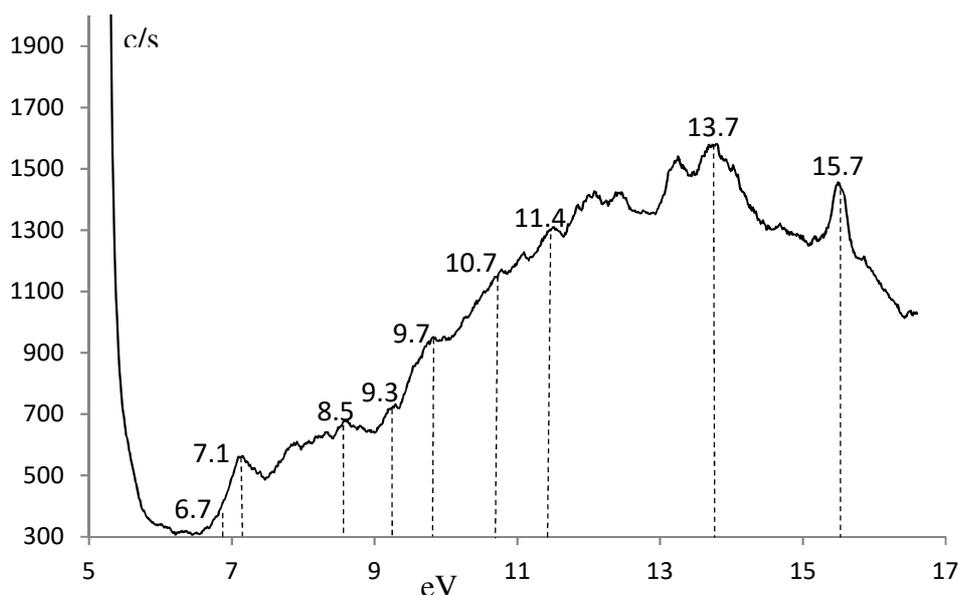
## II – Méthodes et outils analytiques



**Figure II-15 :** Comparaison des spectres photoélectroniques des produits obtenus **avant** et **après thermolyse** de l' $\alpha$ -diazophosphine

En effet, jusqu'à la montée en température de notre four de thermolyse à 200°C, le spectre du produit n'évoluait pas. En revanche, à partir de 300°C, le spectre obtenu ne correspondait plus au produit de départ, comme nous pouvons le voir sur la figure II-14. Les premières bandes, correspondant aux ionisations des orbitales moléculaires présentes sur le groupement diazoïque, ont disparu pour laisser place à une bande moins intense, légèrement déplacée vers les hauts potentiels d'ionisation.

De plus, le diazote a pu être identifié grâce à son ionisation caractéristique à 15.7 eV, apportant un bon argument à l'obtention du carbène.



**Figure II-16 :** Spectre photoélectronique obtenu après thermolyse de **As**

Le spectre photoélectronique de notre espèce après thermolyse se compose de (cf Fig **II-12**) :

- une première bande à 7.1 eV avec un épaulement à 6.7 eV
- une seconde bande centrée à 8.5 eV,
- une troisième bande centrée à 9.7 eV constituée d'un épaulement à 9.3 eV.
- un massif centré à 13.7 eV comportant deux épaulements à 10.7 et à 11.4 eV.

Concernant l'étude théorique du carbène, les résultats sont reportés sur le tableau ci-dessous (tableau 6).

## II – Méthodes et outils analytiques

**Tableau 7 :** Comparaison des potentiels d'ionisation issus des optimisations de neuf fonctionnelles avec les valeurs expérimentales

B97D	M11L	B3LYP	SOGGA11X	M06	M062X	PBE1PBE	wB97XD	CAM-B3LYP	Exp
6.38	6.84	6.46	6.67	6.71	6.79	6.47	6.6	6.54	<b>6.70</b>
6.96	7.48	7.22	7.32	7.28	7.36	7.18	7.23	7.27	<b>7.07</b>
7.64	8.33	8.03	8.36	8.18	8.48	8.05	8.26	8.26	<b>8.52</b>
8.63	9.35	9.08	9.39	9.07	9.36	9.08	9.24	9.32	<b>9.27</b>
8.77	9.44	9.19	9.49	9.19	9.49	9.18	9.37	9.43	-
9.16	9.75	9.61	9.97	9.65	10.05	9.68	9.84	9.94	<b>9.71</b>
9.58	10.21	10.14	10.44	9.98	10.38	10.11	10.24	10.37	-
9.97	10.44	10.43	10.77	10.46	10.88	10.38	10.68	10.65	-
10.03	10.47	10.53	10.86	10.5	10.95	10.47	10.74	10.78	<b>10.72</b>
10.17	10.62	10.66	11	10.67	11.07	10.62	10.87	10.93	<b>11.04</b>
10.34	10.85	10.88	11.24	10.92	11.31	10.85	11.12	11.15	-

## II – Méthodes et outils analytiques

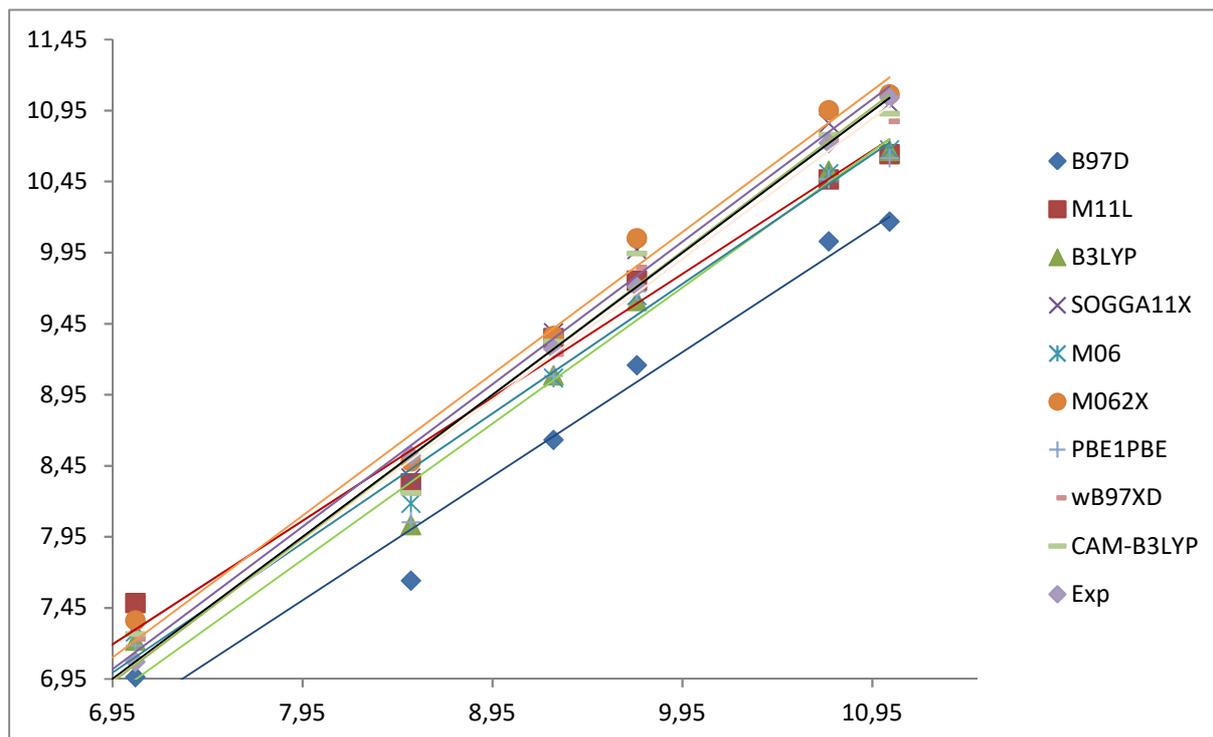


Schéma II-6 : Comparaison des potentiels d'ionisation issus des optimisations de neuf fonctionnelles avec les valeurs expérimentales (**B97D**, **M11L**, **B3LYP**, **SOGGA11X**, **M06**, **M06-2X**, **PBE1PBE**, **wB97XD**, **CAM-B3LYP**, **Exp.**)

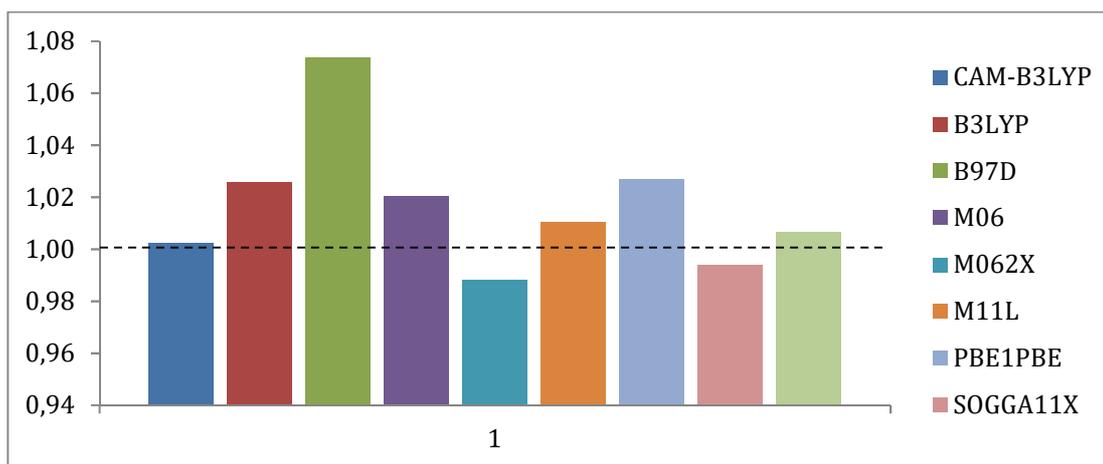
Globalement, la confrontation des résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques montre la même tendance que pour le composé diazoïque.

En effet, la fonctionnelle B97D sous-estime toujours les potentiels d'ionisation, et donne des résultats très éloignés des valeurs expérimentales (pourcentage d'erreur d'environ 7%).

Le deuxième groupe comprenant les fonctionnelles B3LYP, M06, M06-2X et PBE1PBE, traduit comme pour le produit de départ, les orbitales moléculaires du carbène de façon correcte (pourcentage d'erreur entre 2 et 3%).

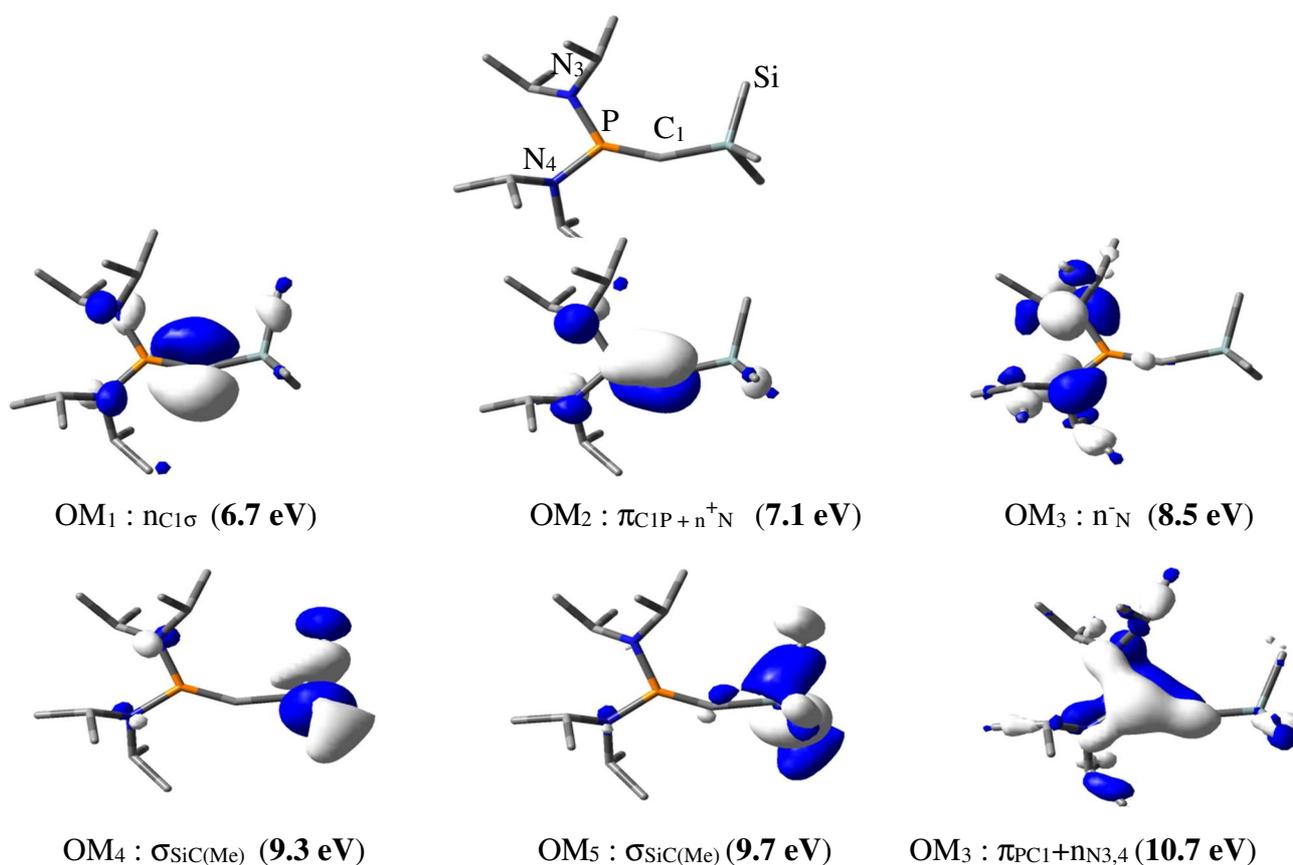
Enfin, le dernier groupe à un pourcentage d'erreur d'environ 1%. Ainsi, ce sont à nouveaux les fonctionnelles CAM-B3LYP, wB97XD, SOGGA11X et M11L qui permettent d'obtenir les valeurs théoriques les plus en accord avec les données expérimentales.

## II – Méthodes et outils analytiques



**Schéma II-7 :** Pourcentage d'erreurs entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les potentiels d'ionisation du carbène en fonction des fonctionnelles utilisées

A nouveau, l'interprétation de notre spectre photoélectronique a été réalisée en analysant la nature des premières orbitales moléculaires correspondant aux PI décrits dans le tableau ci-dessus.



**Figure II-17 :** Orbitales moléculaires les plus hautes occupées pour le carbène As

( ) : Valeurs expérimentales

## II – Méthodes et outils analytiques

La première bande centrée à 7.1 eV a un épaulement situé à 6.7eV. Cet épaulement correspond à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la paire libre du carbone carbénique  $n_{C1}\sigma$ . Le sommet de cette bande centrée à 7.1 eV, correspond quant à lui, à l'ionisation de la liaison  $\pi_{C1P}$  avec un petit poids sur les paires libres des azotes  $n_{N(iPr2)}$ . La liaison  $\pi_{C1P}$  peut également être interprétée comme la délocalisation de la paire libre du phosphore dans la vacante du carbène.

La bande suivante centrée à 8.5 eV correspond aux ionisations des paires libres des azotes  $n_{N(iPr2)}$ . La bande à 9.3 eV correspond à l'ionisation des liaisons  $\sigma_{SiC(Me)}$  dans le plan  $\sigma$  et la bande à 9.7 peut être interprétée comme cette même liaison  $\sigma_{SiC(Me)}$  dans le plan  $\pi$ . Enfin, nous avons attribué la bande à 10.5 eV à la combinaison liante de la liaison  $\pi_{PC1}$  aux paires libres des azotes  $n_{N(iPr2)}$ .

### c) Conclusion

Cette confrontation entre l'expérience (SPE-UV) et la théorie nous a permis de sélectionner quatre fonctionnelles (CAM- B3LYP, wB97XD, SOGGA11X et M11L) qui traduisent correctement les potentiels d'ionisation du carbène et de son précurseur diazoïque.

L'interprétation d'un spectre infrarouge étant très fortement dépendant de la structure de la molécule, nous allons donc poursuivre notre étude test en sélectionnant la méthode DFT nous offrant la meilleure interprétation des spectres IR de notre précurseur et de son carbène.

## 2. Etude expérimentale (IR) et théorique

### a) Confrontation expérience / théorie pour l' $\alpha$ -diazophosphine

Pour l'étude des spectres infrarouge, nous avons comparé les valeurs spectrales de neuf vibrations caractéristiques de notre précurseur diazoïque obtenues après piégeage du composé A en matrice d'argon à 5 K, avec les spectres calculés avec les fonctionnelles CAM- B3LYP, wB97XD, SOGGA11X et M11L.

Lorsque l'on compare les valeurs expérimentales des vibrations IR avec les valeurs théoriques, nous constatons que pour le produit de départ toutes les méthodes donnent des valeurs relativement semblables. Le pourcentage d'erreur est de 5% en moyenne avec une

## II – Méthodes et outils analytiques

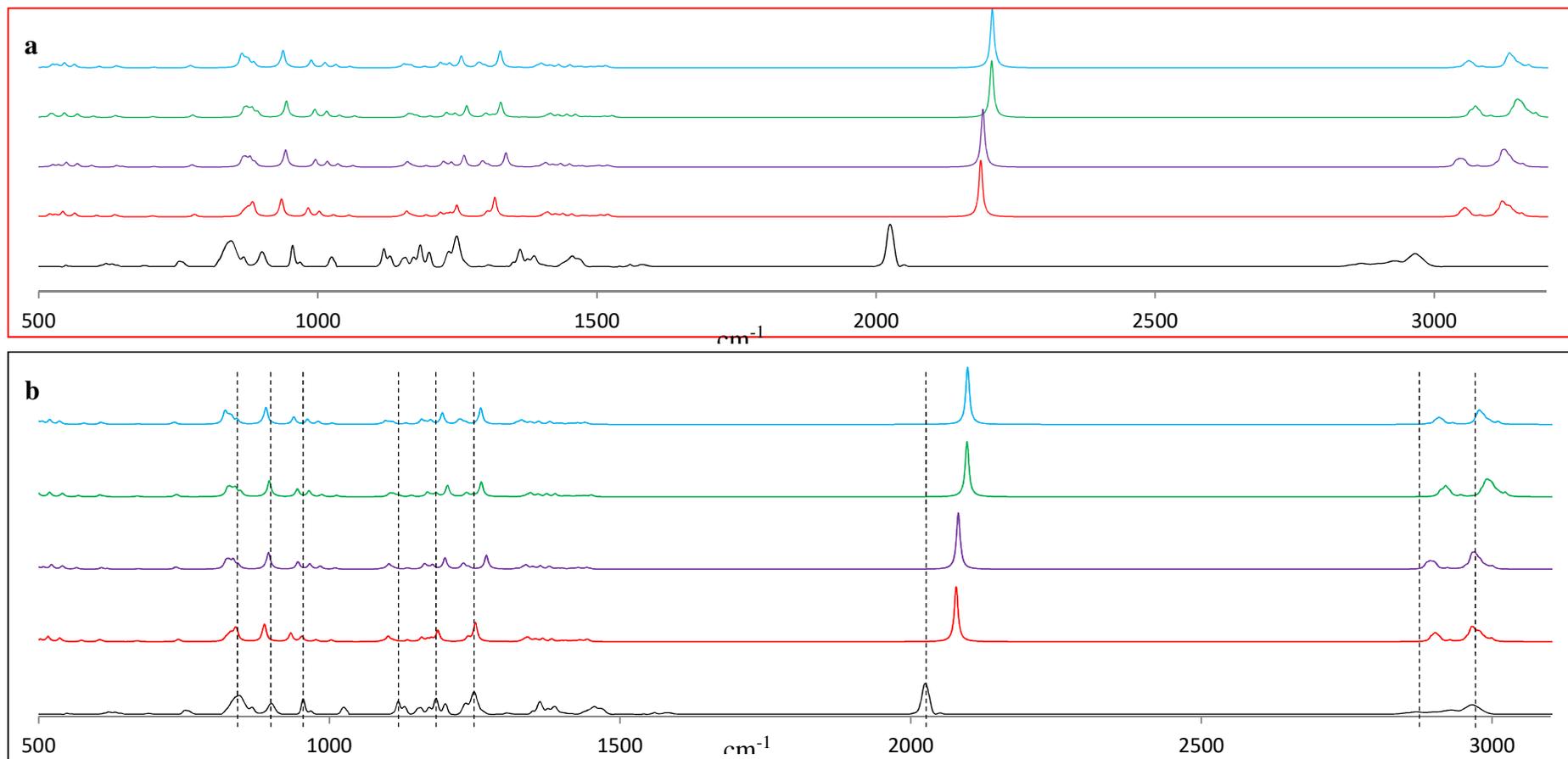
mauvaise modélisation de la vibration  $N_1=N_2$  pour les quatre méthodes mais aussi pour  $\nu_{CH}$  (anharmonicité des vibrations).

**Tableau 8** : Résultats obtenus par les différentes fonctionnelles pour les vibrations IR de l' $\alpha$ -diazophosphine **A** (unité :  $cm^{-1}$ ) (sans scaling factor)

	wB97XD	M06-2X	SOGGA11X	CAM-B3LYP	Exp
$\nu_{PC}$	595	564	519	520	
$\delta_{dp,a CH_3} (Si)$	865	876	867	867	<b>842</b>
	2.7	3.9	2.9	2.9	
$\nu_{PC1Si}$	942	937	944	935	<b>900</b>
	4.5	3.9	4.7	3.7	
$\nu_{PN}$	995	987	994	982	<b>954</b>
	4.1	3.3	4.0	2.9	
$\nu_{C1N}$	1337	1326	1327	1317	<b>1247</b>
	6.7	6.0	6.1	5.3	
$\delta_{dp,a CH} (iPr)$	1434	1431	1430	1438	<b>1361</b>
	5.1	4.9	4.8	5.4	
$\nu_{N1N2}$	2191	2208	2207	2187	<b>2024</b>
	7.6	8.3	8.3	7.5	
$\nu_{CH}$	3046	3055	3070	3063	<b>2867</b>
	5.9	6.2	6.6	6.4	
$\nu_{CH}$	3127	3130	3155	3130	<b>2964</b>
	5.2	5.3	6.1	5.3	
	<b>5.2</b>	<b>5.2</b>	<b>5.4</b>	<b>4.9</b>	

La figure ci-dessous correspond à la superposition des spectres théoriques obtenus avec les différentes fonctionnelles et le spectre expérimental. Nous constatons que lorsque l'on applique un facteur correctif de 5% à toutes les valeurs théoriques, la fonctionnelle CAM-B3LYP est celle qui se rapproche le plus de notre spectre expérimental. La fréquence de vibration de la liaison  $N_1=N_2$  étant toujours surestimée de l'ordre de 3%.

## II – Méthodes et outils analytiques



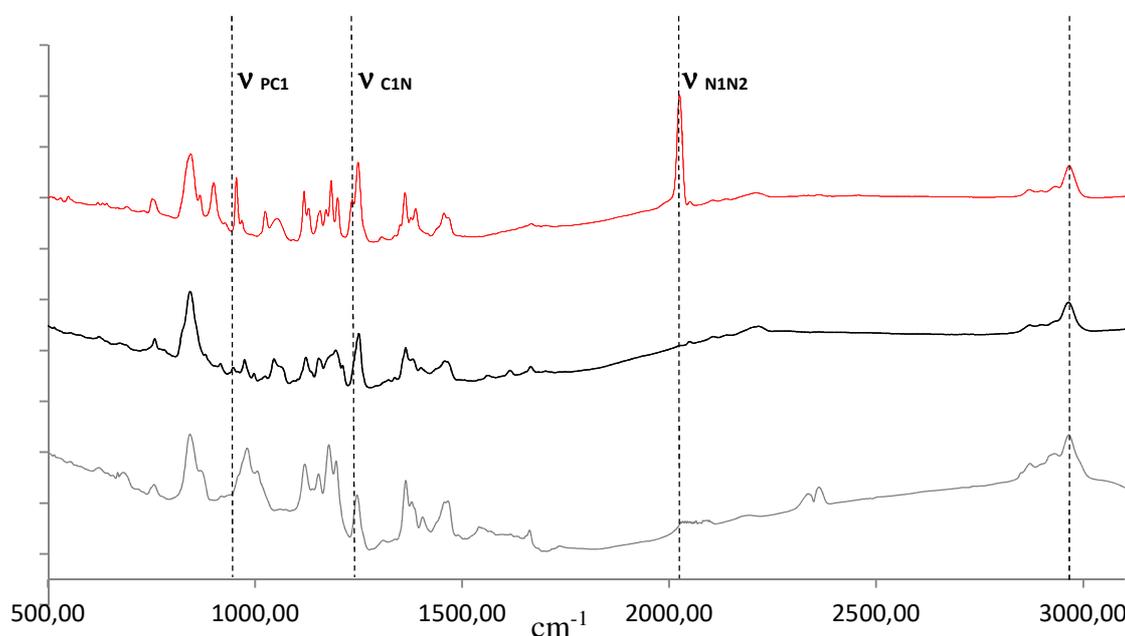
**Figure II-18** : Spectre infrarouge de l' $\alpha$ -diazophosphine **sans** (a) et **avec** (b) prise en compte du facteur correctif de 5% sur les valeurs théoriques. Confrontation des spectres infrarouges obtenus avec les fonctionnelles **CAM-B3LYP**, **SOGGA11X**, **WB97XD** et **M062X** avec le **spectre expérimental** (scaling factor : 0.95).

## II – Méthodes et outils analytiques

### b) Confrontation expérience / théorie pour le phosphinocarbène

Nous avons par la suite, réalisé la même étude pour le carbène correspondant. Ce dernier a été obtenu de deux façons différentes, soit par photolyse, soit par thermolyse du précurseur diazoïque.

Concernant la photolyse, le produit de départ a été piégé sur une fenêtre à 5 K en utilisant l'argon comme gaz vecteur. Lorsque le dépôt fut suffisamment concentré, nous avons réalisé une photolyse de la molécule à une longueur d'onde de 254 nm pendant 8h. Ce temps d'irradiation s'est avéré suffisant pour que l'on ne détecte plus la présence de la vibration de la liaison  $N_1=N_2$  ( $\nu_{NN}$ ) caractéristique.



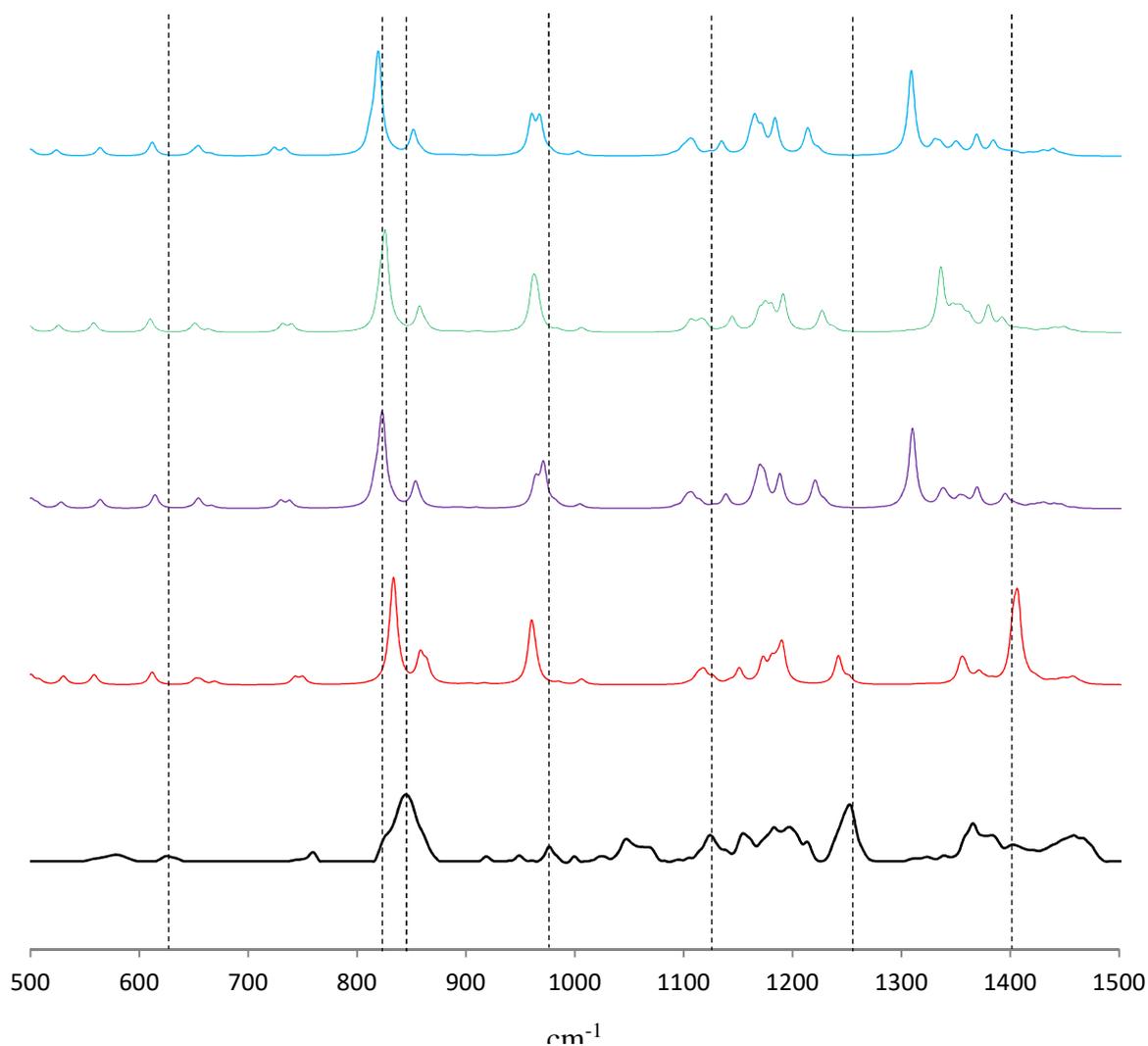
**Figure II-19 :** \_\_\_\_\_ spectre du composé diazoïque ; \_\_\_\_\_ spectre infrarouge du carbène obtenu par photolyse ; \_\_\_\_\_ spectre infrarouge du carbène obtenu par thermolyse

La réaction de thermolyse a été mise en place avec un four de vaporisation à 90°C où se trouvait notre produit de départ, suivi d'un four à 350°C permettant cette thermolyse. Les conditions sont en fait les mêmes que celles utilisées pour les expériences de spectroscopie photoélectronique précédemment décrites.

Nous remarquons que l'utilisation, soit de la photolyse, soit de la thermolyse, nous permet d'enregistrer un spectre comparable, avec un peu moins d'impureté en ce qui concerne la réaction de photolyse (figure II-18).

## II – Méthodes et outils analytiques

Ces valeurs expérimentales ont donc été comparées aux spectres infrarouges modélisés du carbène avec les fonctionnelles **wB97XD**, **M06-2X**, **SOGGA11X** et **CAM-B3LYP**. Afin d'être cohérent avec l'étude faite précédemment, nous avons d'office appliqué à toutes les valeurs théoriques un coefficient d'erreur de 5%.



**Figure II-20** : Spectre infrarouge du carbène avec la prise en compte du facteur correctif de 5% sur les valeurs théoriques. Confrontation des spectres infrarouges obtenus avec les fonctionnelles **CAM-B3LYP**, **SOGGA11X**, **WB97XD** et **WB97XD** avec le spectre **expérimental**

## II – Méthodes et outils analytiques

	wB97XD	M06-2X	SOGGA11X	CAM-B3LYP	Exp
$\nu_{\text{SiC}}$	652	653	649	646	<b>620</b>
	4.9	5.1	4.5	4.0	
$\delta_{\text{dp,a CH}_3}$ (Si)	823	817	826	825	<b>825</b>
	0.2	1.0	0.1	0.0	
$\delta_{\text{dp,b CH}_3}$ (Si)	853	851	860	848	<b>840</b>
	1.5	1.3	2.3	0.9	
$\nu_{\text{PN}}$	970	966	960	951	<b>975</b>
	0.5	0.9	1.6	2.5	
$\nu_{\text{CN}}$	1104	1104	1111	1102	<b>1122</b>
	1.6	1.6	1.0	1.8	
$\nu_{\text{a, CH}_3}$ (Si)	1219.0	1216.0	1230.0	1228.0	<b>1255</b>
	3.0	3.2	2.0	2.2	
$\nu_{\text{a, CH}_3}$ (iPr)	1335	1329	1350	1340	<b>1369</b>
	2.5	3.0	1.4	2.2	
$\nu_{\text{PC}}$	<b>1310</b>	<b>1309</b>	<b>1335</b>	<b>1390</b>	<b>1419</b>
	8.3	8.4	6.3	2.1	
$\nu_{\text{CH}}$	2894	2903	2917	2903	<b>2900</b>
	0.2	0.1	0.6	0.1	
$\nu_{\text{CH}}$	2967	2977	2990	2970	<b>2964</b>
	0.1	0.4	0.9	0.2	
	<b>2.6</b>	<b>2.8</b>	<b>2.3</b>	<b>1.8</b>	

**Figure II-21** : Résultats obtenus par les différentes fonctionnelles pour les vibrations IR du carbène  $\text{As}$ . (unité :  $\text{cm}^{-1}$ )

Le pourcentage d'erreur moyen est d'environ 2% pour toutes les fonctionnelles avec un meilleur résultat pour la fonctionnelle **CAM-B3LYP**. La différence la plus notable entre les spectres théoriques se situe sur la vibration de la liaison P-C<sub>1</sub> ( $\nu_{\text{PC1}}$ ). En effet, la fréquence varie de  $110 \text{ cm}^{-1}$  pour la fonctionnelle **M06-2X** à  $20 \text{ cm}^{-1}$  pour la fonctionnelle **CAM-B3LYP** par rapport à la valeur expérimentale. Cette valeur signifierait que la liaison PC1 correspondrait plus à une triple liaison ( $\text{P}\equiv\text{C}$  :  $1278 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui avait été postulé par Guy Bertrand.

Ainsi, la fonctionnelle la plus performante pour l'analyse des spectres infrarouge s'avère être la fonctionnelle **CAM-B3LYP**.

## II – Méthodes et outils analytiques

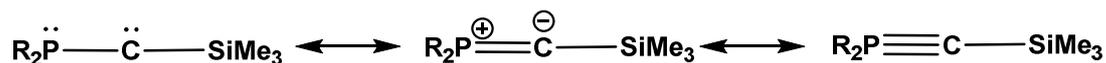


Figure II-22 : Forme mésomère de l'α-phosphino-carbène As

### c) Effet de base et prise en compte du solvant

Afin de vérifier qu'il n'y avait pas de variations importantes de nos résultats lorsque nous prenions des bases plus ou moins étendues nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques pour 3 bases différentes. De plus, nous avons également modélisé l'effet du solvant (ici l'argon) en l'introduisant dans le calcul sous forme d'un champ moyen ( $\epsilon$ ), pour déterminer s'il pouvait modifier les valeurs observées. Les résultats sont reportés sur le tableau ci-dessous.

	CAM-B3LYP				Exp
	6-31++G**	6-311++G**	def2TZVP	def2TZVP/Arg	
$\nu_{\text{SiC}}$	644	646	650	650	<b>620</b>
$\delta_{\text{dp,a CH}_3}(\text{Si})$	3.7	4.0	4.6	4.6	<b>825</b>
	0.1	0.0	0.4	0.5	
$\delta_{\text{dp,b CH}_3}(\text{Si})$	855	848	854	853	<b>840</b>
	1.8	0.9	1.6	1.5	
$\nu_{\text{PN}}$	953	951	965	963	<b>975</b>
	2.3	2.5	1.0	1.2	
$\nu_{\text{CN}}$	1106	1102	1107	1108	<b>1122</b>
	1.4	1.8	1.4	1.3	
$\nu_{\text{a, CH}_3}(\text{Si})$	1233.0	1228.0	1221.0	1224.0	<b>1255</b>
	1.8	2.2	2.8	2.5	
$\nu_{\text{a, CH}_3}(\text{iPr})$	1397	1340	1343	1343	<b>1369</b>
	2.0	2.2	1.9	1.9	
$\nu_{\text{PC}}$	<b>1413</b>	<b>1395</b>	<b>1407</b>	<b>1400</b>	<b>1419</b>
	0.4	1.7	0.9	1.4	
$\nu_{\text{CH}}$	2920	2903	2911	2911	<b>2900</b>
	0.7	0.1	0.4	0.4	
$\nu_{\text{CH}}$	2985	2970	2973	2975	<b>2964</b>
	0.7	0.2	0.3	0.4	
	<b>1.7</b>	<b>1.7</b>	<b>1.7</b>	<b>1.7</b>	
<i>Temps de calcul</i>	<i>2j/2h/50min</i>	<i>2j/10h/20min</i>	<i>7j/1h/31min</i>	<i>9j/4h/16min</i>	

Figure II-23 Résultats obtenus avec la fonctionnelle CAM-B3LYP en faisant varier la base et l'effet ou non du solvant pour les vibrations IR les plus caractéristiques du phosphinocarbone

## II – Méthodes et outils analytiques

Au vu de ces résultats, nous constatons que l'augmentation de la base n'amène pas de notable amélioration de notre spectre infrarouge. L'apport du solvant ne conduit pas non plus à une plus grande exactitude de notre spectre théorique. En revanche, le temps de calculs est fortement augmenté.

### d) Validation de la méthode de calcul

Pour valider définitivement le choix de la fonctionnelle CAM-B3LYP, nous avons testé sa performance sur la modélisation du carbène que Guy Bertrand a pu caractériser par spectrométrie des rayons X<sup>92</sup>.

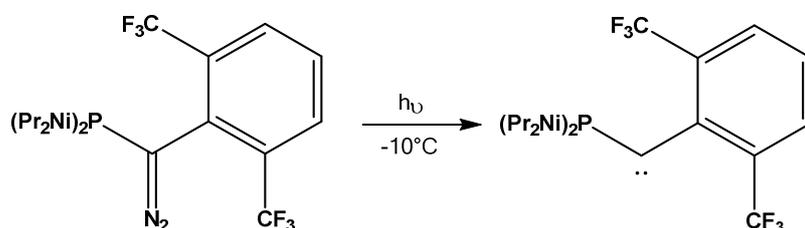


Figure II-24 : Obtention du premier carbène caractérisé par spectrométrie RX

Les paramètres géométriques de la molécule optimisée avec notre méthode de calcul sont en bon accord avec l'expérience avec moins d'1% d'erreur pour les distances et les angles.

Tableau 9 : Comparaison des paramètres géométriques du carbène X

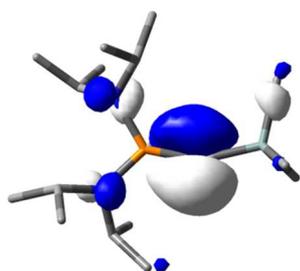
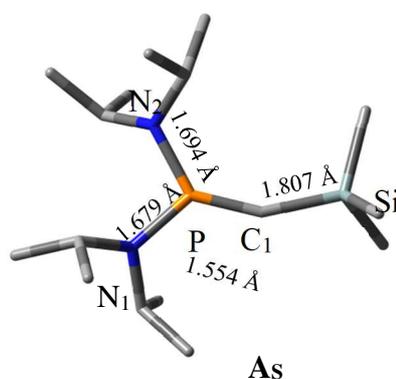
	CAM-B3LYP	Exp.
P-C1	1.548	1.544
C1-C2	1.397	1.39
∠P-C1-C2	160.8	162.1
P-N1	1.672	1.643
P-N2	1.667	1.636
∠N2-P-N1	105.0	105.6
C2-C3	1.424	1.431
C3-C4	1.385	1.372
C4-C5	1.384	1.371
C5-C6	1.385	1.379
C2-C5	1.385	1.391
C6-C7	1.425	

Nous pouvons donc, en considérant les propriétés structurales expérimentales, valider la fonctionnelle CAM-B3LYP pour l'étude de ces phosphinocarbenes.

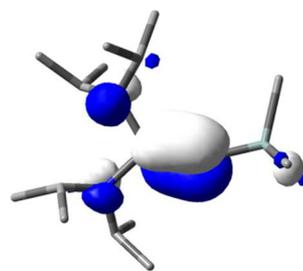
### 3. Conclusion

Une étude théorique confrontant les résultats obtenus après modélisation du précurseur diazoïque choisi et du carbène correspondant, a été réalisée afin de sélectionner la méthode la plus adaptée pour l'interprétation de nos spectres photoélectronique et infrarouge.

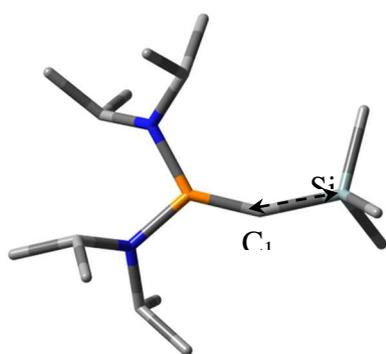
Ainsi, la fonctionnelle **CAM-B3LYP**, avec la base **6-311++G\*\***, s'est avérée être la plus performante fournissant un bon accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques. Ces calculs nous ont permis d'apporter une description fine des propriétés structurales et électroniques des deux espèces étudiées et en particulier du phosphinocarbène qui n'avait jamais été étudié par ces techniques. Elles sont résumées ci-après.



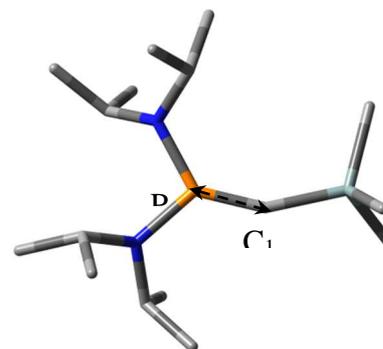
HOMO : 6.70 eV



HOMO -1 : 7.1 eV



$\nu_{PC}$  : 1419  $\text{cm}^{-1}$



$\nu_{SiC}$  : 620  $\text{cm}^{-1}$

## II – Méthodes et outils analytiques

---

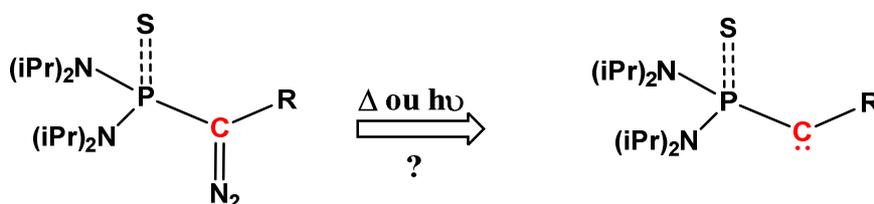
Ces résultats prometteurs nous ont donc incités à poursuivre notre confrontation expérience/théorie, en faisant varier l'environnement autour du centre carbénique. Les précurseurs carbéniques et les carbènes cibles seront caractérisés par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et par spectrométrie infrarouge après piégeage en matrice d'argon. L'ensemble des réactions utilisées afin d'obtenir ces espèces transitoires seront toutes effectuées en ligne.

### Bibliographie

- (104) **Gaussian 16, Revision C.01**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**
- (105) Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *NBO 6.0 : Natural Bond Orbital Analysis Program. J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (16), 1429–1437. <https://doi.org/10.1002/jcc.23266>.
- (106) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23* (5), 542–548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.
- (107) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. 8.
- (108) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (109) Mulliken, R. S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. *Phys. Rev.* **1928**, *32* (2), 186–222. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.32.186>.
- (110) Sander, W. BenzophenoneO-Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25* (3), 255–257. <https://doi.org/10.1002/anie.198602551>.
- (111) Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1* (1–6), 104–113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- (112) Grimme, S. Dispersion Corrections for Density Functional Theory. 42.
- (113) Peverati, R.; Truhlar, D. G. M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (1), 117–124. <https://doi.org/10.1021/jz201525m>.
- (114) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (115) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Communication: A Global Hybrid Generalized Gradient Approximation to the Exchange–Correlation Functional That Satisfies the Second-Order Density-Gradient Constraint and Has Broad Applicability in Chemistry. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135* (19), 191102. <https://doi.org/10.1063/1.3663871>.
- (116) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor Chem Account* **2008**, *120* (1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.

- (117) Ernzerhof, M.; Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation to the Angle- and System-Averaged Exchange Hole. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109* (9), 3313–3320. <https://doi.org/10.1063/1.476928>.
- (118) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–Atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (44), 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>.
- (119) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1–3), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- (120) Rondan, N. G.; Houk, K. N.; Moss, R. A. Transition States and Selectivities of Singlet Carbene Cycloadditions. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (6), 1770–1776. <https://doi.org/10.1021/ja00526a002>.
- (121) Boehme, C.; Frenking, G. Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (8), 2039–2046. <https://doi.org/10.1021/ja9527075>.

## Etude des phospha et thiophospha-carbènes par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et spectrométrie infrarouge



R : H,  $SiMe_3$

Mot clés : Composés diazoïques – Phospha et thiophosphacarbènes – Potentiel d'ionisation (PI)  
– Orbitales moléculaires - Fréquence de vibration – Carbène triplet – Carbène singulet

## III. Etude des phospha et thiophospha-carbènes par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et spectrométrie infrarouge

Comme il vient d'être présenté, l' $\alpha$ -diazophosphine **A** est connue pour se décomposer en un phosphinocarbène qui a une durée de vie suffisante, en solution et en phase gaz, pour avoir pu être détecté à la fois par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et spectrométrie infrarouge après piégeage en matrice d'argon.

Un des objectifs de cette thèse, est de comprendre et rationaliser les effets des hétéroéléments autour du site carbénique, du point de vue des propriétés structurale et électronique. Il est donc apparu nécessaire dans un premier temps, d'aborder ces aspects par la modélisation.

### A. Etude théorique

Seul le composé **A** de la figure ci-dessous a permis d'obtenir un carbène d'une durée de vie suffisante pour pouvoir être caractérisé. Mais qu'en est-il des autres composés présentés ici ? Une étude théorique à la fois sur ces phosphines et thiophosphinediazoliques et leurs carbènes correspondant, a été réalisée, ainsi que les mécanismes réactionnels associés.

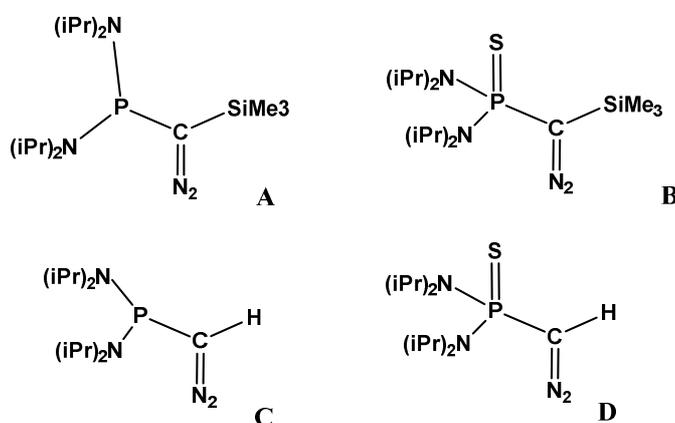


Figure III-1 : Précurseurs étudiés

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

#### 1. Influence des substituants sur les différentes barrières d'activation des carbènes.

##### a) Mécanisme de décomposition des précurseurs A et B

La modélisation du chemin réactionnel pour passer du composé diazoïque au carbène correspondant montre que la présence d'une thiophosphine augmente la barrière d'activation – de 45% – du processus (respectivement 29 kcal.mol<sup>-1</sup> pour A et 42.1 kcal.mol<sup>-1</sup> pour B).

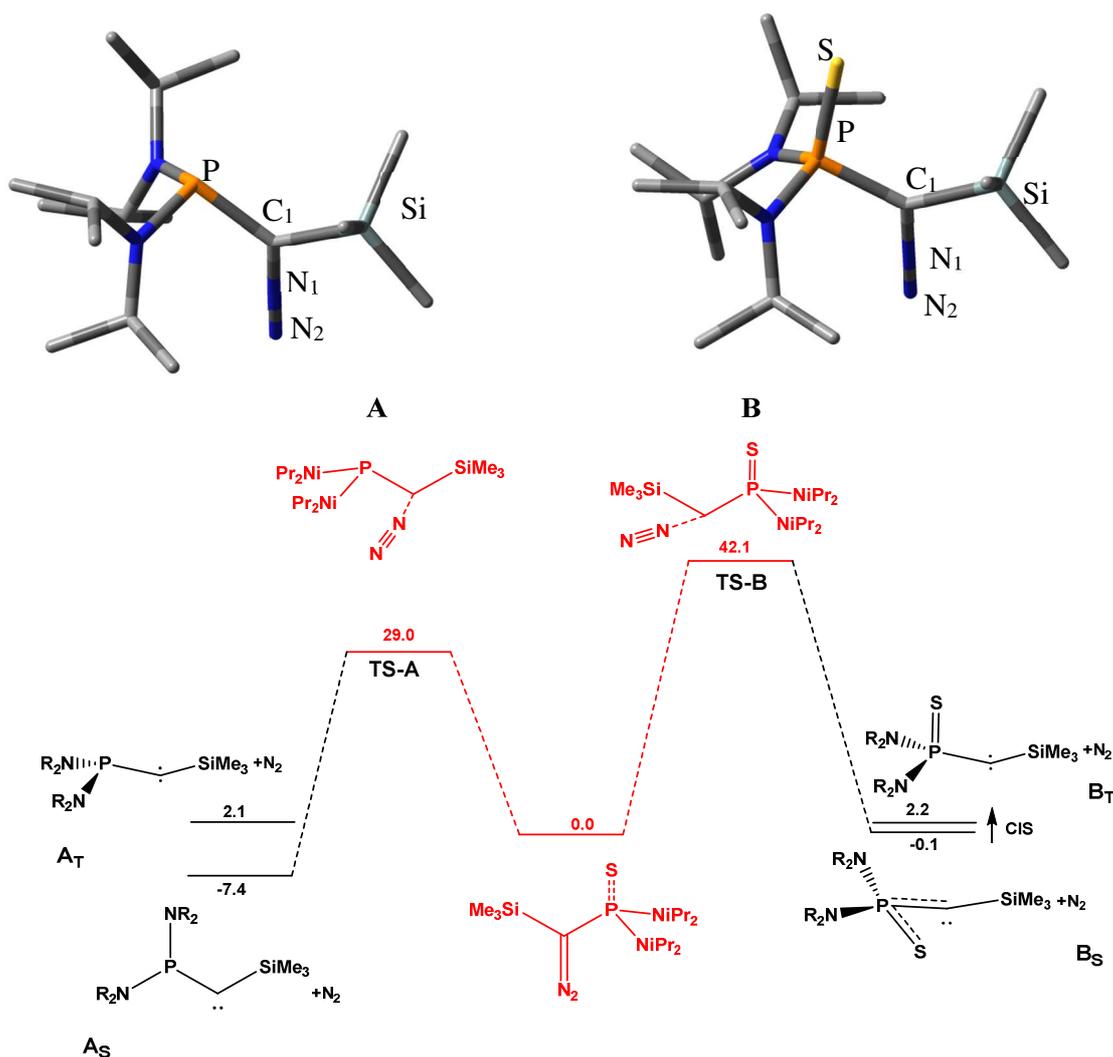
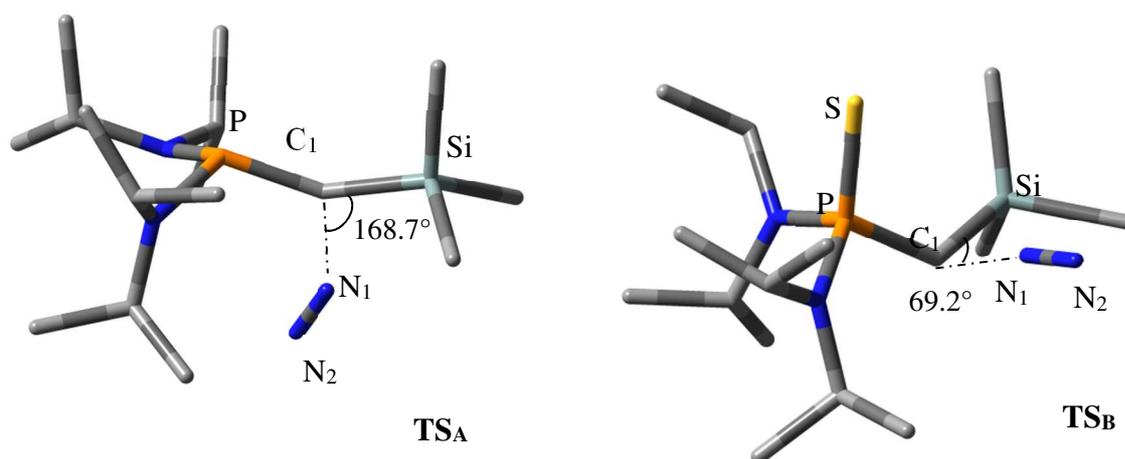


Figure III-2 : Profil réactionnel de décomposition des précurseurs A et B ( $\Delta G$  :kcal.mol<sup>-1</sup>)

L'étude des paramètres géométriques des états de transition révèle que la distance C<sub>1</sub>=N<sub>1</sub> subit une élongation de 41 % (1.819Å) pour A et 62 % (2.090 Å) pour B, impliquant pour les deux mécanismes, le passage par des états de transition tardifs.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

De plus, si l'élimination du diazote se fait à  $168.7^\circ$  entre le plan du carbène Si-C<sub>1</sub>-P et le plan C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> pour le composé **A** l'angle n'est que de  $69.2^\circ$  pour le composé **B**. Cette différence sur les angles d'élimination peut être expliquée par un plus fort encombrement pour la molécule **B**, ne permettant pas l'élimination du diazote dans le plan P-C-Si mais plutôt quasiment perpendiculairement à ce plan.

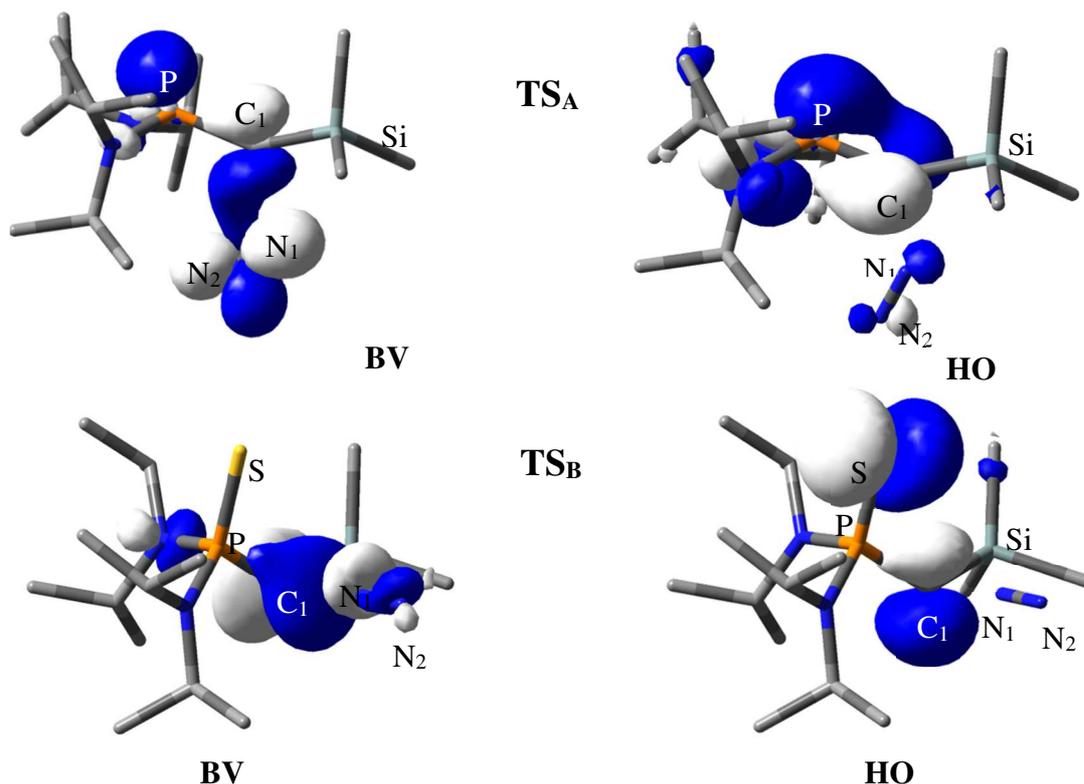


**Tableau 10** : Paramètres géométriques des composés **A** et **B** et de leurs états de transition **TS<sub>A</sub>** et **TS<sub>B</sub>** (distance : Å, angle : °)

	<b>A</b>	<b>TS<sub>A</sub></b>	<b>B</b>	<b>TS<sub>B</sub></b>		<b>A</b>	<b>TS<sub>A</sub></b>	<b>B</b>	<b>TS<sub>B</sub></b>
<b>Si-C<sub>1</sub></b>	1.882	1.844	1.901	1.893	<b>C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	1.290	1.819	1.293	2.090
<b>C<sub>1</sub>-P</b>	1.846	1.690	1.818	1.772	<b>N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	1.133	1.102	1.130	1.092
<b>Si-C<sub>1</sub>-P</b>	119.2	138.0	126.9	130.5	<b>C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	179.4	147.6	179.6	176.4
<b>ΣP</b>	318.0	329.4	320.2	312.5	<b>Si-C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	117.3	105.6	116.2	93.7
<b>C<sub>1</sub>-S</b>			3.057	3.220	<b>P-C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	166.9	27.6	95.6	159.5
<b>P-S</b>			1.968	1.976	<b>Si-C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	-8.0	-168.7	-80.3	-69.2
<b>C<sub>1</sub>-P-S</b>			107.7	118.3					

Du point de vue orbitalaire, la HOMO de l'état de transition possède un fort poids de la paire libre  $n_{C_1}\sigma$  portée par le futur carbone carbénique (C<sub>1</sub>) pour le **TS<sub>A</sub>**. Le **TS<sub>B</sub>** ayant en plus, un poids non négligeable de la paire libre du soufre. Les basses vacantes ont toutes deux un fort poids de la  $\pi^*_{N_1=N_2}$  du diazote.

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes



#### b) Mécanisme de décomposition des précurseurs C et D

Les barrières d'activation permettant la dissociation du diazote des composés **C** et **D** sont comparables à celles calculées pour les composés **A** et **B**. Le fait d'avoir un groupement thiophosphino, augmente la barrière d'activation (10 % : 29 kcal.mol<sup>-1</sup> pour **C** et 32 kcal.mol<sup>-1</sup> pour **D**).

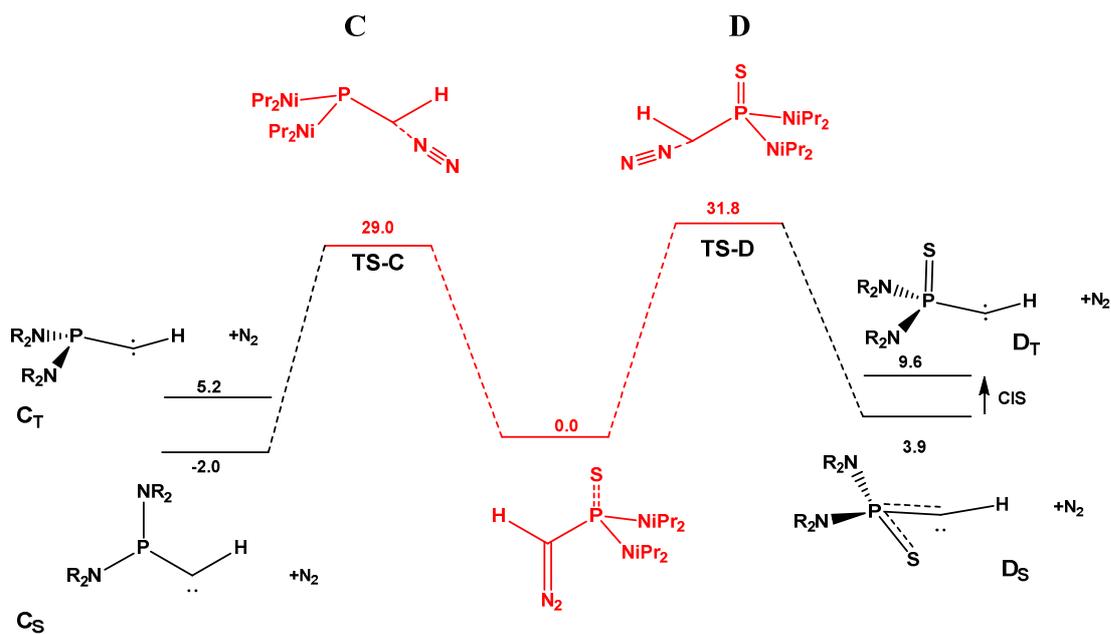
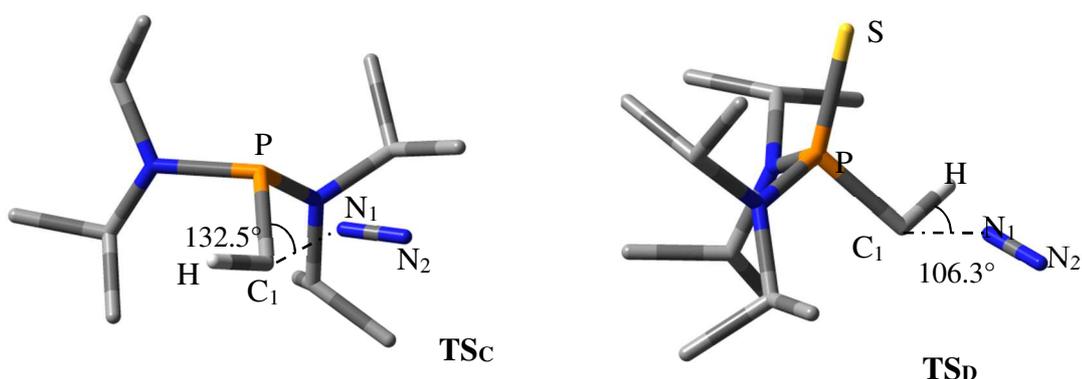


Figure III-3 : Profil réactionnel de décomposition des précurseurs C et D ( $\Delta G$  : kcal.mol<sup>-1</sup>)

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

L'étude des paramètres géométriques des états de transition révèle que la distance  $C_1=N_1$  subit une élongation de 49 % (1.928 Å) pour  $TS_C$  et 53 % (1.975 Å) pour  $TS_D$ , impliquant également le passage par des états de transition tardifs.

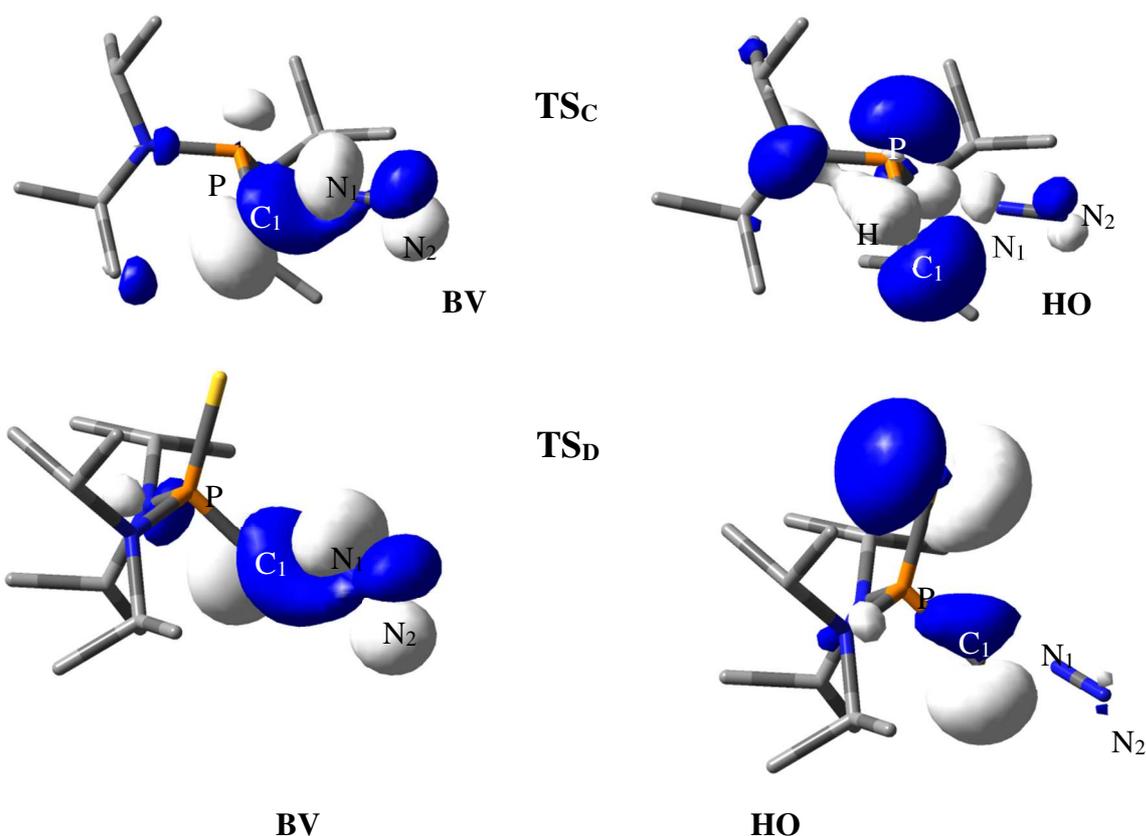
De plus, de façon surprenante, si le fait de remplacer le groupement  $-SiMe_3$  par  $-H$  diminue l'encombrement, l'élimination du diazote pour les composés **C** et **D** se fait sur la même trajectoire, entre le plan du carbène  $H-C_1-P$  et le plan  $C_1-N_1-N_2$  (respectivement  $132.5^\circ$  pour le composé **C** et  $106.3^\circ$  pour le composé **D**).



**Tableau 11** : Paramètres géométriques des composés **C** et **D** et de leurs états de transition  $TS_C$  et  $TS_D$  (distance : Å, angle : °)

	<b>C</b>	$TS_C$	<b>D</b>	$TS_D$		<b>C</b>	$TS_C$	<b>D</b>	$TS_D$
<b>H-C<sub>1</sub></b>	1.081	1.096	1.080	1.095	<b>C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	1.291	1.928	1.297	1.975
<b>C<sub>1</sub>-P</b>	1.836	1.813	1.806	1.785	<b>N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	1.132	1.097	1.126	1.093
<b>H-C<sub>1</sub>-P</b>	122.6	108.32	122.4	104.2	<b>C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	177.5	149.8	178.0	157.3
<b>ΣP</b>	311.1	317.9	317.0	306.3	<b>H-C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	114.8	91.0	114.8	89.3
<b>C<sub>1</sub>-S</b>			3.129	3.248	<b>P-C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	-33.4	-118.4	-48.1	149.1
<b>P-S</b>			1.965	1.966	<b>H-C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	165.2	132.5	156.1	-106.3
<b>C<sub>1</sub>-P-S</b>			112.1	119.9					

Du point de vue orbitalaire, l'orbitale la plus haute occupée des états de transition, présente un fort poids de la paire libre  $nc_1^\sigma$  portée par le futur carbone carbénique ( $C_1$ ) pour  $TS_C$ . L'état de transition  $TS_D$  à de son côté, en plus, un fort poids de la paire libre du soufre. Les basses vacantes ont toutes deux, un fort poids de la  $\pi^*_{N_1=N_2}$  du diazote.



## 2. Influence des substituents sur la stabilité des carbènes

### a) Comparaison entre les carbènes issus de la décomposition des précurseurs A et B

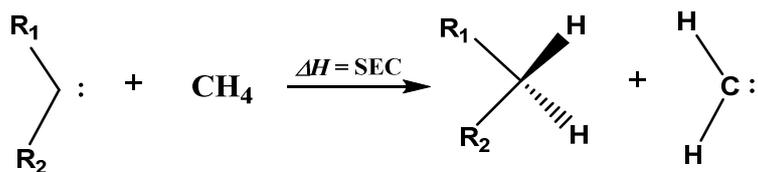
Afin de déterminer quel état électronique du carbène sera privilégié après la thermolyse des précurseurs diazoïques, nous allons réaliser deux calculs différents.

Le premier consiste à comparer l'écart énergétique entre le carbène singulet et le carbène triple ( $\Delta E_{S/T}$ ). L'analyse du mécanisme réactionnel nous montre que, si pour le composé **A** le carbène singulet est thermodynamiquement plus stable que le carbène triplet ( $\neq 9.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), pour le composé **B** les carbènes singulet et triplet sont isoénergétiques.

La seconde, consiste à déterminer l'énergie nécessaire pour l'hydrogénation du carbone carbénique.

Ceci représente le calcul de la Stabilisation Energétique des Carbènes (SEC). Cette réaction d'hydrogénation correspond à un processus homodesmotique, en prenant comme référence le méthylène (Equation 1).

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

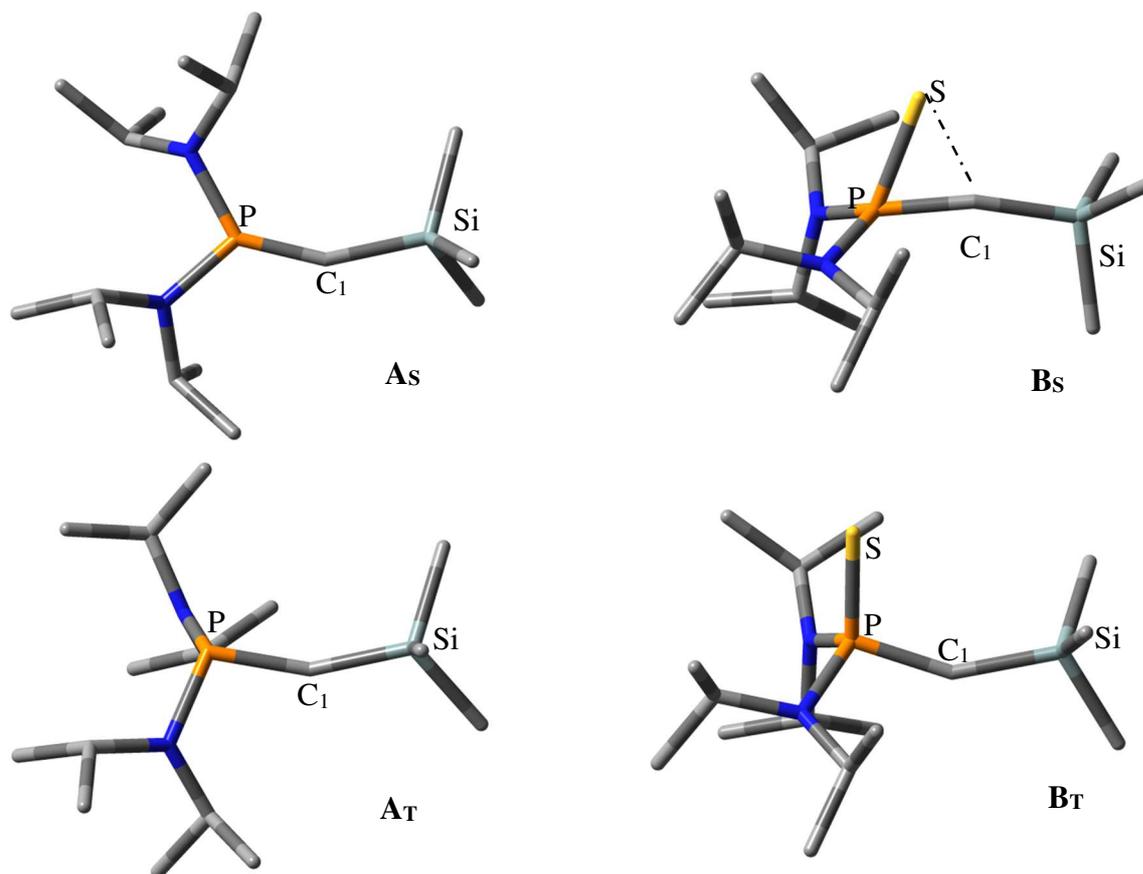


Équation 1 : Détermination de la SEC

Cette méthodologie a été pour la première fois, utilisée par A. Moss<sup>120</sup> afin d'estimer théoriquement, l'énergie nécessaire pour réaliser une cycloaddition sur un carbène. Plus tard, G. Frenking<sup>121</sup> valida cette technique en définissant la nature électronique d'une série de carbènes, grâce à une confrontation avec l'expérience.

D'un point de vue théorique, le SEC correspond à l'enthalpie de la réaction décrite dans l'équation 1. Une valeur positive montrera que les substituants **R**<sub>1</sub> et **R**<sub>2</sub> apportent une plus grande stabilisation du carbone carbénique que l'hydrogène.

Nous avons donc déterminé les structures singulet et triplet issues des précurseurs **A** et **B** que nous avons obtenues après optimisation de la géométrie au niveau CAM-B3LYP/6-311++G\*\*.



### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

**Figure III-4** : Paramètres géométriques des carbènes à l'état singulet (**X<sub>S</sub>**) et triplet (**X<sub>T</sub>**) après optimisation (CAM-B3LYP/6-31++G\*\*). (1)  $sp^2$ , (2)  $sp^3 < sp^2$

D / angle Å / °	A <sub>S,T</sub>		B <sub>S,T</sub>	
	A <sub>S</sub>	A <sub>T</sub>	B <sub>S</sub>	B <sub>T</sub>
Si-C <sub>1</sub>	1.808	1.836	1.819	1.851
C <sub>1</sub> -P	1.554	1.735	1.650	1.748
Si-C <sub>1</sub> -P	155.7	151.0	149.6	149.9
ΣP	360.0 (1)	317.5(2)	351.9(1)	319.5(2)
C <sub>1</sub> -S			1.983	3.002
P-S			2.100	1.978
C <sub>1</sub> -P-S			63.6	107.2

Pour les carbènes **A<sub>S,T</sub>**, nous pouvons observer que la distance C<sub>1</sub>-P subit une réduction de 15 % (1.554 Å) pour **A<sub>S</sub>** et 6 % (1.735 Å) pour **A<sub>T</sub>**, probablement due à l'importante donation de la paire libre du phosphore dans la vacante du carbène à l'état singulet.

Pour les carbènes **B<sub>S,T</sub>**, nous constatons que si la structure de **B<sub>T</sub>** correspond à un carbène triplet, caractérisée notamment par une ouverture de l'angle -P-C<sub>1</sub>-Si- de 18%, la structure géométrique de **B<sub>S</sub>** en revanche ne correspond pas à un carbène singulet. En effet, la liaison C<sub>1</sub>-S très courte (1.983 Å) correspond à une liaison covalente traduisant cette espèce plutôt comme un phosphathiirène.

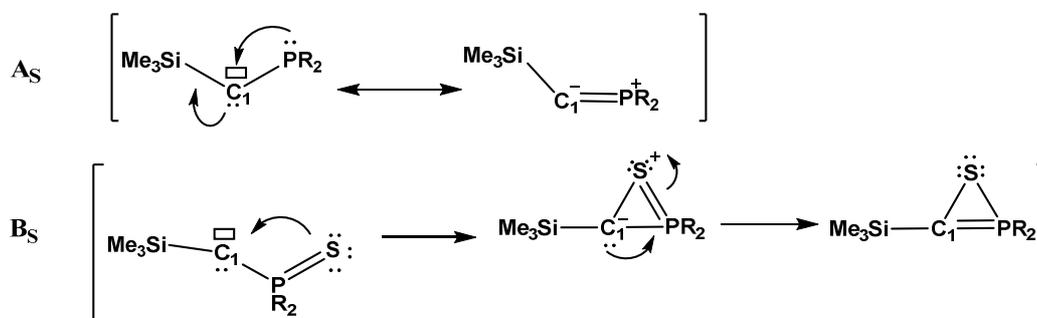
Cette hypothèse est confirmée par le calcul de la Stabilisation Energétique des Carbènes. Ainsi, pour le composé **A**, nous constatons que le substituants -PR<sub>2</sub> offre une meilleure stabilisation du carbène carbénique (52.1 kcal.mol<sup>-1</sup>) par rapport à l'hydrogène. Cette valeur importante est liée au fait que le groupement -PR<sub>2</sub> est un très bon donneur d'électron (paires libres du phosphore et des azotes amino).

**Tableau 12** : Valeurs théoriques du SEC et écart singulet triplet (kcal.mol<sup>-1</sup>) ; (a) valeur correspondant au phosphathiirène

SEC				ΔE <sub>S</sub>	
A <sub>S</sub>	A <sub>T</sub>	B <sub>S</sub>	B <sub>T</sub>	A <sub>S/T</sub>	B <sub>S/T</sub>
52.1	28.6	44.6 <sub>a</sub>	28.6	9.5	2.3

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

En revanche, pour le composé **B<sub>S</sub>**, la présence d'un atome de soufre permet la cyclisation intramoléculaire vers un phosphathiirène en passant par une structure de type ylure.

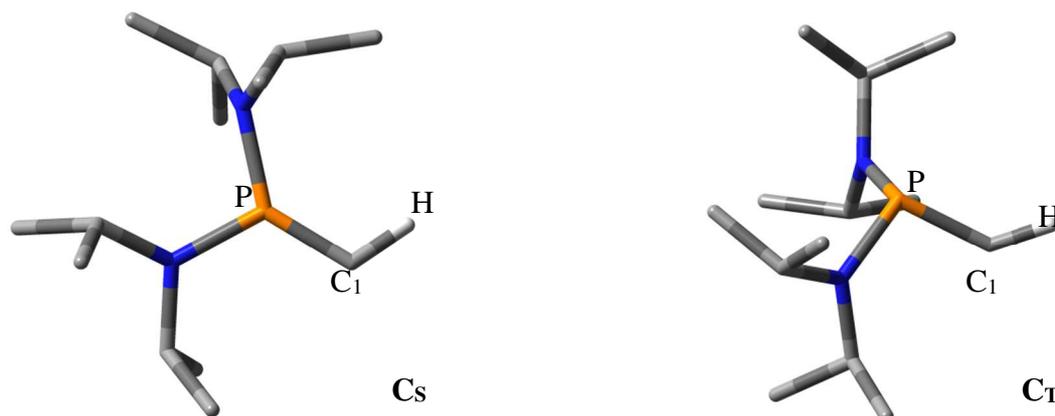


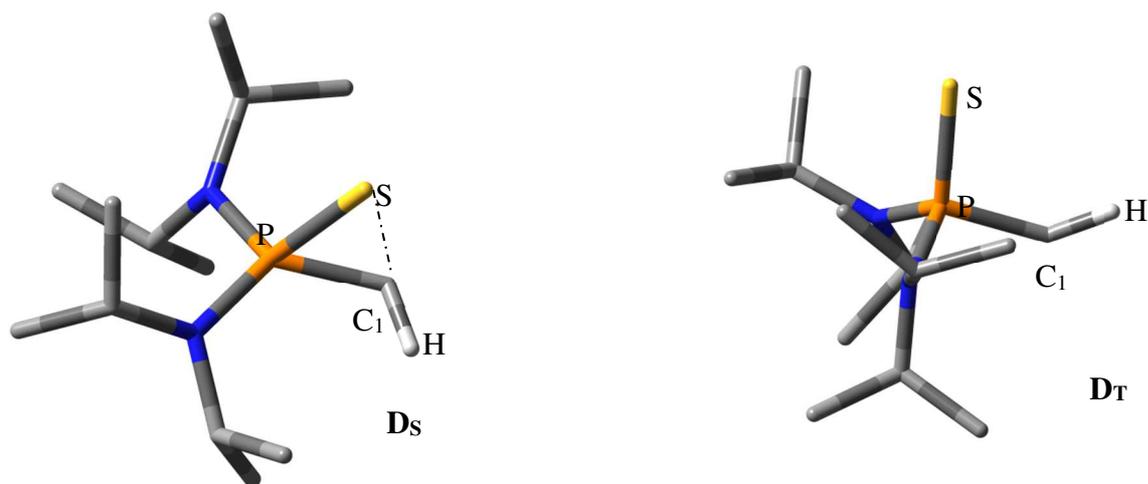
**Figure III-5** : Stabilisation du carbène **A<sub>S</sub>** ; passage par la forme ylure du composé **B<sub>S</sub>**

La valeur de SEC (44.6 kcal.mol<sup>-1</sup>), correspond donc à la molécule thermodynamiquement la plus stable, à savoir le phosphathiirène.

Ainsi, pour le précurseur **B**, le carbène triplet **B<sub>T</sub>** offre une meilleure stabilisation (28.6 kcal.mol<sup>-1</sup>) par rapport à l'hydrogène et sera donc le carbène privilégié.

#### 3. Comparaison des carbènes issus de la décomposition des précurseurs C et D





**Figure III-6** : Paramètres géométriques des carbènes à l'état singulet ( $X_S$ ) et triplet ( $X_T$ ) après optimisation (CAM-B3LYP/6-311++G\*\*) (distance : Å, angle : °) - (1)  $sp^2$ , (2)  $sp^3 < sp^2$

	$C_{S,T}$		$D_{S,T}$	
	$C_S$	$C_T$	$D_S$	$D_T$
H- $C_1$	1.089	1.084	1.088	1.083
$C_1$ -P	1.602	1.748	1.714	1.759
H- $C_1$ -P	114.0	132.4	114.5	131.9
$\Sigma P$	360.0 <sub>(1)</sub>	316.2 <sub>(2)</sub>	350.7 <sub>(1)</sub>	319.0 <sub>(2)</sub>
$C_1$ -S			2.032	2.999
P-S			2.028	1.968
$C_1$ -P-S			65.2	107.0

Concernant les carbènes issus des précurseurs **C** et **D**, nous constatons que la longueur de liaison  $C_1$ -P subit une réduction de 13 % (1.602 Å) pour  $C_S$  et 3 % (1.748 Å) pour  $C_T$ , et que le carbène singulet possède un phosphore hybridé  $sp^2$  ( $\Sigma P$  : 360°) alors que le carbène triplet à un phosphore hybridé  $sp^3$  ( $\Sigma P$  : 316°). Ceci est cohérent avec la modélisation précédente sur le composé **As** qui révélait une importante interaction de la paire libre du phosphore dans la vacante du carbène. En revanche, la longueur des liaisons H- $C_1$  des carbènes singulet et triplet ( $C_{S,T}$ ,  $D_{S,T}$ ) ne subissent aucune modification.

Comme nous pouvions l'attendre, pour les molécules  $D_{S,T}$ , nous observons la même tendance que pour les molécules  $B_{S,T}$ . A savoir, un carbène triplet  $D_T$ , caractérisé notamment par une ouverture de l'angle -P- $C_1$ -H de 8%, ainsi qu'une structure géométrique pour  $D_S$  ne

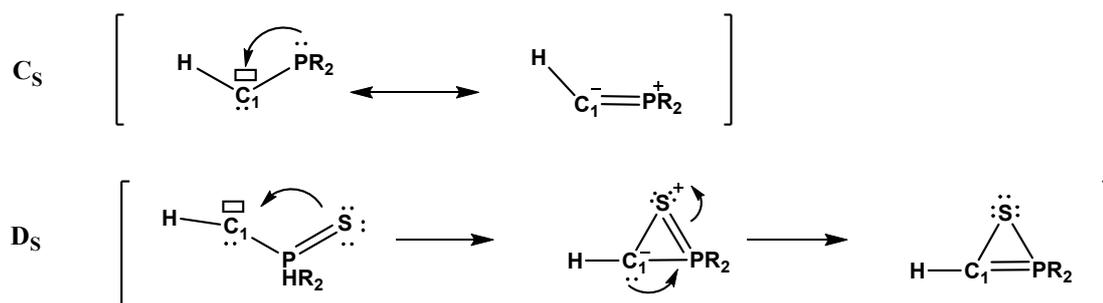
### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

correspondant pas à un carbène singlet. En effet, la liaison C<sub>1</sub>-S très courte (2.032 Å) correspond à une liaison covalente traduisant le composé **D<sub>s</sub>** comme étant un phosphathiirène

**Tableau 13 :** Valeurs théoriques du SEC et écart singlet triplet (kcal.mol<sup>-1</sup>) ; (a) valeur correspondant au phosphathiirène

SEC				ΔE <sub>S</sub>	
C <sub>S</sub>	C <sub>T</sub>	D <sub>S</sub>	D <sub>T</sub>	C <sub>S/T</sub>	D <sub>S/T</sub>
38.1	16.3	32.4 <sup>a</sup>	11.8	7.2	5.7

Cette hypothèse est confirmée par le calcul de la Stabilisation Energétique des Carbènes. En effet, pour le composé **C** nous constatons que le substituants –PR<sub>2</sub> offre une meilleure stabilisation du carbène C<sub>S</sub> (38.1 kcal.mol<sup>-1</sup>) par rapport à l'hydrogène. La différence de stabilisation par rapport au composé **A<sub>s</sub>** est due à la donation de la paire du carbone carbénique de **A<sub>s</sub>** dans la σ\*<sub>C<sub>1</sub>-Si</sub> qui n'est plus présente dans le carbène C<sub>S</sub>.



**Figure III-7 :** Stabilisation du carbène C<sub>S</sub> ; passage par la forme yltre du composé D<sub>S</sub>

Ainsi, pour le composé **D**, le carbène triplet D<sub>T</sub> offre une meilleure stabilisation (11.8 kcal.mol<sup>-1</sup>) par rapport à l'hydrogène et serait donc le carbène privilégié.

#### 4. Conclusion

Au vu de ces différents résultats, l'étape d'élimination du diazote sera thermiquement facilement accessible pour l'ensemble des précurseurs diazoïques envisagés. De plus, le fait de substituer la paire libre du phosphore par le soufre permettra de changer l'état électronique du carbène. En effet les précurseurs **A** et **C** devraient nous permettre d'obtenir un carbène singlet, et les précurseurs **B** et **D** nous permettrons d'obtenir un carbène triplet, en phase gaz.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

---

Les modes IR qui nous permettront d'identifier les carbènes singulet et triplet seront les fréquences de vibrations  $\nu_{CP}$  et  $\nu_{SiCl}$  qui auront des valeurs différentes suivant que la molécule ait une géométrie coudée ou linéaire.

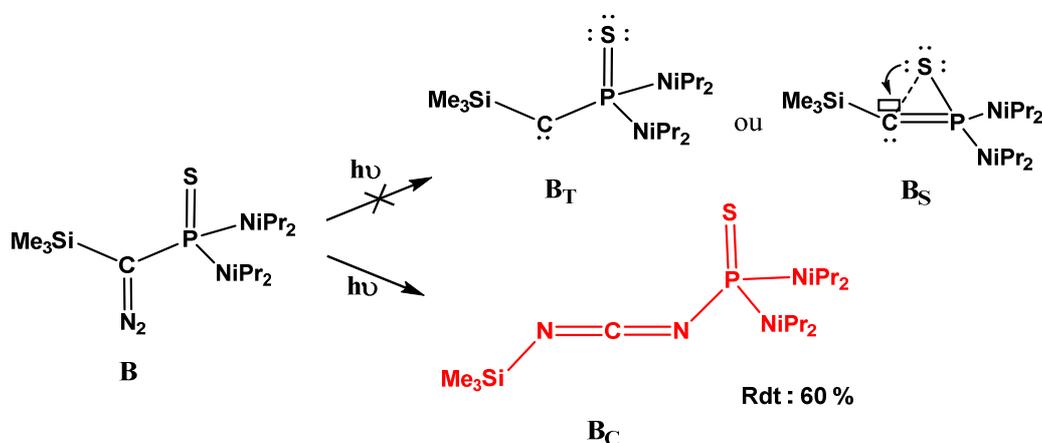
Concernant les analyses SPE, l'empreinte moléculaire sera également très différente pour la HOMO (singulet) ou la SOMO (triplet), nous permettant ainsi de caractériser de façon non ambiguë la configuration électronique de notre espèce carbénique.

De plus l'accès potentiel aux phosphathiirène, espèces encore jamais obtenues à ce jour, se révèle également très prometteuse.

#### B. Etude expérimentale du (thioxo-phosphoranyl) (triméthylsilyl) diazométhane

G. Bertrand<sup>122,123</sup> étudia l'influence qu'aurait l'occupation de la paire libre du phosphore par un atome de soufre sur la viabilité du carbène correspondant. L' $\alpha$ -thioxophosphoranyl-triméthylsilyl-diazométhane (**B**) a donc été irradié à température ambiante.

De façon surprenante, seule la carbodiimine **B<sub>C</sub>**, produit d'isomérisation du composé diazoïque **B** put être obtenue après réaction de photolyse (300 nm, 15h), avec un rendement de 60%. Toutes les tentatives de piégeages chimiques des intermédiaires réactionnels échouèrent, ne permettant pas d'argumenter sur le passage par une espèce carbénique



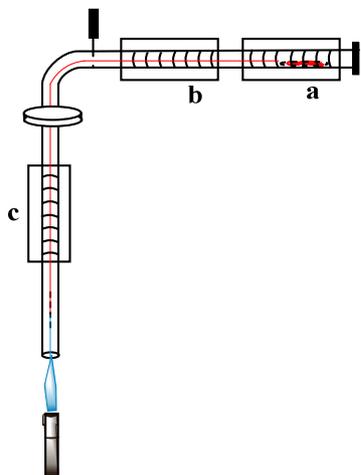
**Figure III-8** : Photolyse du thioxophosphoranyl-triméthylsilyl-diazométhane

Nous avons donc réalisé une étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et spectrométrie IR après piégeage en matrice de gaz rare, afin de tenter de caractériser les espèces transitoires issues de la thermolyse et/ou photolyse de **B**.

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

#### 1. Etude par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV de la réaction de thermolyse du composé B

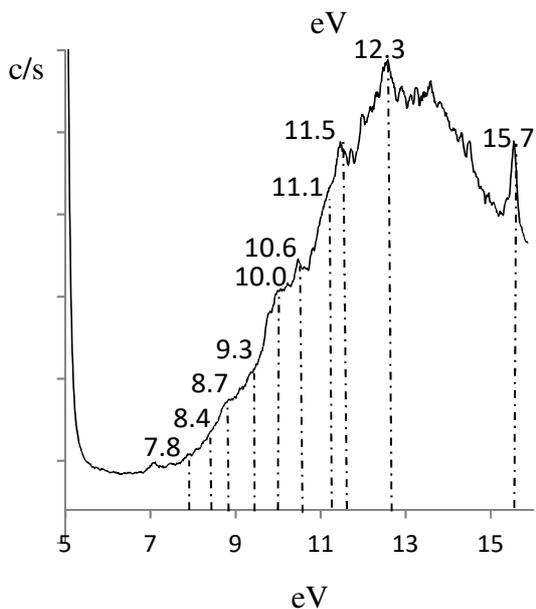
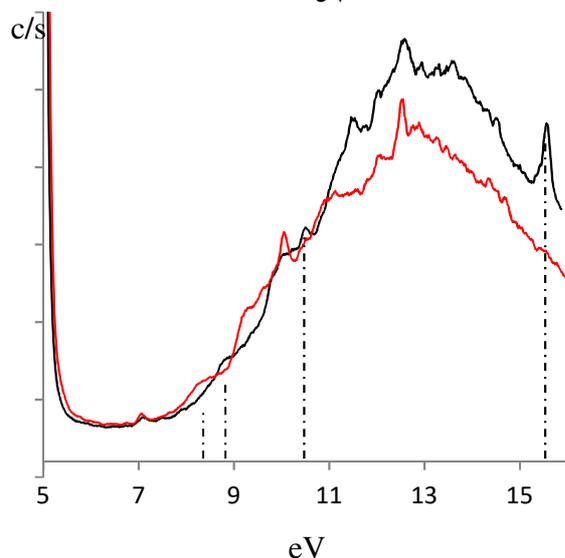
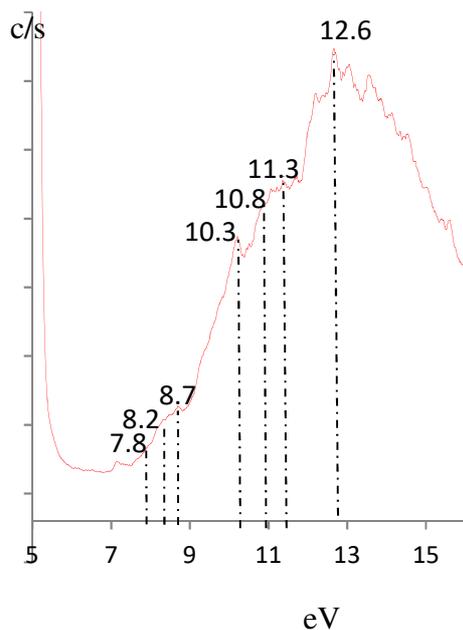
##### a) Mode opératoire et spectres expérimentaux



Le composé diazoïque **B** a été analysé avec les fours **a**, **b** et **c** à 96°C. La réaction de thermolyse, de son côté, a été effectuée aux températures suivantes 96°C (**a**), 500°C (**b**) et 250°C (**c**). En effet, à partir de 500°C nous avons constaté une modification du spectre photoélectronique.

Figure III-9 : Ligne de vide utilisée pour la thermolyse

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes



Le spectre photoélectronique du composé diazoïque présente une première bande centrée à 8.7 eV comportant deux épaulements à 7.8 et à 8.2 eV. Nous avons ensuite une bande fine et intense à 10.3 eV puis deux massifs plus larges. Le premier possède deux composantes à 10.8 et 11.3 eV. Le second est centré à 12.6 eV.

Nous avons constaté une modification importante du spectre de notre produit de départ lorsque le four de thermolyse avait une température de 500°C. Cette évolution du spectre, est visible lors de la superposition du spectre du produit de départ avec le spectre du produit de thermolyse. Cette observation implique l'obtention d'une autre espèce.

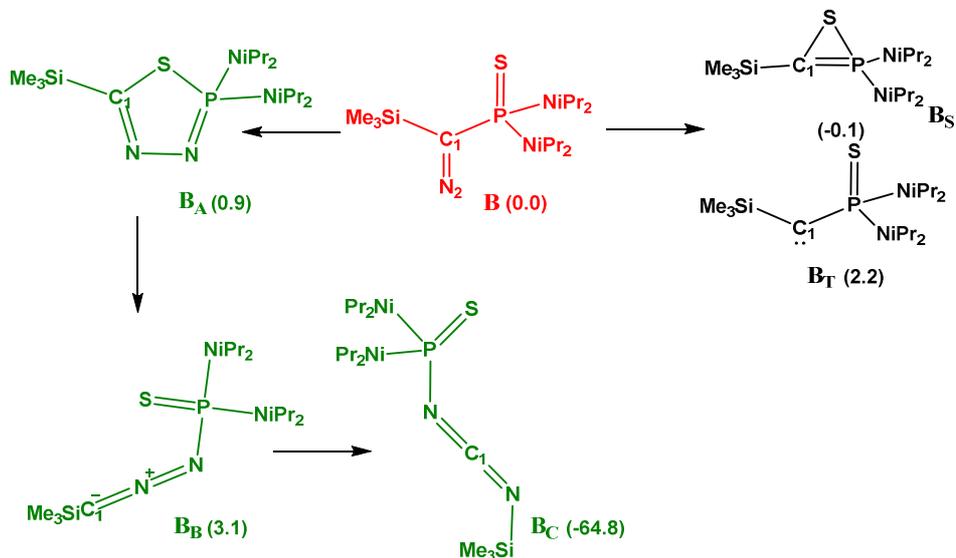
Le spectre du produit de thermolyse présente plusieurs massifs mal définis, avec un premier centré 8.7 eV comprenant deux épaulements à 7.8 eV et 8.4 eV suivis d'un épaulement à 9.3 eV.

Nous avons ensuite quatre bandes centrées à 10.0, 10.6, 11.5 et 12.3 eV. Le fait que notre réaction ait conduit à la rupture de la liaison C=N<sub>2</sub> est démontrée par la bande à 15.7 eV caractéristique de la première ionisation du diazote ainsi libéré.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

#### b) Interprétation des spectres

Afin d'interpréter rigoureusement les spectres photoélectroniques obtenus avant et après thermolyse nous avons effectué le calcul des énergies d'ionisation et déterminé la nature de chacune des orbitales pour tous les composés envisageables ci-dessous.

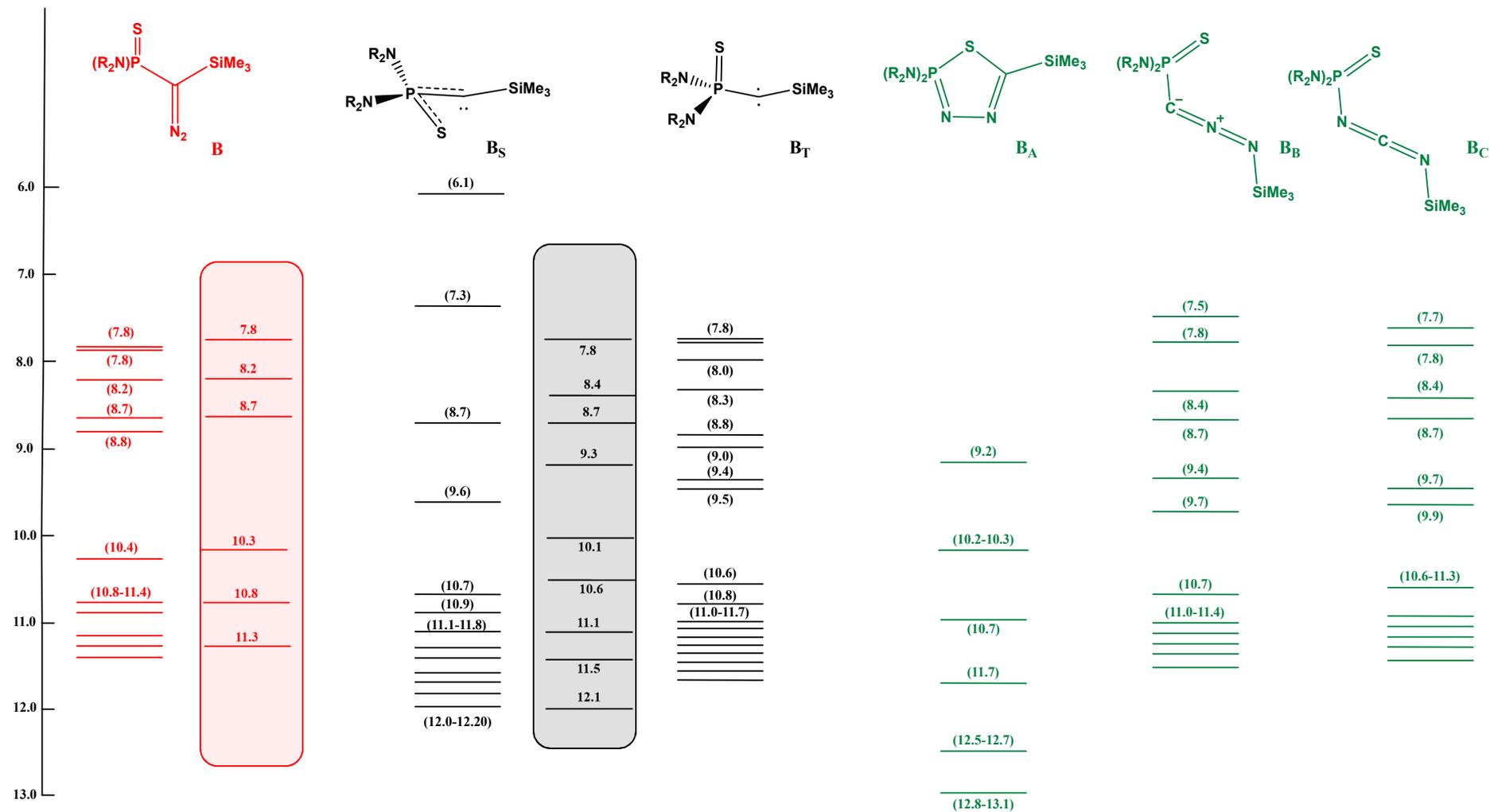


**Figure III-10** : Composés potentiellement générés après réaction de thermolyse de **B**. ( ) : valeur correspondant à la stabilité thermodynamique des différents composés (unité : kcal.mol<sup>-1</sup>)

Nous avons donc modélisé ces différentes molécules puis comparé les énergies d'ionisation calculées avec les potentiels d'ionisation expérimentaux. Le diagramme ci-dessous illustre la confrontation de ces résultats.

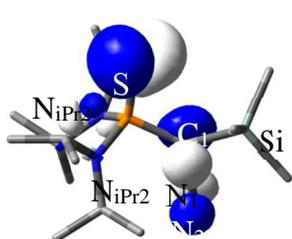
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

**Diagramme III-1 :** Nature et position des orbitales Kohn Sham (eV) calculées pour **B** et les différentes molécules envisageables. Les valeurs calculées sont ( ) et les valeurs expérimentales sont reportées dans les cartouches.

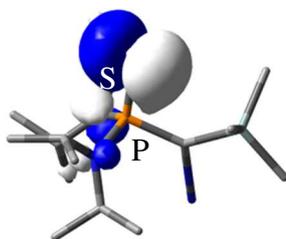


### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

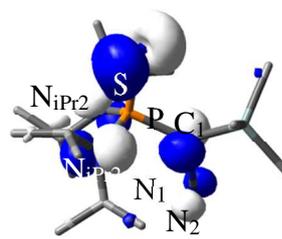
Nous constatons que les énergies d'ionisation du produit de départ sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, la différence étant de 0.1 eV. Nous pouvons ainsi attribuer le premier épaulement centré à 7.8 eV, à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la combinaison antiliante entre l'orbitale moléculaire  $\pi_{\text{CN1}}$  et la paire libre du soufre  $n^{\text{P}}_{\text{S}}$ . L'épaulement suivant centré à 8.2 eV est attribué à l'ionisation de la paire libre du soufre. La bande centrée à 8.7 eV correspond à la combinaison liante entre la  $\pi_{\text{CN1}}$  et la paire libre du soufre  $n^{\text{P}}_{\text{S}}$ . Les composantes à 10.3 eV et 10.8 eV correspondent à l'ionisation des orbitales moléculaires  $\sigma_{\text{C}(i\text{Pr}2)\text{N}}$  et les combinaisons des orbitales  $\sigma_{\text{C1P}}$  liante et antiliante. Enfin, l'épaulement à partir de 11.3 eV correspond aux ionisations des autres liaisons  $\sigma$ .



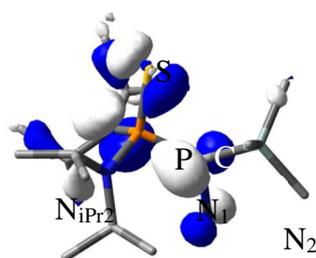
7.8 eV :  $n^{\text{P}}_{\text{S}} - \pi_{\text{CN1}}$



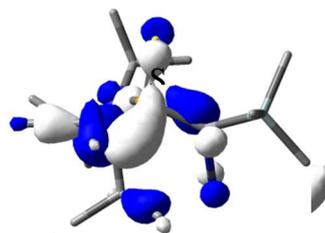
8.2 eV :  $n^{\text{P}}_{\text{S}}$



8.7 eV :  $n^{\text{P}}_{\text{S}} + \pi_{\text{CN1}}$



10.3 eV :  $\sigma_{\text{C1P}} + \sigma_{\text{C}(i\text{Pr}2)\text{N}}$



10.8 eV :  $\sigma_{\text{C1P}} - \sigma_{\text{C}(i\text{Pr}2)\text{N}}$

>11.3 eV -  $\sigma_{\text{SiMe}}$

Concernant l'obtention de l'espèce après réaction de thermolyse, nous pouvons procéder par élimination afin de déterminer sa nature. Ainsi, la première énergie d'ionisation du phosphathiirène **Bs** correspondant à la paire libre du carbone carbénique  $n_{\text{C1}\sigma}$  avec la  $n^{\text{P}}_{\text{S}}$ , a une valeur trop éloignée de la valeur expérimentale ( $\neq 1.7$  eV). Nous pouvons donc considérer que cette molécule n'est pas obtenue.

De la même façon, le dérivé cyclique **BA** ne sera pas pris en compte du fait que son premier potentiel d'ionisation, correspondant à la combinaison des ionisations antiliantes  $\pi_{\text{PN}}$  avec  $\pi_{\text{NC}}$ , est trop éloigné de la valeur calculée ( $\neq 1.4$  eV).

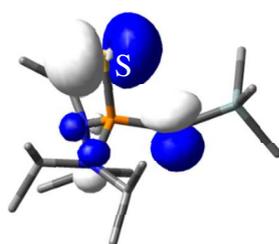
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

Enfin, les valeurs théoriques de **B<sub>B</sub>** et **B<sub>C</sub>** pourraient être attribuées aux valeurs expérimentales. Cependant, lors de la thermolyse du précurseur diazoïque nous constatons la présence d'une bande à 15.7 eV correspondant à l'énergie d'ionisation de l'orbitale  $\pi_{NN}$  du diazote. Ainsi, si le diazote a été généré cela signifie que ces molécules ne devraient pas être obtenues lors de la réaction de thermolyse.

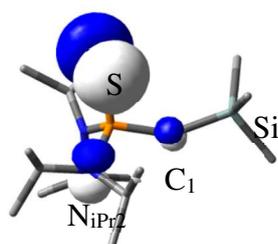
En revanche, l'attribution du spectre photoélectronique peut correspondre aux énergies d'ionisation du carbène à l'état triplet **B<sub>T</sub>**.

La nature des différentes ionisations peut donc être décrite ainsi :

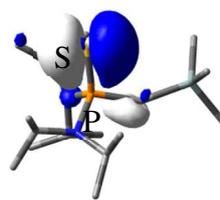
- L'épaule à 7.8 eV est associée à la combinaison de la paire libre du soufre avec la  $2p_{C1}^{\pi}$  du carbone carbénique.
- L'épaule à 8.0 eV correspond d'une part à l'éjection des électrons localisés sur les paires libres du soufre et d'autre part à ceux localisés sur la  $\pi_{PS}$ .
- L'épaule à 8.4 eV est assimilée à l'éjection d'électrons de l'orbitale moléculaire localisé sur la  $n_{C1}^{\sigma}$ .
- La bande centrée à 8.7 eV correspond aux ionisations des paires libres des azotes  $n_{N}^P$  liantes et antiliantes.
- L'épaule à 9.3 eV est assimilée à l'ionisation la combinaison des l'orbitale  $2p_{C1}^{\pi}+n_{PS}$ .
- Enfin le large massif situé vers les hautes énergies entre 10 à 15 eV, correspond aux ionisations des orbitales moléculaires  $\sigma$  ( $\sigma_{C(Me)H}$ ,  $\sigma_{C(Me)Si}$ ,  $\sigma_{N(iPr)C...}$ ).



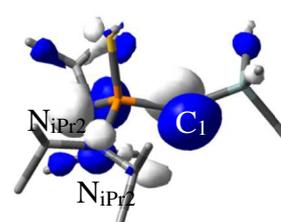
7.8 eV :  $n^p S - 2p^{\pi} C_1$



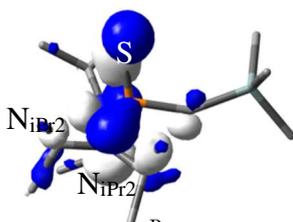
8.0 eV :  $n^p S$



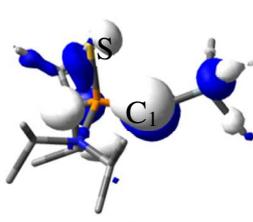
8.1 eV :  $\sigma_{SP}$



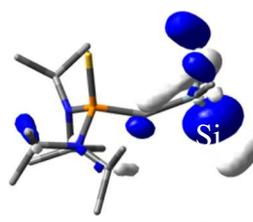
8.4 eV :  $n_{C1}^{\sigma} + n^p N$



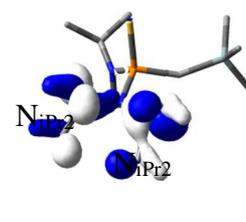
8.7 eV :  $n^p N + n^p S$



9.3 eV :  $2p_{C1}^{\pi} + n^p S$



10.3-11.3 eV :  $\sigma_{SiCMe}$  et  $\sigma_{CH}$

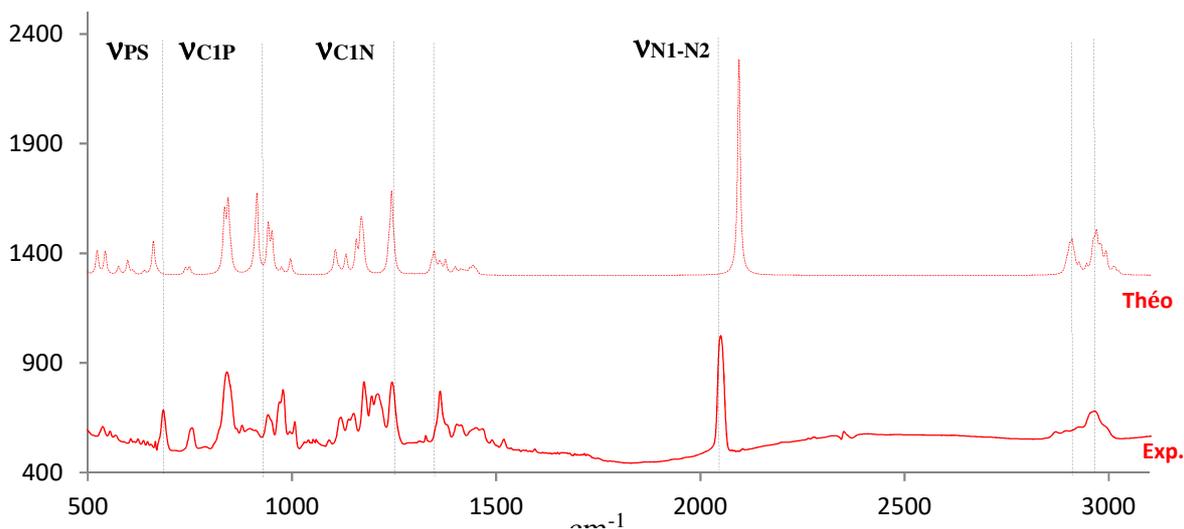


### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

#### 2. Etude par spectrométrie infrarouge du composé B

La caractérisation de l'environnement des liaisons chimiques et de leur nature, peut être réalisée par la spectrométrie infrarouge en déterminant les fréquences de vibrations moléculaires spécifiques d'une famille de molécule.

Nous avons donc complété l'étude sur la décomposition du composé **B** en réalisant dans un premier temps un piégeage à 4 K d'un mélange gazeux du composé diazoïque/Ar, qui a été par la suite, analysé par spectrométrie infrarouge. La comparaison du spectre expérimental avec le spectre infrarouge calculé (figure ci-dessous) montre que nous avons un bon accord expérience théorie avec une légère sur estimation pour la vibration de la liaison  $N_1=N_2$  ( $\nu_{N_1-N_2}$  exp/théo : +3%)



**Figure III-11 :** \_\_\_\_ spectre infrarouge du composé B ; ---- spectre infrarouge de B modélisé en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311++G\*\* (scaling factor : 0.95)

De plus, nous constatons que les intensités de bandes observées sont en accord avec les valeurs rapportées par le calcul.

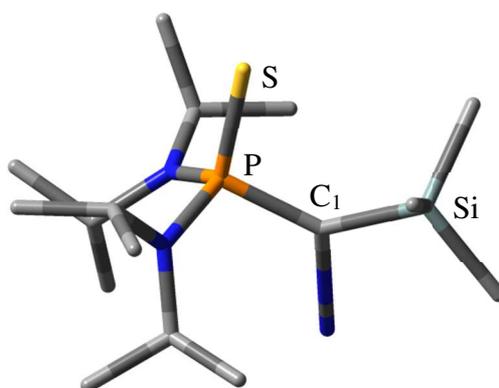
L'interprétation du spectre peut être rapportée comme suit.

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

**Tableau 14 :** Données infrarouge du composé **B** isolé en matrice d'argon à 4K et calculées par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

	B <sub>théo</sub>	B <sub>Exp</sub>		B <sub>théo</sub>	B <sub>Exp</sub>
<b>V<sub>PS</sub></b>	658	682	<b>δ<sub>dp,s</sub> CH (CH<sub>3</sub>)</b>	1130	1137
<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (SiMe<sub>3</sub>)</b>	749	757	<b>V<sub>C(H)-N</sub> (iPr<sub>2</sub>)</b>	1157,1169	1176,1207
<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (SiMe<sub>3</sub>)</b>	834	836	<b>V<sub>C1N</sub></b>	1243	1199
<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (iPr<sub>2</sub>)</b>	834	836	<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (iPr<sub>2</sub>)</b>	1345	1361
<b>V<sub>PC1</sub></b>	912	939	<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (iPr<sub>2</sub>)</b>	1345	1361
<b>V<sub>PN</sub></b>	942, 950	968,977	<b>δ<sub>dp,a</sub> CH (iPr<sub>2</sub>)</b>	1376	1438
<b>V<sub>NC(iPr<sub>2</sub>)</sub></b>	996	1006	<b>V<sub>N1N2</sub></b>	2093	2050
<b>V<sub>C(H)-CH<sub>3</sub> (iPr)</sub></b>	1106	1118	<b>V<sub>CH</sub> (CH<sub>3</sub>)</b>	2900, 2963	2867, 2967

Les quatre bandes caractéristiques du composé diazoïque correspondent aux vibrations des liaisons se trouvant autour du carbone C<sub>1</sub> (939, 1243 et 2050 cm<sup>-1</sup>) et du phosphore (682 cm<sup>-1</sup>).



### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

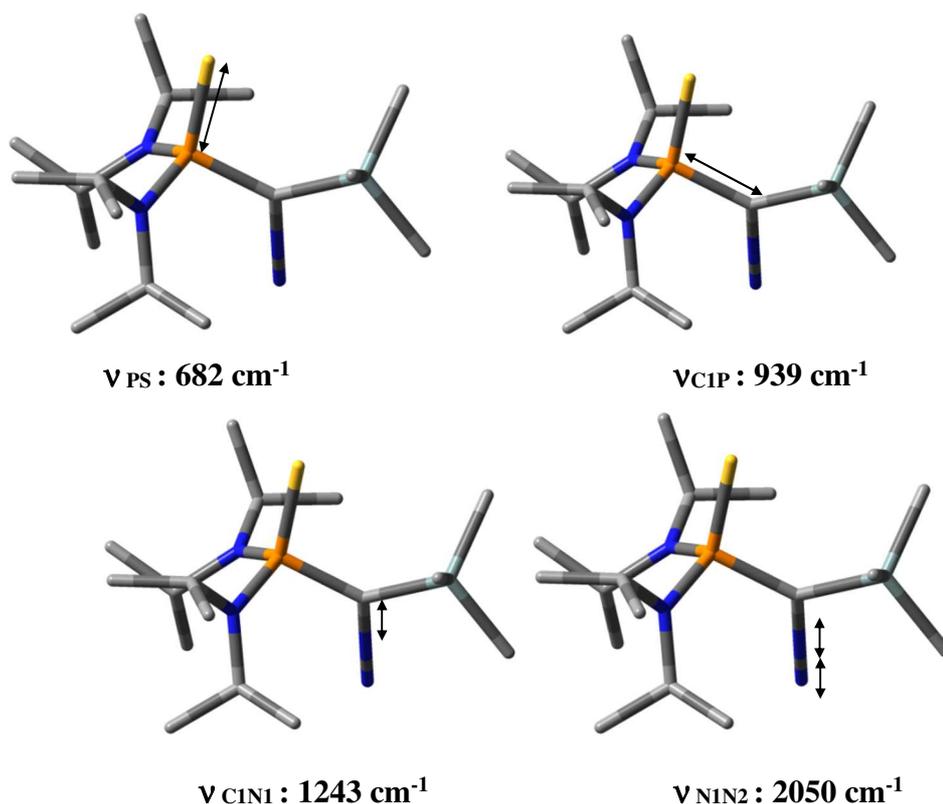


Figure III-12 : Vibrations caractéristiques du composé diazoïque B

Nous avons ensuite réalisé la réaction de photolyse du composé **B** à 254 nm pendant 2 h. Le spectre infrarouge obtenu confirme que nous avons obtenu une autre espèce chimique. En effet, les vibrations caractéristiques du composé diazoïque ont soit disparues ( $\nu_{Si-C1-P}$  et  $\nu_{N1-N2}$ ) soit ont subi une importante modification de leurs intensités.

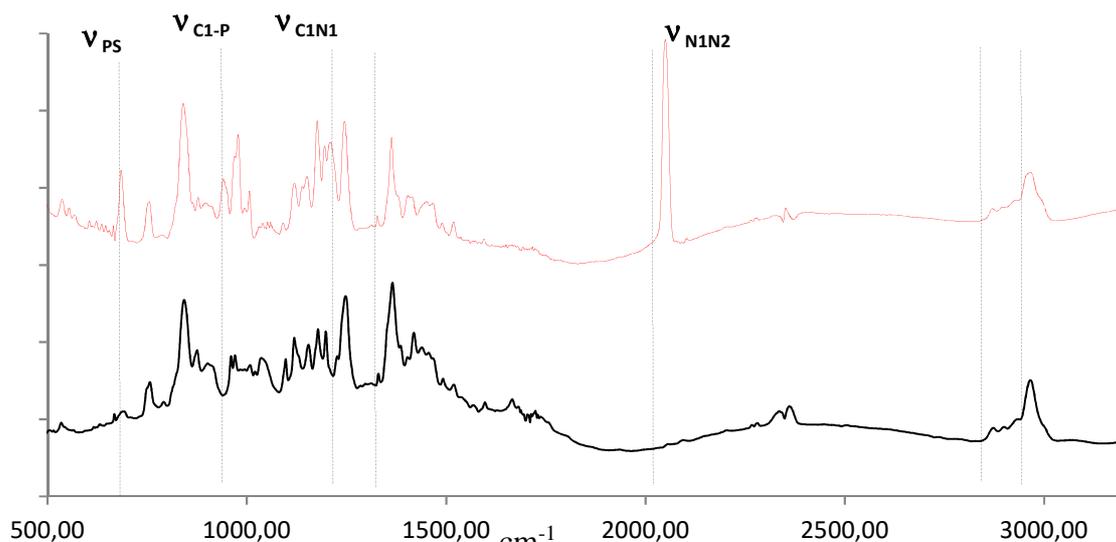
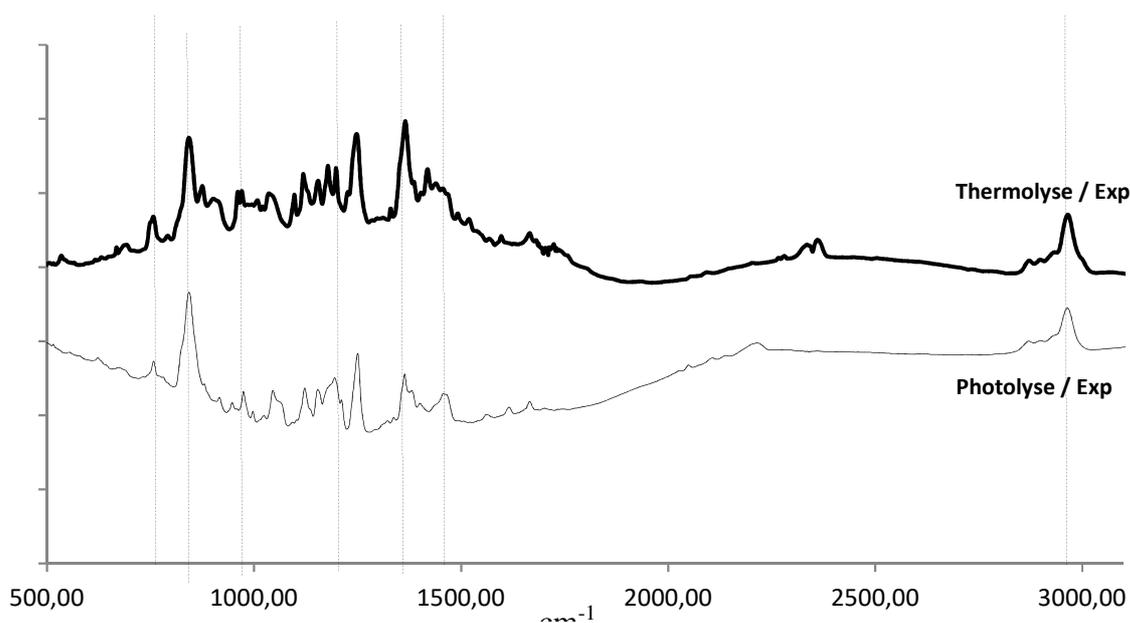


Figure III-13 : Comparaison des spectres infrarouge du composé **B** avant et après réaction de photolyse

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

Par la suite, nous avons mise au point une réaction de thermolyse éclair de **B** dans les mêmes conditions expérimentales que lors de l'analyse SPE en utilisant ici comme gaz vecteur l'argon. L'ajout de ce dernier a permis de diluer le produit vaporisé et de le piéger sur la fenêtre à 5 K.

Comme nous pouvons le voir sur la figure ci-dessous le spectre IR obtenu après photolyse et thermolyse sont comparable avec une meilleure résolution pour celui obtenu après réaction de photolyse.



**Figure III-14 :** Spectre IR de **B** obtenu après **thermolyse** et après **photolyse**

Afin d'interpréter le plus justement possible le spectre IR de cette nouvelle espèce, nous l'avons dans un premier temps, comparé aux spectres théoriques des différentes espèces postulées et/ou obtenues après photolyse du produit **B** en solution à température ambiante par G. Bertrand.

En effet, le composé **Bc** a été obtenu avec un rendement de 60% lors de l'irradiation du composé **B** en solution pendant une nuit. Le seul mécanisme envisageable expliquant l'obtention de ce composé implique le passage par une cyclisation qui aboutit à **BA** puis une ouverture de cycle donnant la nitrilimine **BB**. Cette dernière se réarrange par la suite en **Bc**. Nous avons également optimisé la molécule **BD** impliquant la migration d'un groupement -NiPr<sub>2</sub> sur le carbone carbénique.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

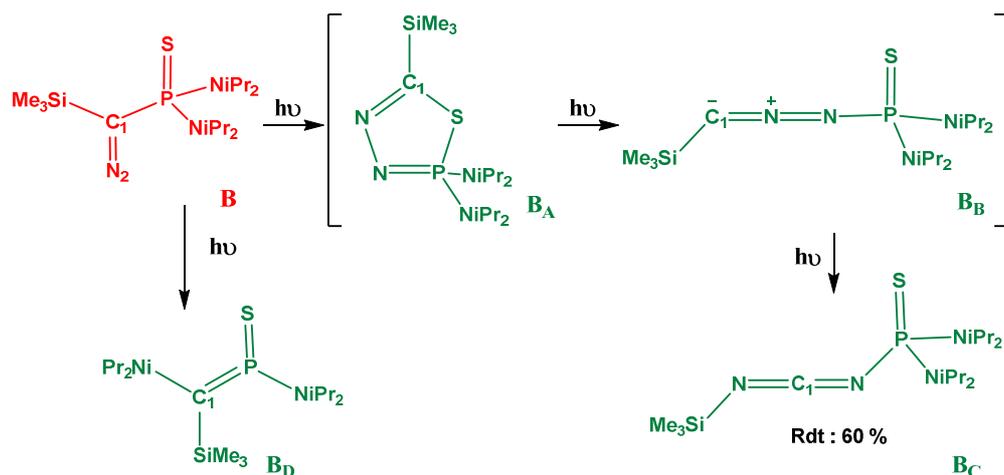
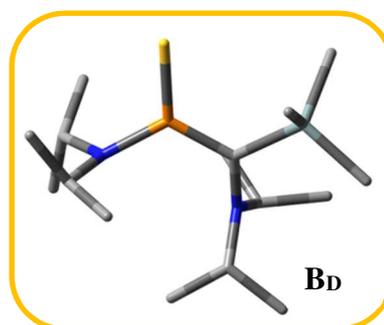
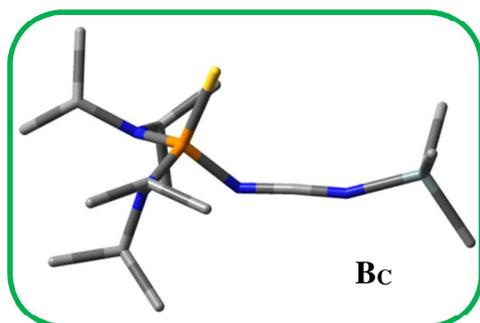
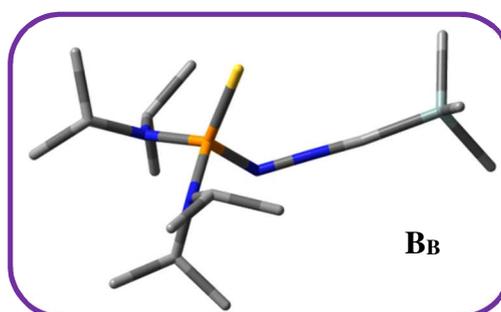
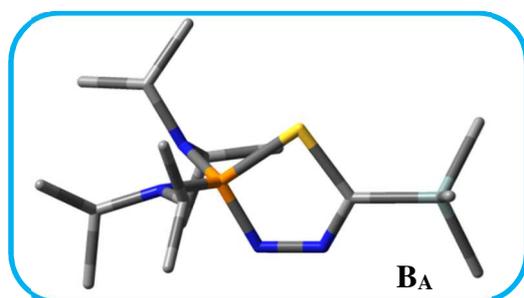
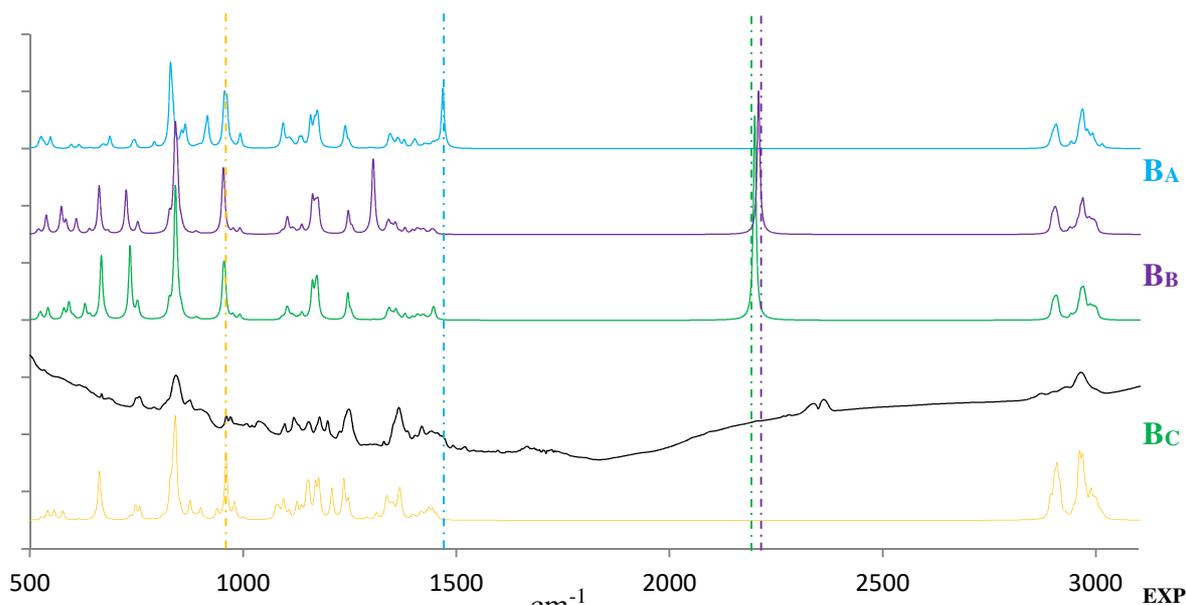


Figure III-15 : Réaction de photolyse de **B**

Les différents spectres calculés des molécules **BA**, **BB**, **BC** et **BD** ont donc été comparés au spectre expérimental. Les bandes caractéristiques de ces différentes espèces à savoir pour **BA** ( $\nu_{\text{C1-N}}$ : 1467  $\text{cm}^{-1}$ ); **BB** ( $\nu_{\text{C1-N}}$ : 2208  $\text{cm}^{-1}$ ); **BC** ( $\nu_{\text{N-C1-N}}$ : 2206  $\text{cm}^{-1}$ ); **BD** ( $\nu_{\text{P-C1}}$ : 1009  $\text{cm}^{-1}$ ) n'étant pas présentes dans le spectre obtenu après réaction de thermolyse ou photolyse, nous pouvons donc les éliminer.

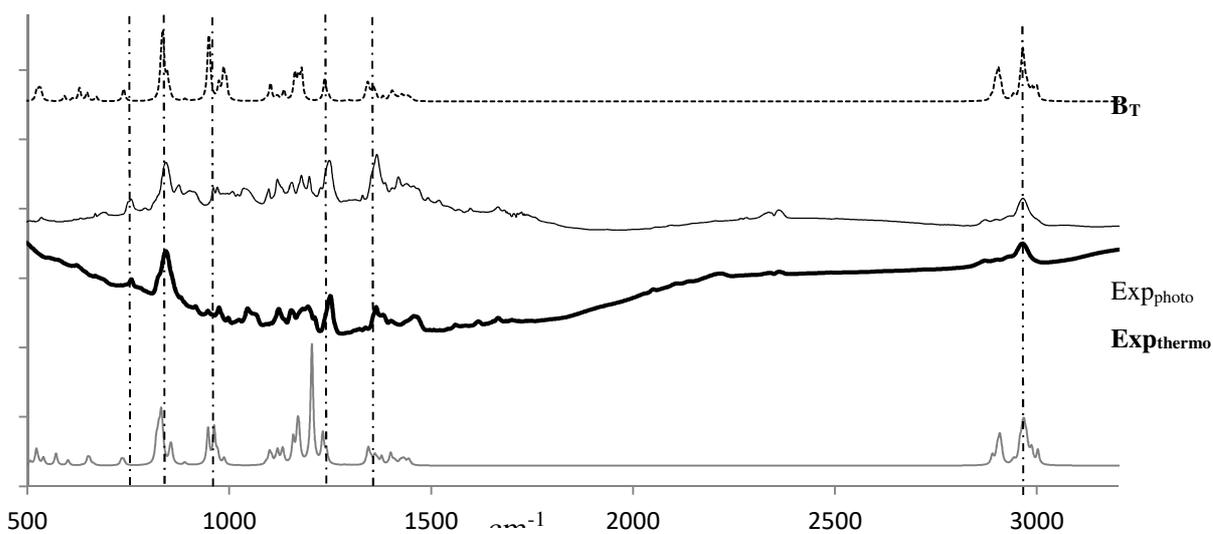
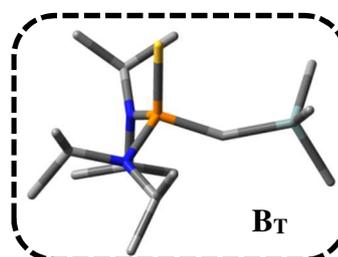
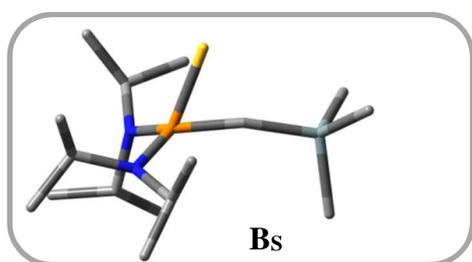


### III – Les phospha et thiophospha-carbènes



**Figure III-16 :** Comparaison du spectre obtenu après photolyse avec les spectres de **BA**, **BB**, **BC** et **BDC** calculés

Nous avons ensuite comparé les spectres expérimentaux avec ceux calculés pour le phosphathiirène **BS** et le carbène triplet **BT**.



**Figure III-17 :** Comparaison entre les spectres expérimentaux \_\_\_ photolyse, \_\_\_\_\_ thermolyse et le carbène triplet **BT** ..... et le phosphathiirène **BS**\_\_\_ calculés.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

Même si les spectres modélisés pour le phosphathiirène **B<sub>S</sub>** et le carbène **B<sub>T</sub>** sont proches, il existe tout de même un meilleur accord entre les valeurs théoriques du carbène **B<sub>T</sub>** et les données expérimentales, notamment au niveau des intensités relatives des bandes du spectre. Nous considérerons donc que le carbène **B<sub>T</sub>** est l'espèce majoritaire.

**Tableau 15** : Données IR de la photolyse et de la thermolyse de **B** isolé en matrice d'argon à 4 k et du thiophospha-carbène triplet calculées par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*.

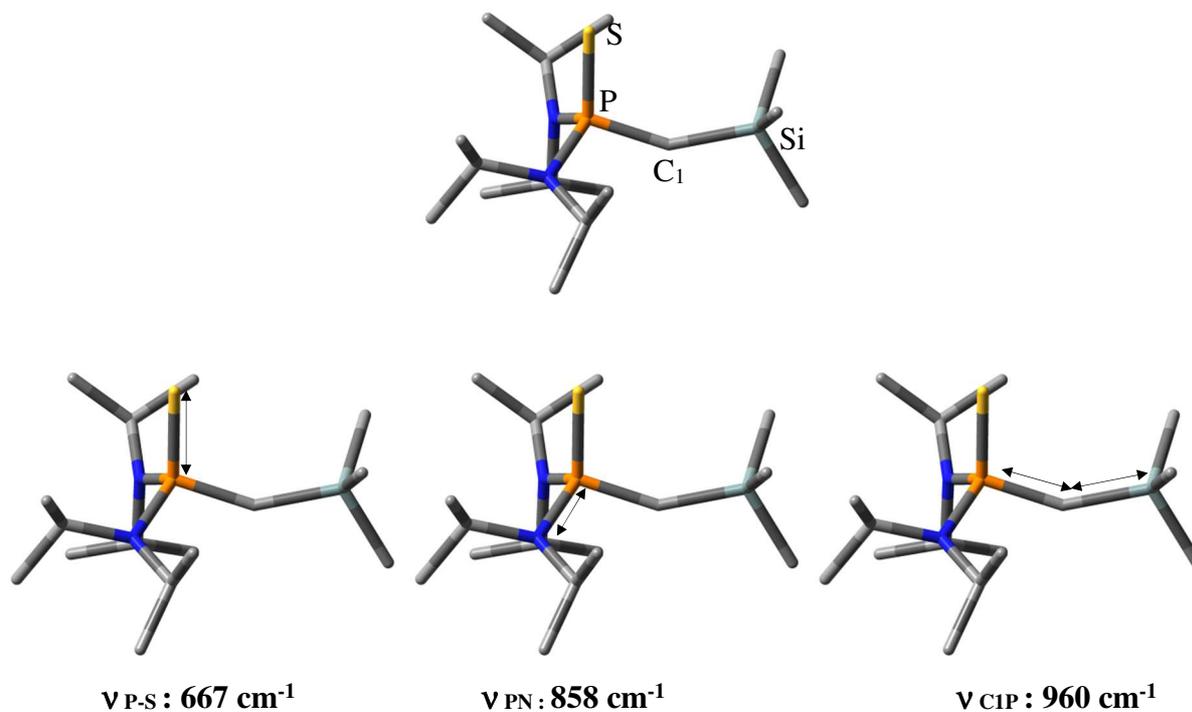
	<b>B<sub>T</sub> Théo</b> (cm <sup>-1</sup> )	<b>B<sub>T</sub> Exp</b> (cm <sup>-1</sup> )		<b>B<sub>T</sub> Théo</b> (cm <sup>-1</sup> )	<b>B<sub>T</sub> Exp</b> (cm <sup>-1</sup> )
<b>γ<sub>s</sub> NC (iPr<sub>2</sub>)</b>	525	534	<b>ν<sub>C(H)-N (iPr<sub>2</sub>)</sub></b>	1161	1178
<b>ν P-S</b>	647	667	<b>ν<sub>C(H)N</sub></b>	1177	1182
<b>ν<sub>a</sub> Si-CH<sub>3</sub> (SiMe<sub>3</sub>)</b>	738	757	<b>δ<sub>dp,s</sub> CH<sub>3</sub> (SiMe<sub>3</sub>)</b>	1235	1249
<b>δ<sub>dp,s</sub> CH<sub>3</sub> (SiMe<sub>3</sub>)</b>	834	838	<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (iPr<sub>2</sub>)</b>	1340	1361
<b>ν PN</b>	846	858	<b>δ<sub>dp,a</sub> CH (iPr<sub>2</sub>)</b>	1395	1376
<b>ν PC<sub>1</sub></b>	985	960	<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (SiMe<sub>3</sub>)</b>	1403	1419
<b>δ<sub>dp,s</sub> CH<sub>3</sub> (iPr<sub>2</sub>)</b>	985	1037	<b>ν<sub>CH</sub> (CH<sub>3</sub>)</b>	2900, 2963	2894, 2967
<b>δ<sub>dp,s</sub> CH (iPr<sub>2</sub>)</b>	1102	1118			

Ainsi, la concordance entre le spectre expérimental et théorique du carbène triplet nous permet d'avoir la première caractérisation de cette espèce évasive par piégeage en matrice d'argon. Les fréquences de vibrations spécifiques de cette espèce sont donc, l'élongation de la liaison P-S (**ν P-S** : 667 cm<sup>-1</sup>), l'élongation des liaisons P-N<sub>iPr</sub> (**ν PN** : 858 cm<sup>-1</sup>) et l'élongation de la liaison P-C<sub>1</sub> (**ν C<sub>1</sub>-P** : 960 cm<sup>-1</sup>).

Nous constatons qu'il y a une grande différence avec le carbène singulet A<sub>S</sub> qui avait une fréquence de vibration pour la liaison PC à 1419 cm<sup>-1</sup> (triple liaison) alors que nous avons une valeur correspondant plus à une liaison double (**ν PC** : 980 cm<sup>-1</sup>) comme nous avons pu le

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

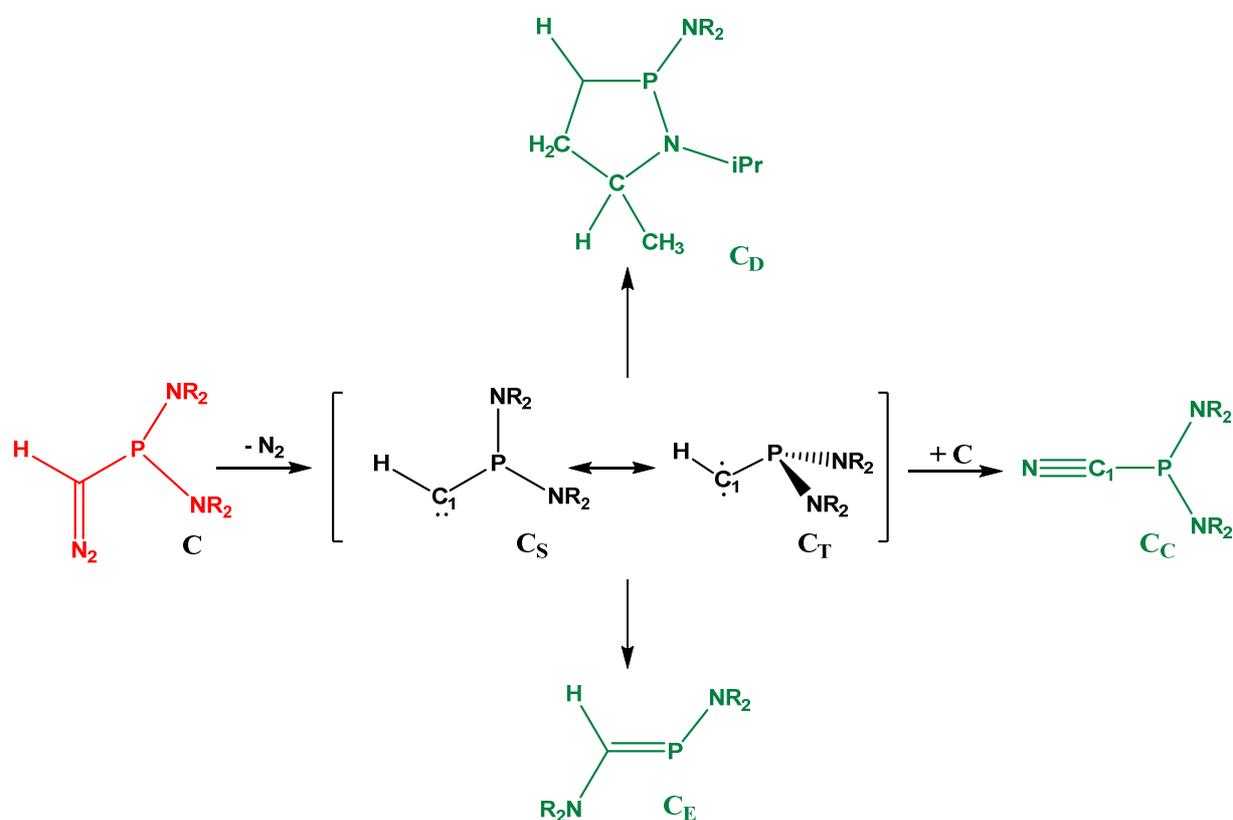
constater dans la partie bibliographique. Ces résultats nous confirment donc que la substitution de la paire libre du carbone par un soufre modifie la nature du carbène obtenu après thermolyse ou photolyse de notre précurseur diazoïque.



#### C. Etude expérimentale du bis-(diisopropylamino-phosphino) diazométhane

La thermolyse du composé **C** a été étudiée par G. Bertrand<sup>88</sup> afin de tenter de générer le phosphacarbène correspondant. Cependant, deux composés ont pu être isolés et caractérisés ; un produit d'insertion de la liaison C-H de l'*iPr* sur le carbone **C**<sub>1</sub>, conduisant au cycle à cinq chaînons **C**<sub>c</sub> (60%) et un composé d'addition du carbène transitoire sur la phosphine **C**, conduisant à un phosphanitrile **C**<sub>D</sub> (20%).

Ainsi, à nouveau, une confrontation de l'étude SPE-UV avec l'étude IR couplée au cryostat a été réalisée afin de tenter d'identifier l'espèce transitoire obtenue après réaction de thermolyse et photolyse.



**Figure III-18** : Thermolyse de **C** à 250°C en solution

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

---

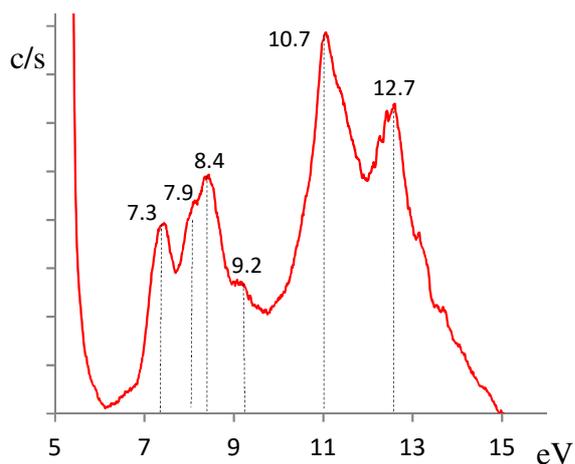
#### 1. Etude par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV de la réaction de thermolyse du composé C

##### a) *Mode opératoire et spectres expérimentaux*

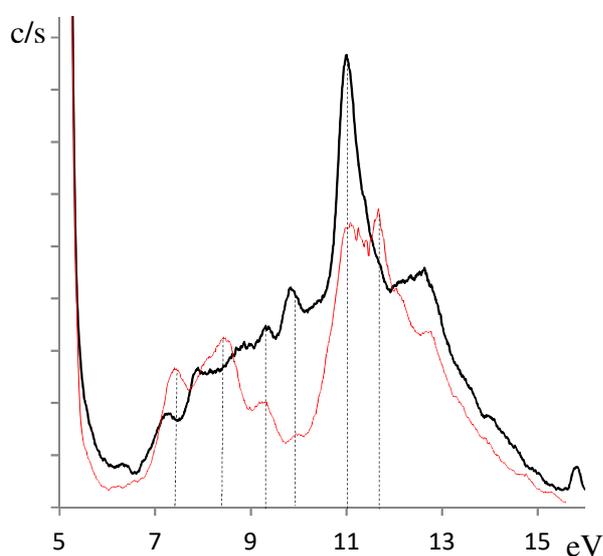
Le produit diazoïque **C** a été analysé avec les fours **a**, **b** et **c** placés à sa température de vaporisation (60°C).

Pour la réaction de thermolyse, aucune modification du spectre n'a été observée jusqu'à ce que le four de thermolyse n'atteigne 550°C. Les spectres analytiques du produit de départ et du produit après réaction de thermolyse sont présentés ci-dessous.

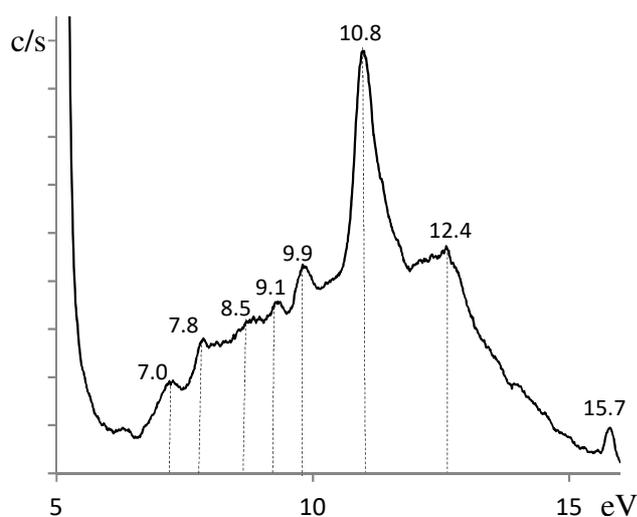
### III – Les phopha et thiophospha-carbènes



Le spectre photoélectronique du composé diazoïque **C** présente des bandes de basse énergie centrées à 7.3 eV suivies d'une bande à 8.4 eV comportant un épaulement à 7.9 eV. Elles sont suivies par une bande moins intense à 9.2 eV. Deux bandes intenses et fines à 10.7 eV et 12.7 eV clôturent le spectre.



Le produit de départ vaporisé et ensuite passé dans un four à plus haute température afin de réaliser la réaction de thermolyse. Nous n'avons pas observé de modification de spectre jusqu'à la température de 550°C comme nous le montre la superposition des spectres ci-contre.



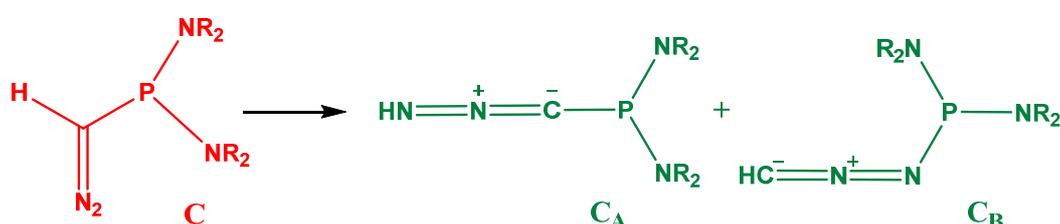
Le spectre du produit de thermolyse présente donc une première bande large centrée à 7.0 eV suivi de 4 bandes centrées respectivement à 7.8, 8.5, 9.1 et 9.9 eV.

Enfin, nous avons une large bande intense centrée à 10.8 eV suivie de deux bandes à 12.4 et 15.7 eV. La dernière bande étant caractéristique de la première ionisation du diazote.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

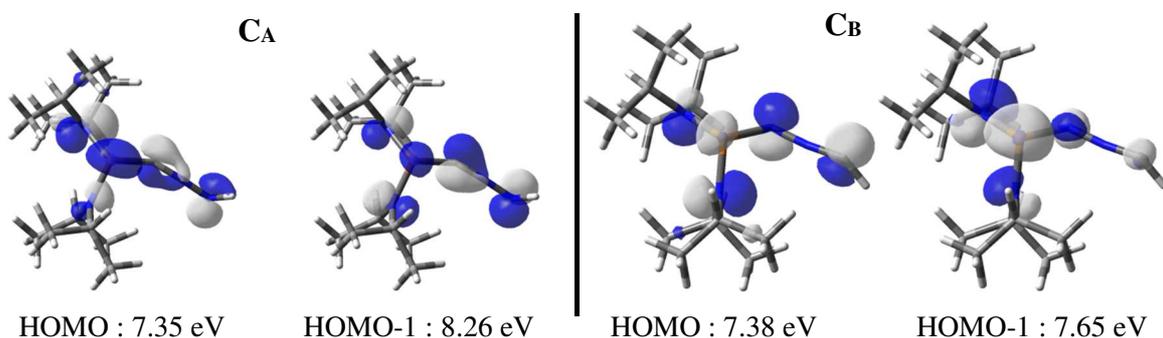
#### b) *Interprétation des spectres*

A haute température les composés diazoïques peuvent effectuer une réaction intramoléculaire d'isomérisation donnant accès aux nitrilimines. Nous avons donc vérifié dans un premier temps que cette famille de molécule ne pourrait pas être obtenue lors de la vaporisation du composé **C** ou lors de la thermolyse du précurseur en phase vapeur. Pour cela nous avons modélisé les molécules **C<sub>A</sub>** et **C<sub>B</sub>** afin de déterminer les valeurs théoriques correspondant aux premières ionisations de leurs orbitales moléculaires.



**Figure III-19** : Nitrilimines, isomères de réarrangement possibles de **C**

Nous constatons que nous avons une dérive importante entre les premières ionisations des nitrilimines, correspondant aux orbitales ( $n^{\text{P}}$ ,  $\pi_{\text{CN}}$  et  $n^{\text{N}}$ ) et les valeurs expérimentales (+ 0.4 eV). De plus, l'analyse SPE nous confirme le dégagement de diazote comme nous le montre la bande à 15.7 eV. Ces composés ne seront donc pas considérés dans la suite de l'étude.



### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

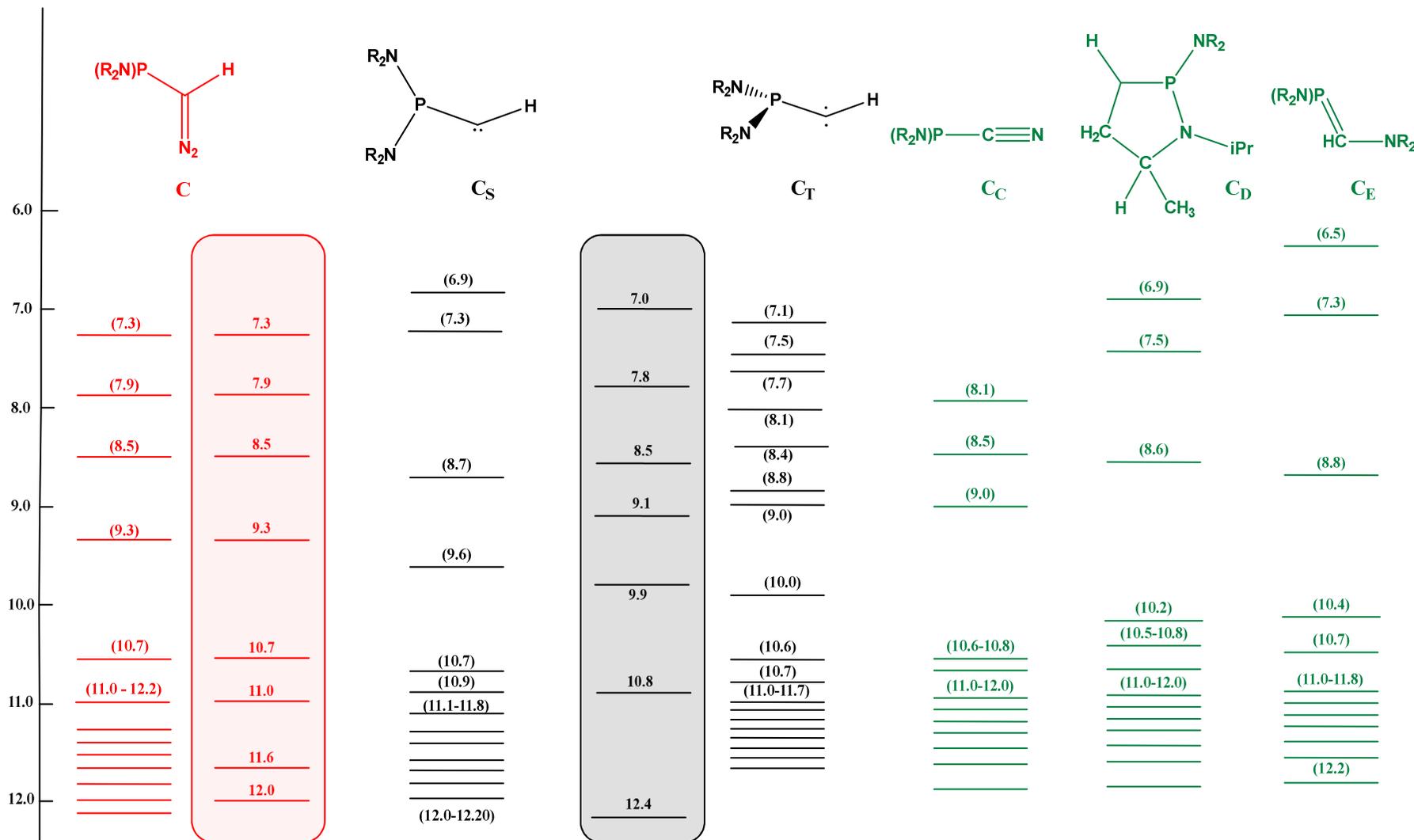
**Tableau 16 :** Comparaison des valeurs expérimentales avec les énergies d'ionisation des nitrilimine **C<sub>A</sub>** et **C<sub>B</sub>** (unité : eV)

PI EXP	PI <b>C<sub>A</sub></b> -Théo	PI <b>C<sub>B</sub></b> Théo	PI EXP	PI <b>C<sub>A</sub></b> -Théo	PI <b>C<sub>B</sub></b> Théo
7.00	7.35	7.38		11.38	11.09
7.80	8.26	7.65		11.48	11.25
8.50	8.66	8.24		11.51	11.33
9.10	8.81	8.81		11.84	11.51
9.90	9.85	9.82		11.96	11.79
	10.76	10.44		12.32	11.93
10.80	11.01	10.77	12.40	12.42	0.26
	11.34	11.02			

Ainsi, par la suite, nous avons modélisé les différentes molécules postulées par G. Bertrand (*vide supra*) puis comparé les énergies d'ionisation calculées avec les potentiels d'ionisation expérimentaux. Nous avons rajouté le phosphaalcène **C<sub>E</sub>**, qui pourrait potentiellement être obtenu par réorganisation du carbène transitoire.

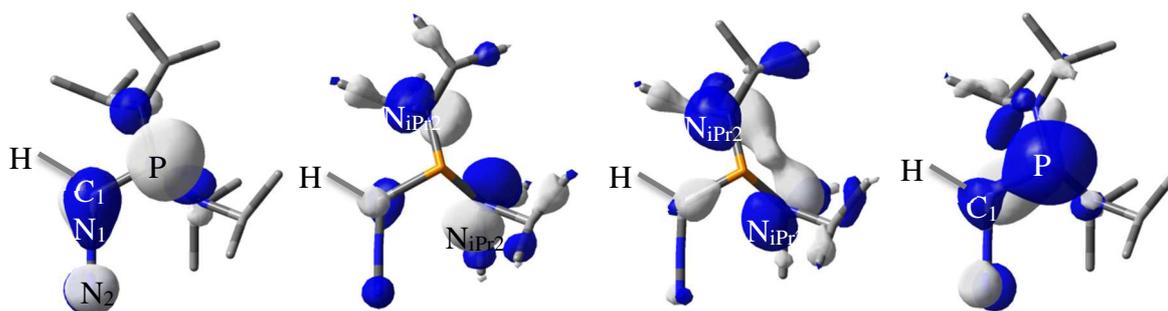
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

**Diagramme III-2 :** Nature et position des orbitales Kohn Sham (eV) calculées pour C et les différentes molécules envisageables. Les valeurs calculées sont ( ) et les valeurs expérimentales sont reportées dans les cartouches.



### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

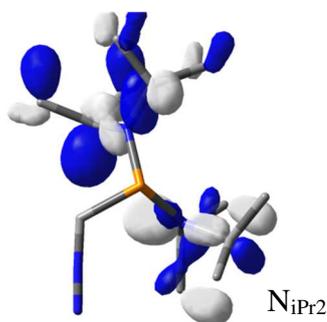
A nouveau, nous constatons que les énergies d'ionisation du composé de départ sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Nous pouvons ainsi attribuer le premier épaulement à 7.3 eV à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire de type  $n^P_P - \pi_{CN1}$ . La bande suivante correspond à l'ionisation des paires libres des azotes  $N_{(iPr_2)}$  en interaction antiliante (7.9 eV) et liante (8.5 eV). La bande centrée à 9.7 eV correspond à la combinaison liante de  $n^P_P$  avec  $\pi_{CN1}$ . Enfin, les ionisations à partir 10.7 eV correspondent aux ionisations des différentes orbitales formant les liaisons  $\sigma$ .



7.3 eV :  $n^P_P - \pi_{CN1}$

7.9 eV et 8.5 eV :  $n^P_{NiPr_2}$

9.7 eV :  $n^P_P + \pi_{CN1}$



10.7-11.3 eV :  $\sigma_{CMeH}$

Pour ce qui concerne le spectre du composé obtenu après réaction de thermolyse, nous pouvons également procéder par élimination. Ainsi, si nous regardons les résultats pour le composé **C<sub>E</sub>**, la première énergie d'ionisation qui correspond à la paire libre du phosphore  $n^P_P$  à une valeur trop éloignée de la valeur expérimentale ( $\neq 0.5$  eV).

De la même façon la phosphanitrile **C<sub>D</sub>** ne peut pas être pris en compte car sa première énergie d'ionisation est trop éloignée de la valeur expérimentale ( $\neq 1.0$  eV).

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

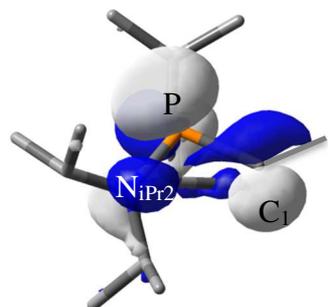
Enfin, les premières ionisations théoriques du cycle à 5 Cc, pourraient être attribuées aux résultats expérimentaux. Cependant, un nombre important de bandes ne peut pas être attribué (7.8, 8.5, 9.1 et 9.9 eV).

En revanche, le spectre photoélectronique obtenu peut correspondre à celui modélisé pour le carbène, soit à l'état singulet Cs ou soit à l'état triplet Ct. Mais, si nous tenons compte des résultats de l'étude théorique qui nous ont montré que le carbène singulet devrait être favorisé notamment grâce à son écart  $E_{S/T}$  (7 kcal.mol<sup>-1</sup>) et au SEC (forte stabilisation du carbène singulet grâce au groupement phosphino), l'interprétation du spectre serait donc plus en faveur de Cs.

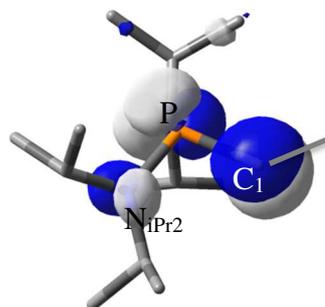
Cependant, si les premières ionisations calculées pour les deux carbènes ne permettent effectivement pas de discriminer une forme par rapport à l'autre, nous pouvons observer qu'entre 7.5 et 8.5 eV, le spectre expérimental présente des bandes. Or, le spectre modélisé de Cs, ne présente dans cette zone aucune ionisation contrairement à celui de Ct.

Il est ainsi raisonnable de penser que la réaction de décomposition thermique du composé C, conduit majoritairement au carbène triplet.

Ainsi, la première ionisation est issue respectivement de l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire essentiellement localisée sur la  $2p\pi_{C1}$  ou la  $n\sigma_{C1}$  du carbone carbénique en combinaison antiliante avec la  $n^P_P$  du phosphore. Les bandes à 7.8 et 8.5 eV correspondent respectivement à une combinaison liante et antiliante des paires libres des azotes  $n^P_{N(iPr_2)}$ . La bande à 9.1 eV correspond à la combinaison liante de la  $n_{C1}\pi$  avec la  $n^P_P$ . Enfin nous pouvons attribuer la large bande à 10.8 eV aux ionisations des liaisons  $\sigma_{NC(iPr_2)}$  et  $\sigma_{CC(iPr_2)}$  et la bande à 12,4 eV est attribuée aux ionisations des électrons localisés sur les liaisons  $\sigma_{C(Me)H}$  des groupements isopropyles.

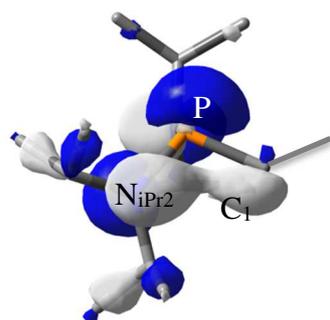


7.0 eV :  $2p\pi_{C1} + n^P_P + n^P_{N(iPr_2)}$

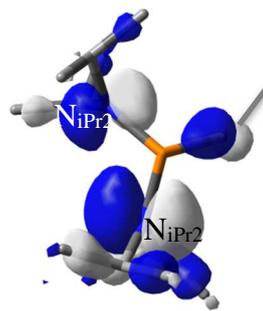


7.0 eV :  $n_{C1}\pi + n^P_P + n^P_{N(iPr_2)}$

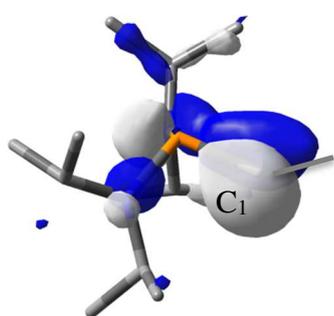
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes



**7.8 eV** :  $n_{\text{N}}^- + n_{\text{P}}^+ + 2p_{\text{C1}}^\pi$



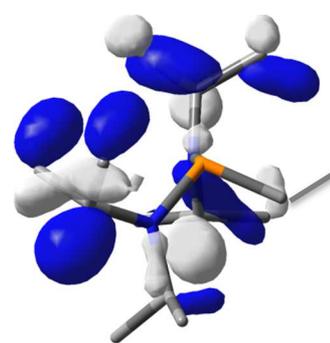
**8.5 eV** :  $n_{\text{N}}^+ + n_{\text{N(iPr2)}}^{\text{P}}$



**9.1 eV** :  $n_{\text{C1}}^\pi$



**10.8 eV** :  $\sigma_{\text{NC(iPr)}} \pm \sigma_{\text{CC(iPr)}}$

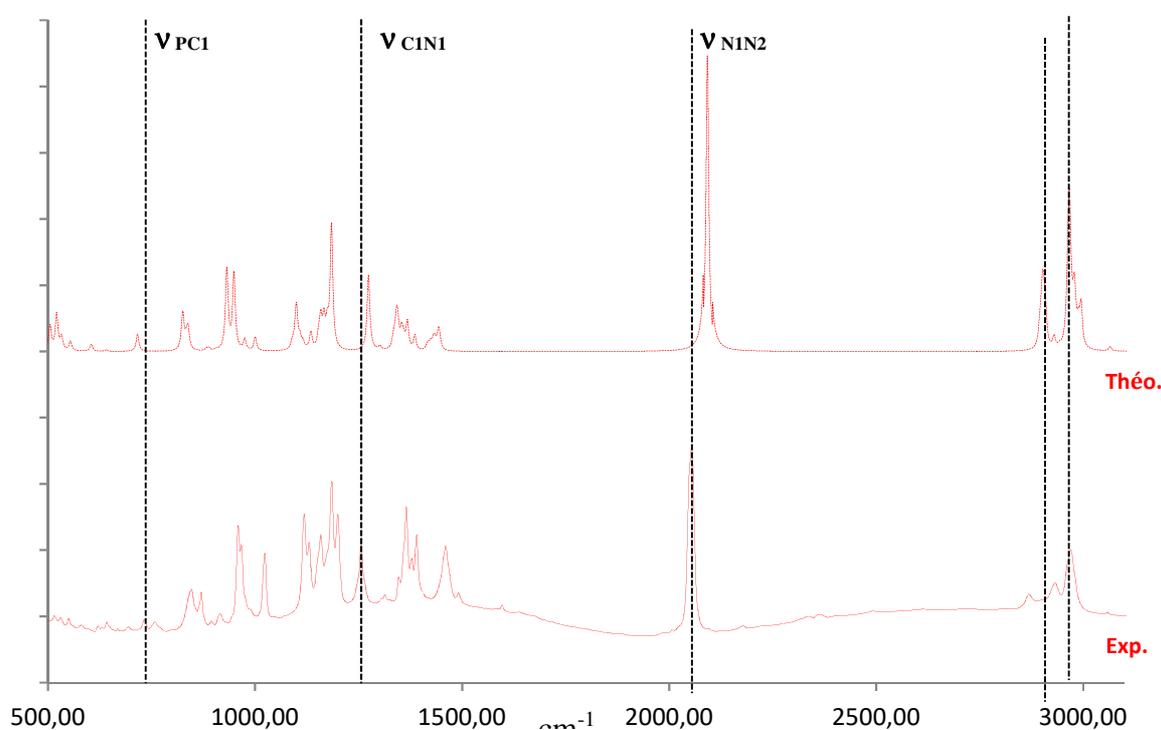


**12.4 eV** :  $\sigma_{\text{C(Me)H}}$

## 2. Etude par spectrométrie infrarouge du composé C

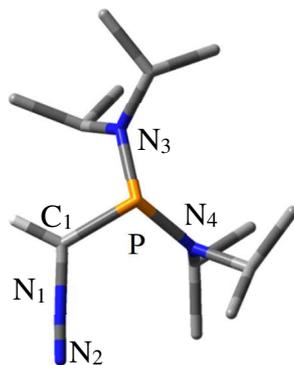
La réaction de thermolyse éclair du composé C couplée à la SPE-UV, nous a permis de caractériser une molécule assimilable au carbène triplet. Afin de confirmer ces résultats, nous avons donc étudié par spectrométrie infrarouge le composé piégé en matrice d'argon à 4K après thermolyse ou photolyse.

Dans un premier temps, nous avons piégé le mélange composé C / Argon sur notre fenêtre à 4K. Comme nous le montre la figure ci-dessous nous avons une bonne similarité entre les données expérimentales et calculées, avec une légère surestimation de la bande correspondant à l'élongation de la liaison  $C_1=N_1$ .



**Figure III-20 :** — spectre infrarouge du composé C ; --- spectre infrarouge du composé C calculé par méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

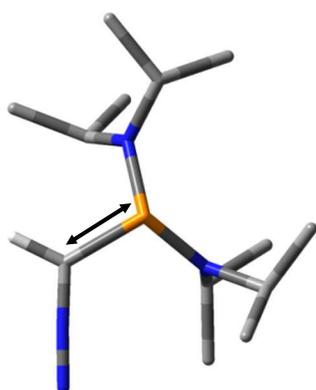
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes



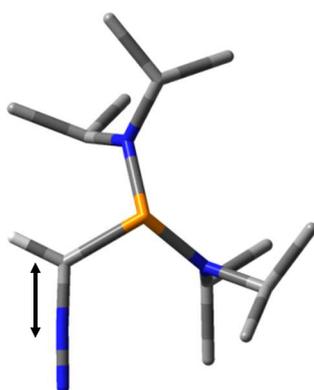
**Tableau 17** : Données infrarouge du composé **C** isolé en matrice d'argon à 4K  
(CAM-B3LYP/6-311++G\*\*) (unité :  $\text{cm}^{-1}$ )

	C théo	C Exp		C théo	C Exp
$\nu_{\text{PCl}}$	711	730	$\nu_{\text{CIN1}}$	1273	1257
$\nu_{\text{C(H)-CH3 (iPr)}}$	825, 840	840, 851	$\delta_{\text{dp,s CH3 (iPr2)}}$	1344	1363
$\nu_{\text{PN 3,4}}$	931, 950	958, 968	$\delta_{\text{dp,a CH (iPr2)}}$	1355	1390
$\nu_{\text{N3,4C (iPr2)}}$	960, 981	980, 1022	$\delta_{\text{dp,a CH3 (iPr2)}}$	1444	1460
$\nu_{\text{C(H)-CH3 (iPr)}}$	1098	1117	$\nu_{\text{N1-N2}}$	2091	2054
$\nu_{\text{C(H)-N3,4 (iPr2)}}$	1118	1157	$\nu_{\text{CH (CH3)}}$	2904, 2965	2858, 2967

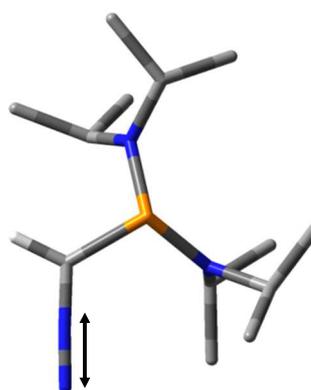
Les bandes caractéristiques du composé diazoïque sont donc les fréquences de vibration des liaisons  $\nu_{\text{PC}}$  ( $730 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{CN}}$  ( $1257 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_{\text{Cl-N-N}}$  ( $2054 \text{ cm}^{-1}$ ).



$\nu_{\text{PC}} : 730 \text{ cm}^{-1}$



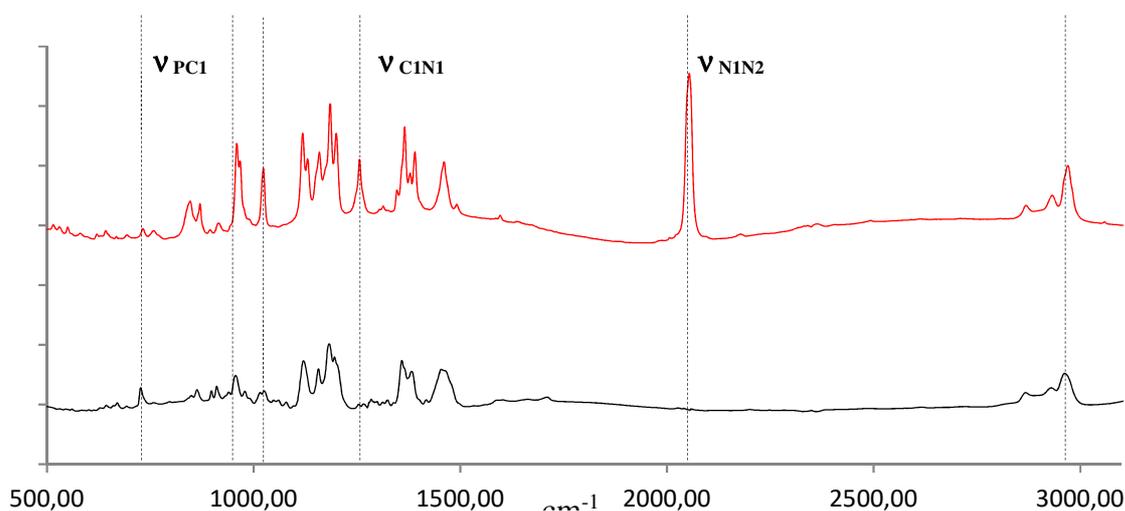
$\nu_{\text{CN1}} : 1257 \text{ cm}^{-1}$



$\nu_{\text{N1N2}} : 2054 \text{ cm}^{-1}$

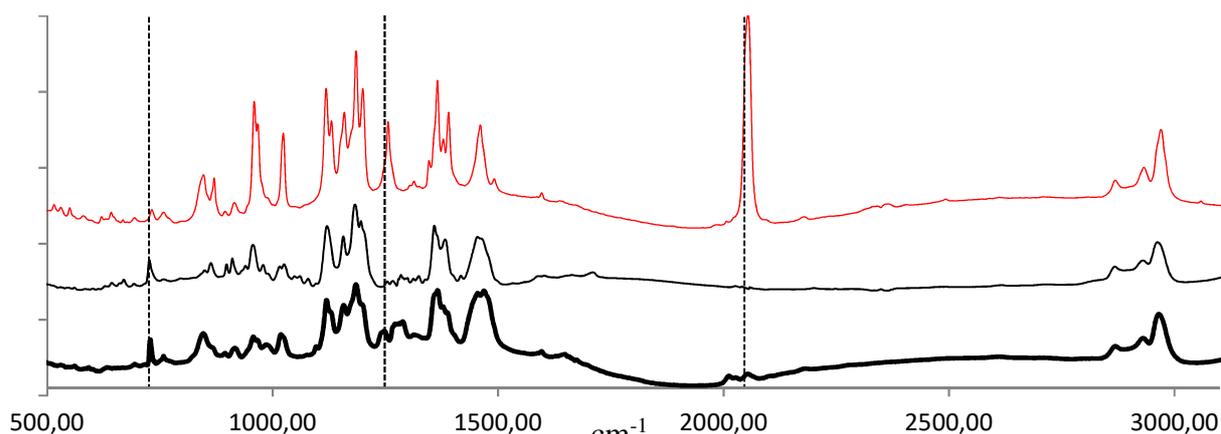
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

Pour réaliser la réaction de photolyse du composé **C**, nous avons irradié la matrice à 254 nm pendant 3h à 4 K. Comme nous pouvons le voir sur la figure ci-dessous les bandes caractéristiques du composé ont soit disparu (1257 et 2054  $\text{cm}^{-1}$ ) soit fortement baissé en intensité (730  $\text{cm}^{-1}$ ).



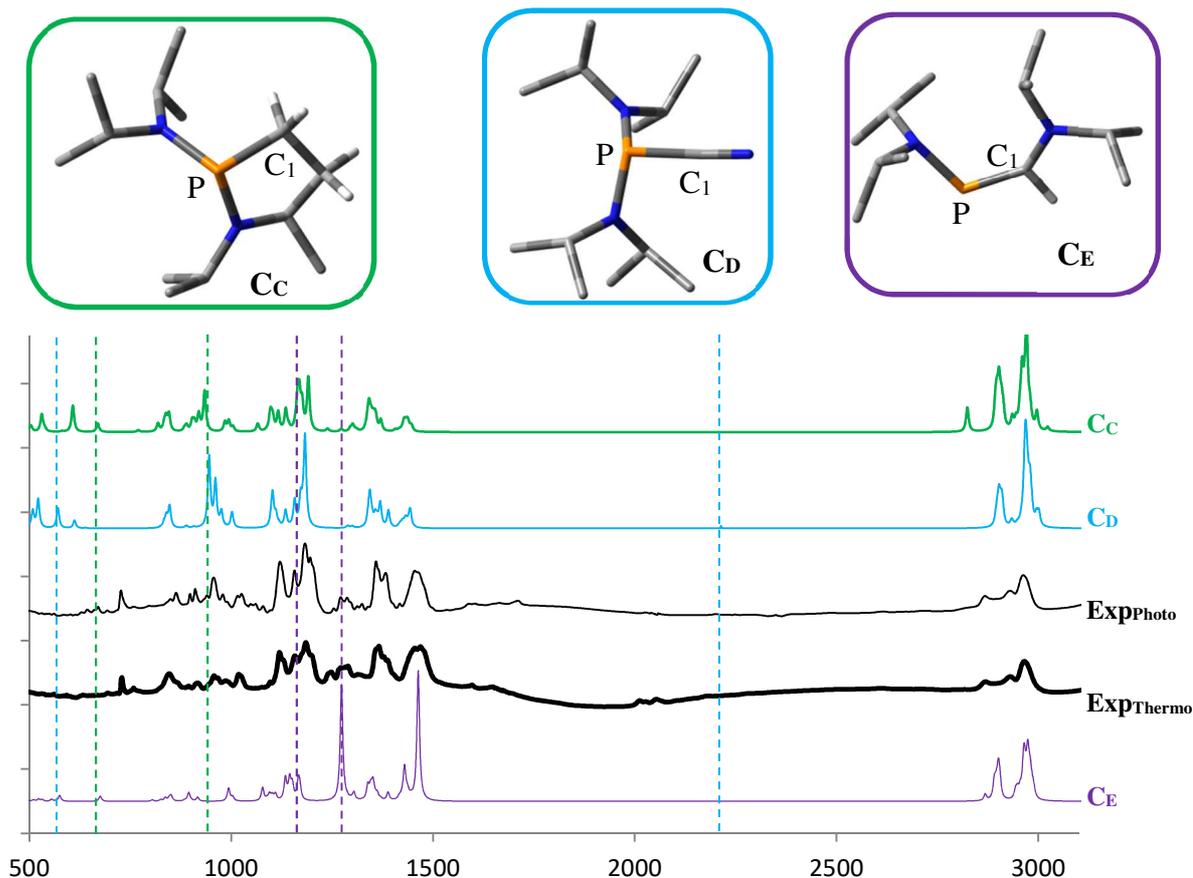
**Figure III-21 :** Comparaison du spectre IR du produit **C** \_\_\_\_\_ avec le spectre IR obtenu après photolyse \_\_\_\_\_

Nous avons également réalisé la thermolyse éclair de **C** dans les mêmes conditions opératoires que lors de l'analyse SPE. Nous constatons d'une part que le composé **C** n'est plus présent dans notre matrice, et d'autre part que les spectres des espèces obtenus après thermolyse et photolyse sont équivalents avec une meilleure résolution pour la photolyse certainement due à une concentration en produit moins importante lors de la formation de la matrice.



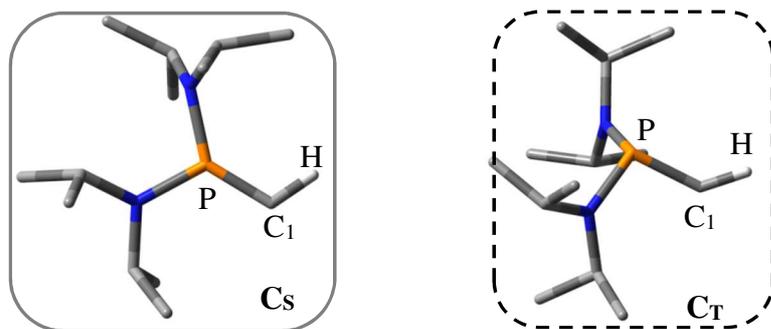
**Figure III-22 :** Comparaison du spectre IR du produit **C** \_\_\_\_\_ avec les spectres IR obtenus après photolyse \_\_\_\_\_ et thermolyse \_\_\_\_\_

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

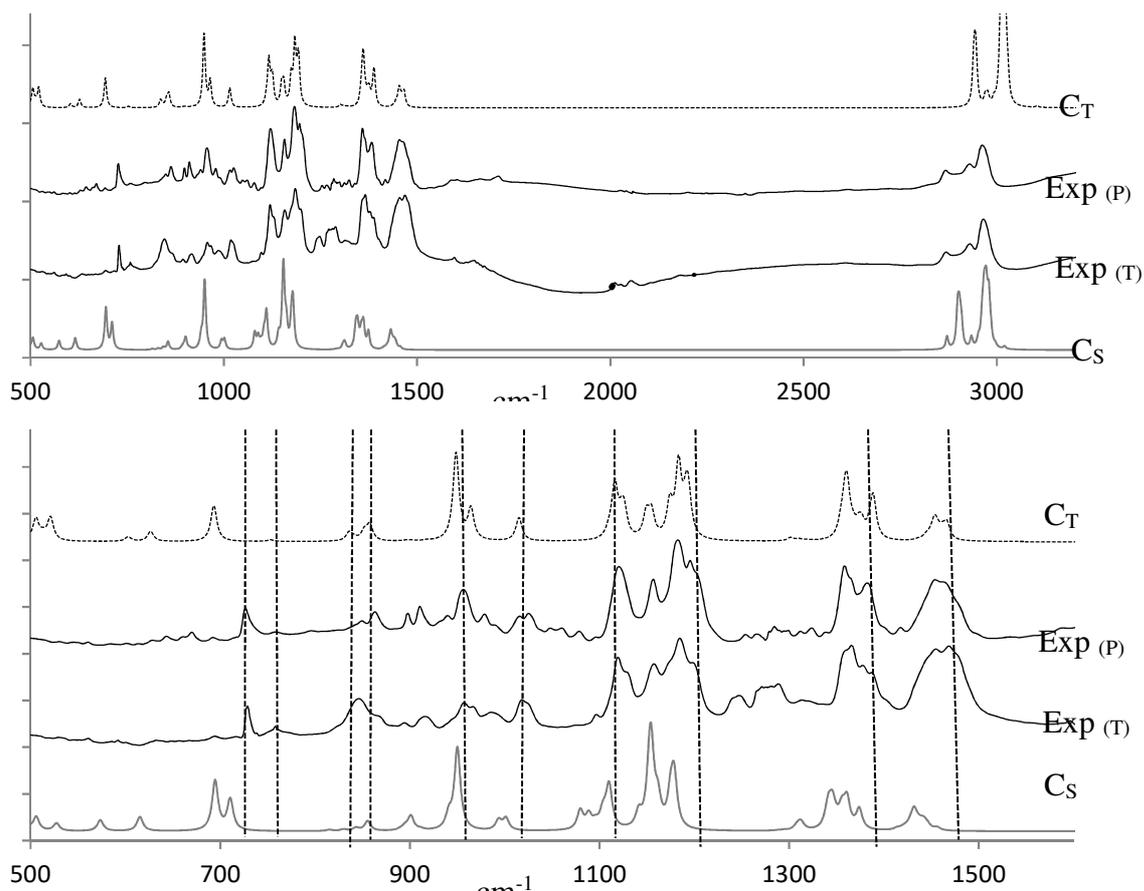


**Figure III-23 :** Comparaison du spectre IR de C après photolyse et **thermolyse** avec les spectres calculés des composés **C<sub>c</sub>**, **C<sub>d</sub>**, et **C<sub>e</sub>**.

Les différents spectres modélisés de **C<sub>c</sub>**, **C<sub>d</sub>** et **C<sub>e</sub>** ont été comparés aux spectres expérimentaux. Les bandes caractéristiques de ces différentes espèces n'étant pas présentes dans notre spectre obtenu après réaction de thermolyse ou photolyse, nous pouvons donc considérer qu'elles n'ont pas été obtenues. (**C<sub>c</sub>** :  $\nu_{\text{P}(\text{H}_2)}$  704  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P}(\text{iPr})}$  934  $\text{cm}^{-1}$  ; **C<sub>d</sub>** :  $\nu_{\text{PCl}}$  570  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CN}(\text{iPr})}$  2210  $\text{cm}^{-1}$  ; **C<sub>e</sub>** :  $\delta_{\text{C}(\text{H})}$  1168  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}(\text{iPr})}$  1273  $\text{cm}^{-1}$ ).



### III – Les phospha et thiophospha-carbènes



**Figure III-24 :** Comparaison des spectres expérimentaux de la photolyse **Exp (P)** thermolyse **Exp (T)** avec les carbène singulet **C<sub>S</sub>** et triplet **C<sub>T</sub>** calculés par la méthode CAM/B3LYP/6-311++G\*\*

La comparaison des spectres expérimentaux à également été réalisée avec les spectres de **C<sub>S</sub>** et **C<sub>T</sub>** modélisés.

Même si les spectres calculés pour les carbènes **C<sub>S</sub>** et **C<sub>T</sub>** sont proches, il existe tout de même un meilleur accord entre les valeurs théoriques du carbène **C<sub>T</sub>** et les données expérimentales, notamment au niveau des intensités relatives des bandes des spectres.

Nous considérerons donc que le produit majoritaire pourrait correspondre au carbène triplet.

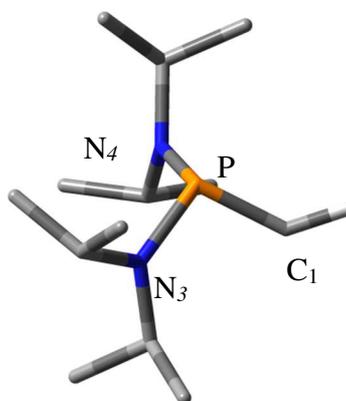
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

**Tableau 18 :** Données IR après réaction de photolyse et de thermolyse de **C** isolé en matrice d'argon à 4 k et du composé **C<sub>T</sub>** calculé par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*.

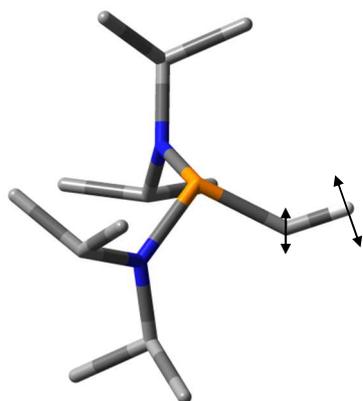
Unité : cm <sup>-1</sup>	C <sub>T</sub>	Exp		C <sub>T</sub>	Exp
$\delta_{dp,s} C_1-H$	692	725	$\nu_{C(H)-N} (iPr_2)$	1149, 1182	1155, 1180
$\nu_{PC_1}$	742	756	$\delta_{dp,a} CH (iPr_2)$	1358	1360
$\nu_{PN}$	831, 856	845, 862	$\delta_{dp,s} CH_0$	1390	1381
$\delta_{dp,s} N-C(H) (iPr_2)$	947, 954	955, 966	$\delta_{dp,a} CH (iPr_2)$	1453	1453
$\delta_{dp,a} N-C(H) (iPr_2)$	1013	1024	$\nu_{CH} (CH_3)$	2941, 3010	2862, 2966
$\delta_{dp,s} CH-CH_3 (iPr_2)$	1115	1119	$\nu_{C_1-H}$	3083	ND

Ainsi, l'analyse spectrométrie infrarouge du composé **C** après réaction de thermolyse et de photolyse, nous permet d'avoir la première signature spectrale vibrationnelle du carbène **C<sub>T</sub>** grâce au piégeage en matrice d'argon.

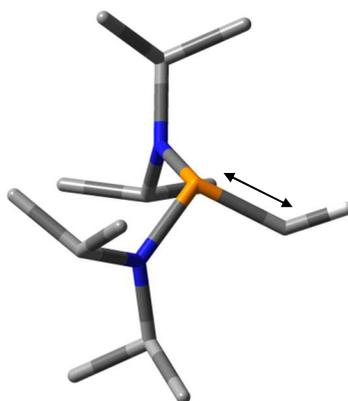
Les fréquences de vibrations spécifiques de cette espèce sont donc la déformation de la liaison **C<sub>1</sub>-H** ( $\delta_{dp,s} C_1-H$ : 725 cm<sup>-1</sup>), la fréquence d'élongation de la liaison **P-C<sub>1</sub>** ( $\nu_{PC_1}$ : 756 cm<sup>-1</sup>) à valeur correspondant à une simple liaison (P-C : 731 cm<sup>-1</sup>) confirmant l'état triplet de notre carbène.



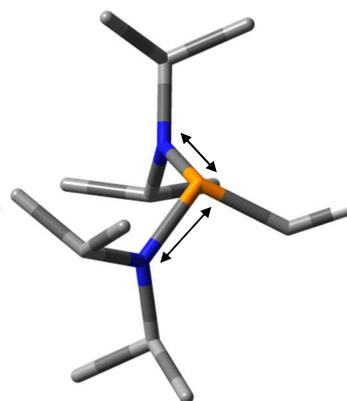
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes



$\delta_{\text{dp,s CH}} : 725 \text{ cm}^{-1}$



$\nu_{\text{P-Cl}} : 756 \text{ cm}^{-1}$

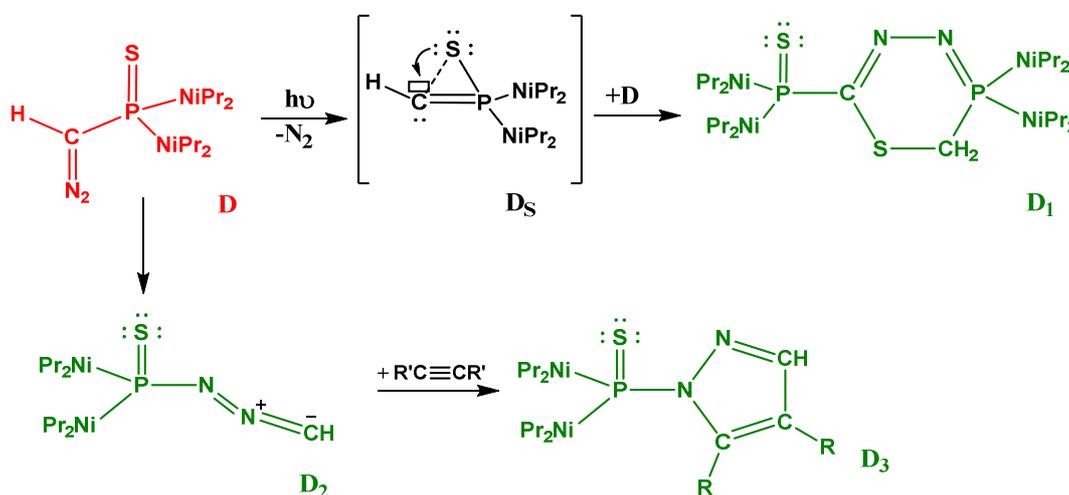


$\nu_{\text{P-N}} : 845, 862 \text{ cm}^{-1}$

#### D. Etude expérimentale du (thioxo-phosphoranyl) diazométhane

Les résultats précédant nous ont donc confirmé que les substituants autour du carbone diazoïque avaient une grande importance sur la réactivité du carbène obtenu. Qu'en est-il du comportement des espèces dont la paire libre du phosphore est engagée ?

Les travaux de G. Bertrand<sup>122,123</sup> montrent que la photolyse à 254 nm en solution du [bis(diisopropylamino)thioxophosphoranyl] diazométhane (**D**) en présence ou non d'éthynedicarboxylate de diméthyle comme agent de piégeage benzénique à 254 nm ont conduit aux hétérocycles **D1** et **D3**, avec un rendement quasi quantitatif. Cependant comme pour le composé **B**, toutes les tentatives pour isoler le composé **Ds** ont échoué.



**Figure III-25 :** Photolyse du bis(diisopropylamino)thioxophosphoranyl]-diazométhane en solution

L'étude théorique sur la thermolyse du composé **D** en phase gaz, a montré que le carbène privilégié était le carbène triplet, et que le réarrangement du carbène singulet en phosphathiirène était légèrement favorisé. De plus, la réactivité de **D** en solution après la réaction de photolyse semble confirmer le passage par une nitrilimine. Nous avons donc dans un premier temps réalisé l'étude de la réaction de thermolyse du composé **D** par SPE-UV.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

---

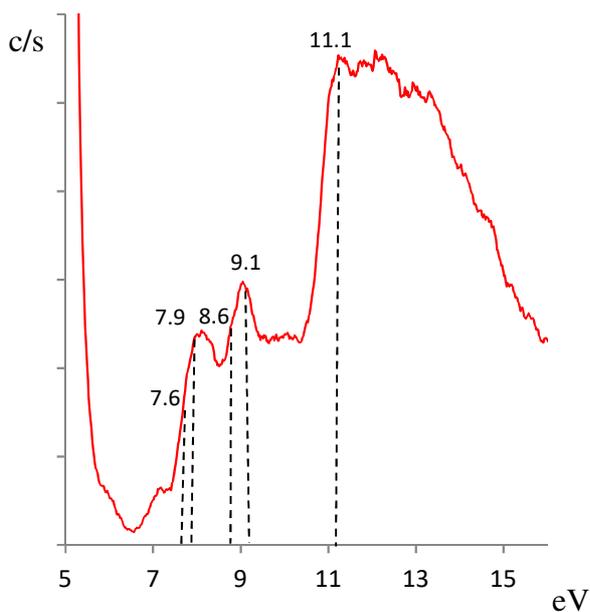
#### 1. Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV du précurseur D

##### *a) Mode opératoire et spectres expérimentaux*

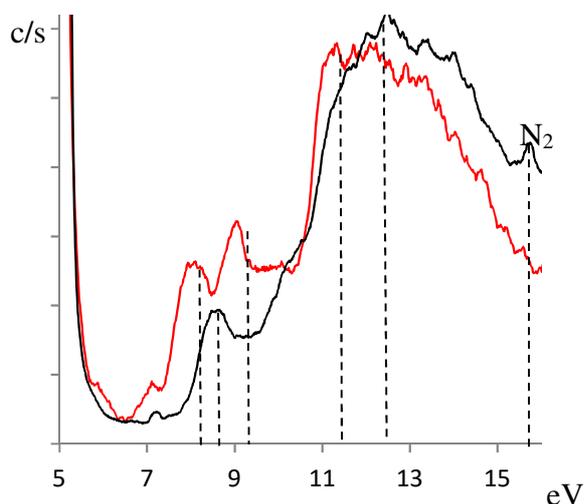
Le produit de départ est déposé dans le four **a**, puis analysé avec les fours **a,b** et **c** à 70°C. Pour la réaction de thermolyse les fours auront respectivement 70°C (**a**), 750°C (**b**) et 250°C (**c**). En effet, à partir de 550°C nous avons constaté une modification du spectre photoélectronique avec un spectre ayant une bonne résolution à 750 °C.

Les spectres analytiques du composé diazoïque et du produit après réaction de thermolyse sont présentés ci-dessous.

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

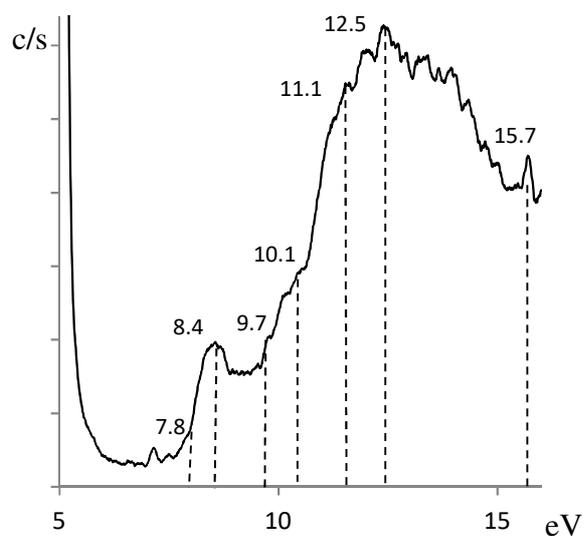


Le spectre photoélectronique du composé diazoïque **D** présente une première bande centrée à 7.9 eV comportant un épaulement à 7.6 eV, suivie d'une bande fine et intense centrée à 9.1 eV comportant un épaulement à 8.6 eV. Enfin, le spectre se termine par un large massif ayant son sommet à 11.1 eV.



La superposition du spectre de **C** avec celui obtenu après thermolyse à 750 °C (figure ci-contre) nous confirme que nous avons dégradation et formation d'une nouvelle espèce chimique.

Le spectre du produit de thermolyse présente une première bande centrée à 8.4 eV comprenant un épaulement à 7.8 eV.

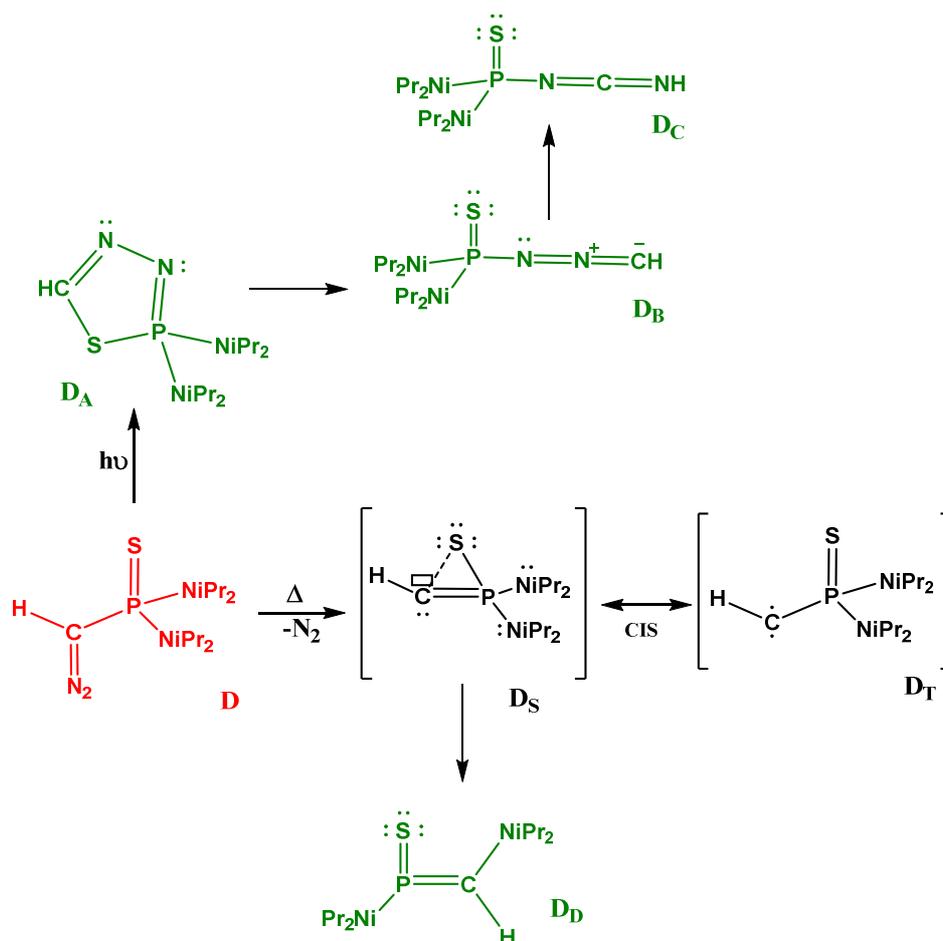


Nous avons ensuite une large bande centrée à 12.5 eV, comportant trois épaulements à 9.7, 10.1, et 11.5 eV. De plus nous constatons la présence d'une fine bande à 15.7 eV caractéristique de la première ionisation du diazote.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

#### b) Interprétation des spectres

Les molécules potentielles, avec ou sans départ de diazote, que nous avons imaginées sont représentées ci-dessous.

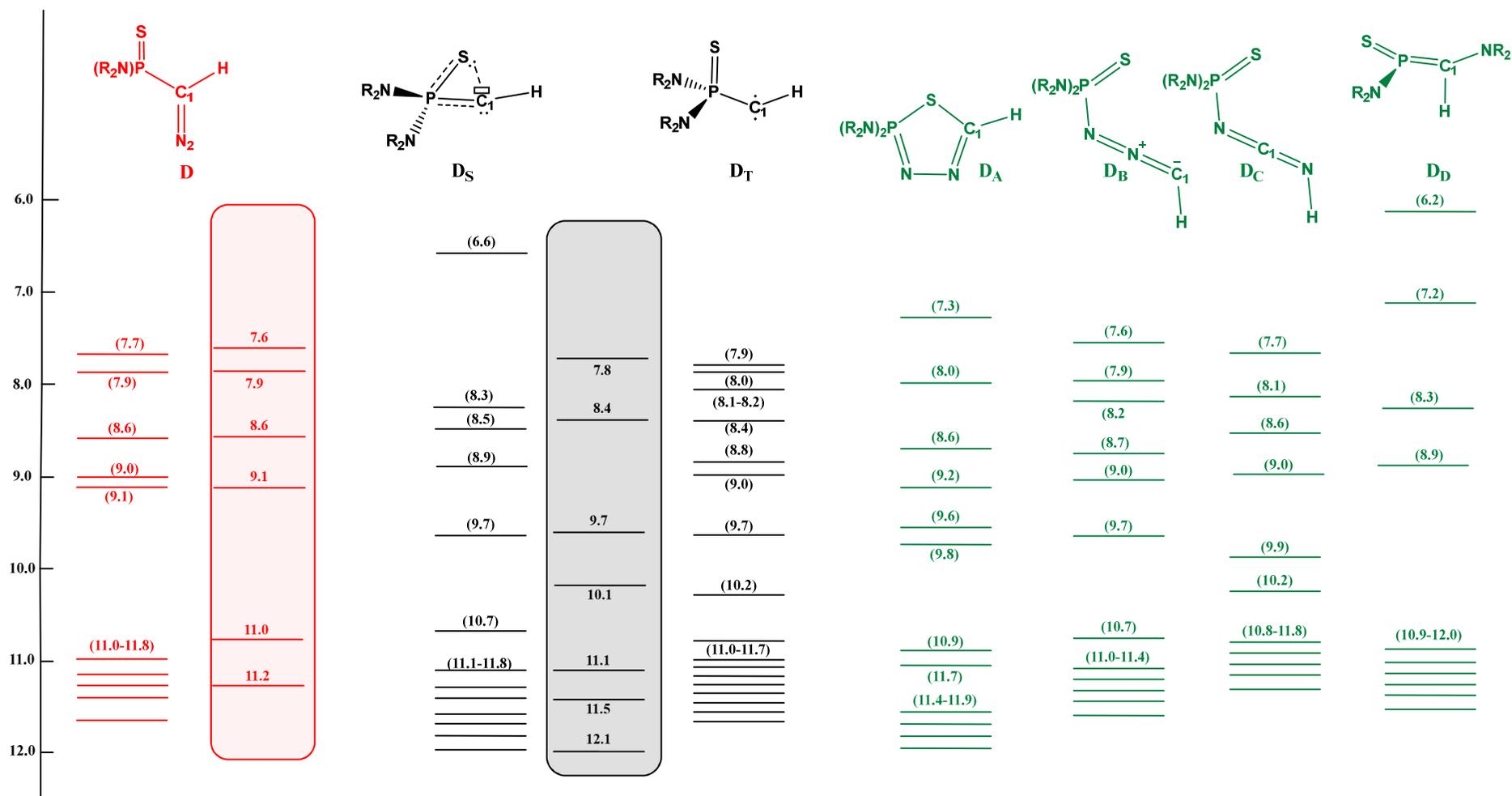


**Figure III-26** : Molécules cibles étudiées la réaction de thermolyse

Afin de vérifier quelle molécule sera privilégiée lors de la réaction de thermolyse, nous avons comparé les énergies d'ionisation des premières orbitales et les valeurs des potentiels d'ionisation expérimentaux pour chacun des produits imaginés. Le diagramme ci-dessous illustre la confrontation de ces résultats.

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

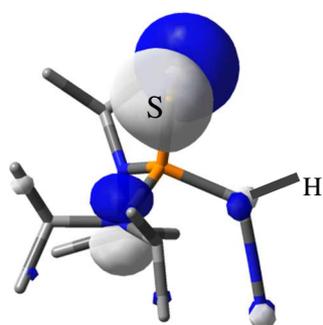
**Diagramme III-3 :** Nature et position des orbitales Kohn Sham (eV) calculées pour C et les différentes molécules envisageables. Les valeurs calculées sont ( ) et les valeurs expérimentales sont reportées dans les cartouches.



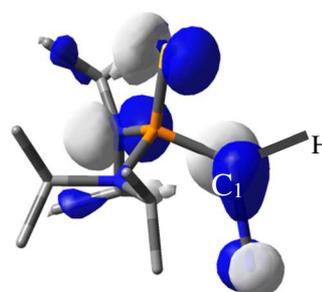
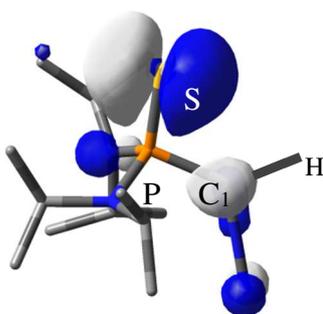
### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

La confrontation des valeurs des énergies d'ionisation calculées aux valeurs expérimentales du composé **D** confirme que nous nous avons à nouveau un très bon accord expérience théorie ( $\neq$  de 0.1 max).

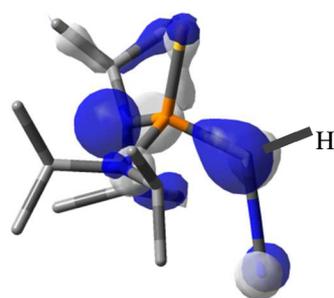
Ainsi, nous attribuons la bande centrée à 7.9 eV et son épaulement à 7.6 eV à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur les paires libres du soufre  $n^P_S$ . La bande centrée à 8.4 eV correspond aux ionisations de la paire libre du soufre  $n^P_S$  et de la paire libre de l'azote  $n^P_N$  l'orbital  $\pi_{CN1}$ . Nous pouvons associer la bande à 9.2 eV à la combinaison de l'orbitale  $\pi_{CN1}$  avec les paires libres des azotes  $n^P_{N(iPr2)}$ . Les ionisations à 10.7 eV et 12.7 eV correspondent aux ionisations des différentes liaisons  $\sigma$ .



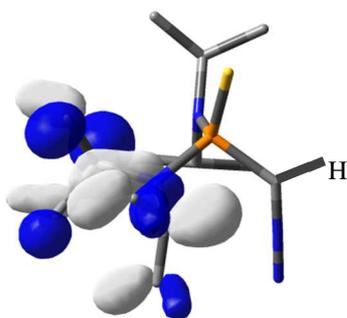
7.6 -7.9 eV :  $n^P_S$



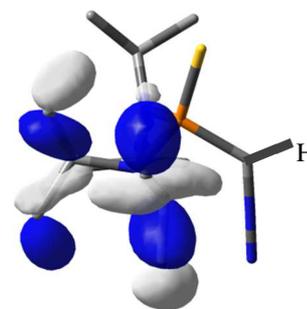
8.4 eV :  $n^P_N - \pi_{CN1}$



9.2 eV :  $\pi_{CN1} + n^P_{N(iPr2)}$



10.7eV :  $\sigma_{N(iPr2)CMe} \pm \sigma_{CHCMe}$



12.7 eV :  $\sigma_{CMeH}$

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

Concernant l'obtention de l'espèce transitoire obtenue, nous procéderons par élimination afin de déterminer sa nature. Ainsi, la première énergie d'ionisation du phosphathiirène **Ds** correspondant à la paire libre du carbone carbénique  $nc_1\sigma$  avec la  $n^p_s$ , a une valeur trop éloignée par rapport à la valeur expérimentale ( $\neq 1.0$  eV). Nous pouvons donc considérer que cette molécule n'est pas obtenue.

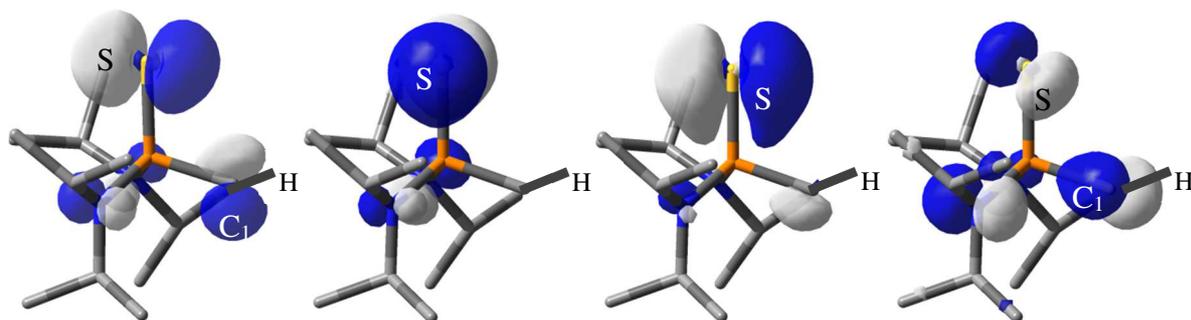
De la même façon, le cycle **DA** présente un premier potentiel d'ionisation, également trop éloigné de la valeur expérimentale ( $\neq 0.6$  eV) et le composé **DD** posséderait une première ionisation à 1.7 eV de la première valeur expérimentale.

Enfin, les valeurs théoriques concernant les ionisations de **DB** et **Dc** pourraient correspondre aux valeurs obtenues expérimentalement. Cependant, lors de la thermolyse du précurseur diazoïque nous constatons la présence d'une bande à 15.7 eV caractéristique d'une libération de diazote. Ainsi, nous pouvons conclure que l'ensemble de ces molécules ne devraient pas être accessibles lors de la réaction de thermolyse de **D**.

En revanche, l'attribution du spectre photoélectronique pourrait correspondre à celui du carbone triplet et la nature de chaque ionisation pourrait être ainsi caractérisée :

- la première ionisation à 7.8 eV est associée à la combinaison de la paire libre du soufre avec celle du carbone carbénique ( $2p^{\pi}c_1$ ).
- Plusieurs ionisations dues aux paires du soufre sont présentes à 8.4 eV dont la combinaison de la paire libre du soufre avec celle du carbone carbénique ( $nc_1\sigma$ ), suivies d'autres ionisations mettant en jeu les azotes amino.
- Ensuite, l'épaule à 9.7 eV est associé à l'éjection d'électrons localisés sur l'orbitale  $2p^{\pi}c_1$ .
- Enfin le large massif situé vers les hautes énergies de 10 à 15 eV, correspond aux différentes orbitales moléculaires  $\sigma$  ( $\sigma_{C(Me)H}$ ,  $\sigma_{C(Me)Si}$ ,  $\sigma_{N(iPr)C...}$ ).

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

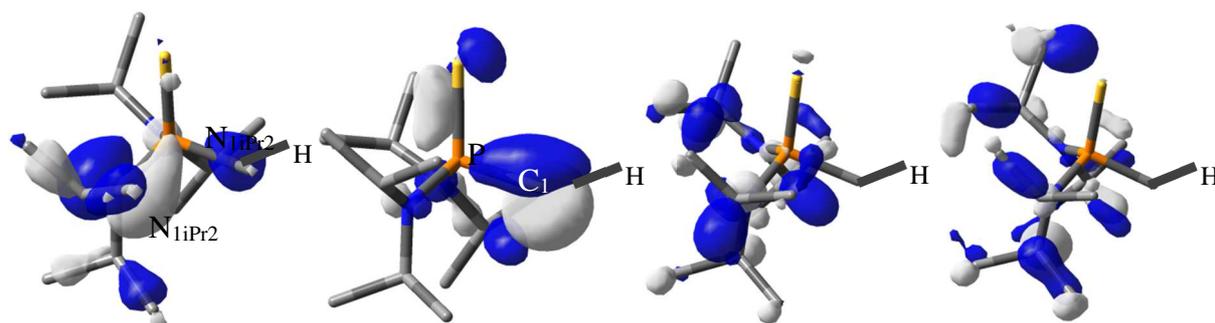


7.8 eV :  $n^P_S, 2p^{\pi}_{C1}$

8.0 eV :  $n^P_S$

8.2 eV :  $\pi_{SP}$

8.4 eV :  $n^P_N, n_{C1}\sigma$



9.2 eV :  $n^P_{NiPr}$

9.7 eV :  $2p^{\pi}_{C1}$

11.3 eV :  $\sigma_{CCiPr} + \sigma_{CNiPr}$

12.0 eV :  $\sigma_{CNiPr}$

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

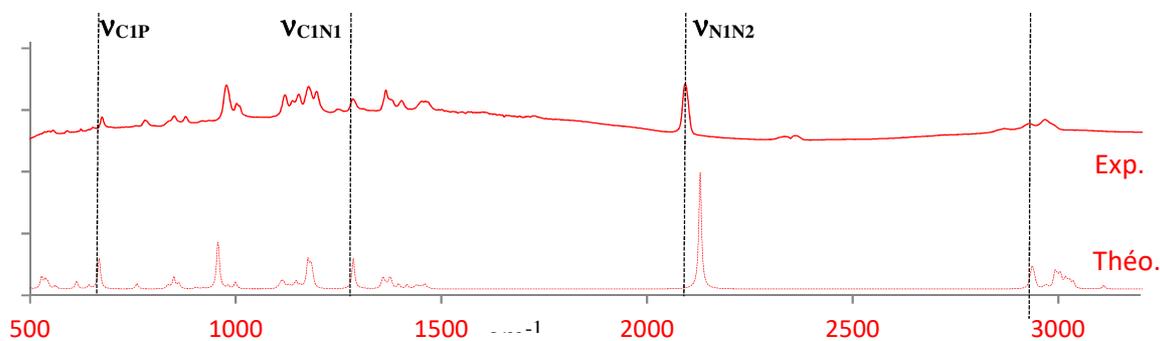
#### 2. Etude par spectrométrie infrarouge du composé D

Nous avons par la suite réalisé l'étude de la réaction de photolyse sur le composé **D** piégé en une matrice d'argon. Dans un premier temps, le mélange gazeux a été piégé à 4 K puis analysé par spectrométrie infra-rouge.

**Tableau 19** : Données IR de **D** isolé en matrice d'argon à 4 k et du spectre calculé par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\* (scaling factor : 0.98).

Unité : $\text{cm}^{-1}$	<b>D</b> <sub>Théo</sub>	<b>D</b> <sub>Exp</sub>		<b>D</b> <sub>Théo</sub>	<b>D</b> <sub>Exp</sub>
<b>v</b> <sub>s</sub> PS	675	668	<b>v</b> <sub>CIN</sub>	1285	1284
<b>v</b> <sub>s</sub> PCI	759	781	$\delta_{\text{dp,s}}$ CH (CH <sub>3</sub> )	1358, 1374	1365, 1380
<b>v</b> <sub>a</sub> NC(iPr)	850, 877	850,861	<b>v</b> <sub>NIN2</sub>	2129	2092
<b>v</b> <sub>s</sub> PN	962,963	977	<b>v</b> <sub>CH</sub> (CH <sub>3</sub> )	2936	2869
$\delta_{\text{dp,a}}$ CH (CH <sub>3</sub> )	981,999	985,1002	<b>v</b> <sub>CH</sub> (CH <sub>3</sub> )	2992	2925
$\delta_{\text{dp,a}}$ CH (CH <sub>3</sub> )	1176, 1178	1176, 1198	<b>v</b> <sub>CH</sub> (C <sub>1</sub> H)	3109	N.D

Comme nous pouvons le voir sur la figure ci-dessous, nous avons à nouveau un bon accord entre le spectre théorique obtenu par DFT CAM-B3LYP/ 6-311++G\*\* et les valeurs expérimentales.



**Figure III-27** : \_\_\_\_ spectre infrarouge du composé **D** ; ---- spectre infrarouge du composé **D** modélisé en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311++G\*\*, facteur correctif 5%

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes

Les vibrations caractéristiques du composé diazoïque seront donc la  $\delta_{dp,s\ C_1N}$  et la  $\nu_{C_1N}$  de la liaison C<sub>1</sub>N (1284 et 2092 cm<sup>-1</sup>). Ces valeurs sont comparables aux valeurs publiées<sup>124</sup>.

Le composé **D** ayant une absorbance à 220 nm nous avons donc réalisé la photolyse de notre composé à 254 nm.

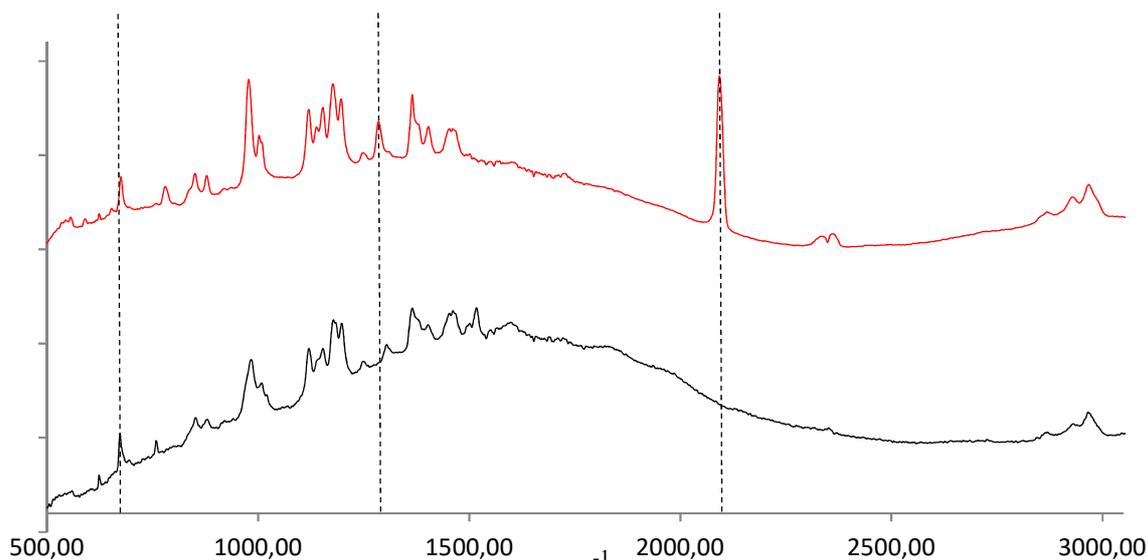
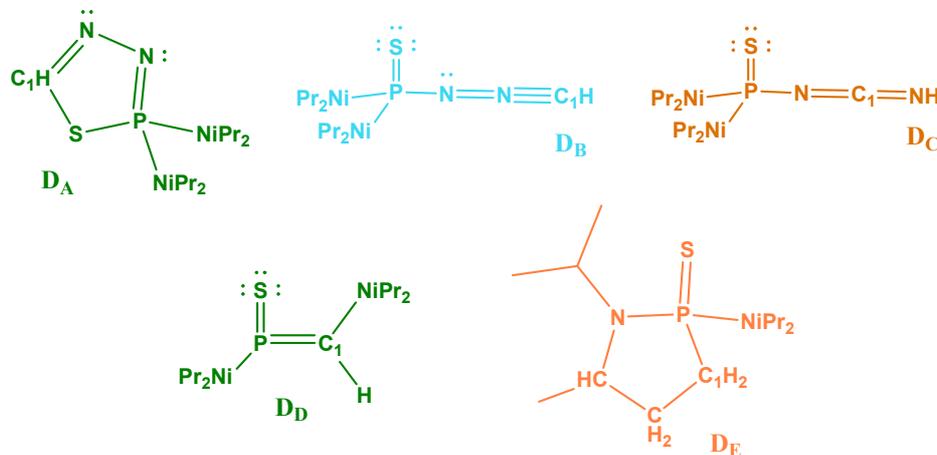
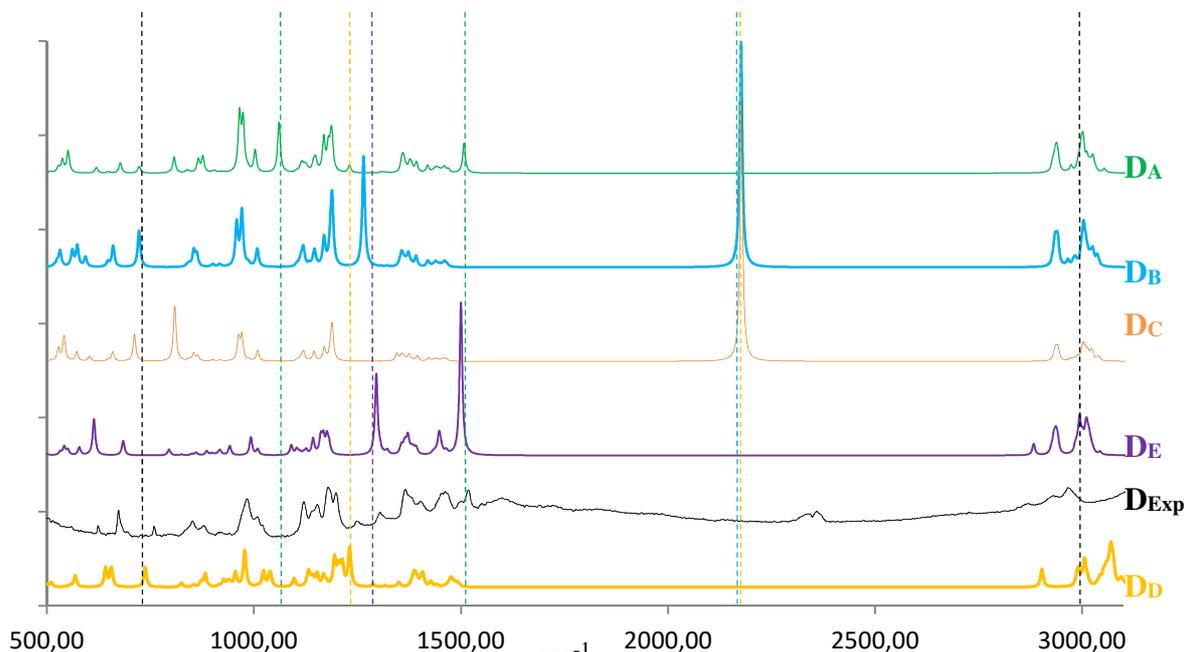


Figure III-28 : Etude du précurseur diazoïque **D** avant et après réaction de photolyse

Comme nous pouvons le constater, l'espèce identifiée par spectrométrie infrarouge ne possède plus les bandes caractéristiques d'un composé diazoïque (1284 et 2092 cm<sup>-1</sup>). Les possibilités de réarrangement étant nombreuses nous avons dans un premier temps comparé les spectres infrarouges de toutes les molécules les plus stables thermodynamiquement avec celui enregistré expérimentalement. En effet, comme pour l'étude précédente réalisée en SPE, nous sommes partis des produits **D<sub>A-E</sub>** de la réaction de photolyse postulés par G. Bertrand.



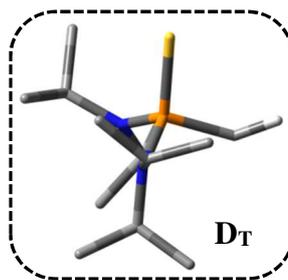
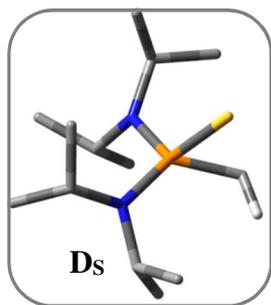
### III – Les phopha et thiophospha-carbènes



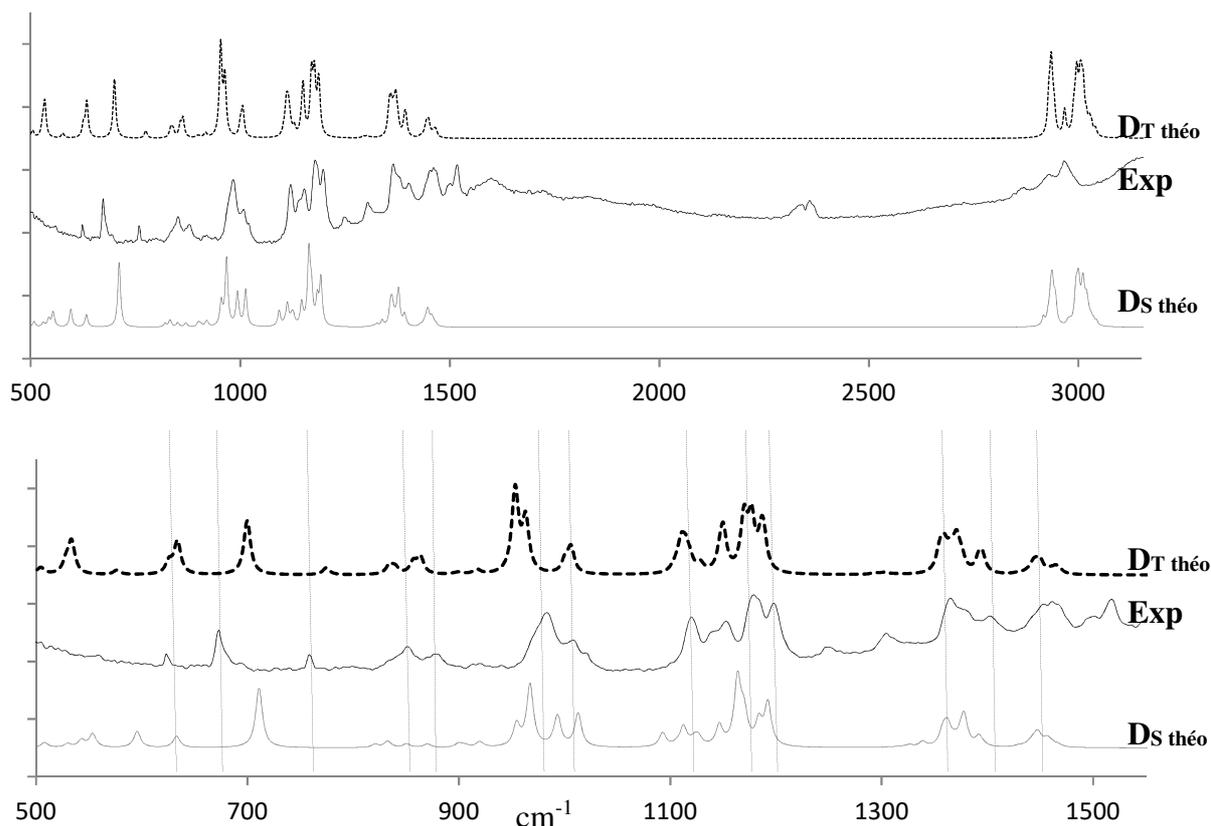
**Figure III-29 :** Comparaison entre les spectres des molécules cibles pouvant être obtenues pendant la réaction de photolyse avec le spectre expérimental

Les bandes caractéristiques de ces différentes espèces n'étant pas présentes dans notre spectre expérimental, nous pouvons donc ne pas les considérer (**DA** :  $\nu_{\text{NN}}$  1061  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NC1}}$  1504  $\text{cm}^{-1}$  ; **DB** :  $\nu_{\text{NN}}$  2170  $\text{cm}^{-1}$  ; **DC**  $\nu_{\text{C1N}}$  2172  $\text{cm}^{-1}$  ; **DD**  $\nu_{\text{PC1(H)}}$  736  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N(iPr)P}}$  1228  $\text{cm}^{-1}$ ; **DE** :  $\nu_{\text{CN(iPr)}}$  1294  $\text{cm}^{-1}$ ).

Nous avons donc comparé le spectre expérimental après réaction de photolyse au spectre potentiel du phosphathiirène **DS**, ainsi qu'à celui du carbène triplet **DT**. Si la différence d'énergie entre les composés **DS** et **DT** ( $\neq 5.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) tend vers une meilleure stabilisation thermodynamique du phosphathiirène, il existe cependant un meilleur accord entre les valeurs théoriques du spectre du carbène **DT** et les données expérimentales notamment au niveau des intensités relatives des bandes du spectre.



### III – Les phospha et thiophospha-carbènes



**Figure III-30 :** Comparaison entre le spectre expérimental \_\_\_\_, et les spectres du carbène triplet  $D_T$  ..... et du phosphathiirène  $D_s$ \_\_\_ calculés par DFT CAM-B3LYP/6-311++G\*\*.

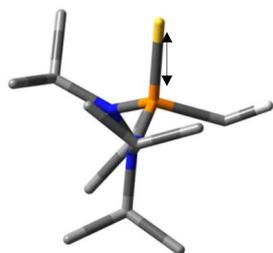
Ainsi même si la qualité de l'isolement matriciel n'a pas été aussi bonne que pour les analogues silylés (impuretés à 1500 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ ), nous pouvons donner une interprétation du spectre de  $D$  comme suit.

**Tableau 20 :** Données IR de la photolyse de  $D$  isolé en matrice d'argon à 4K et du carbène triplet  $D_T$ . (calculées par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*)

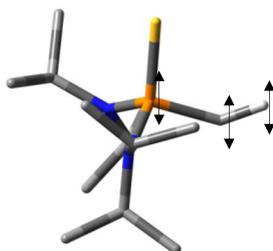
Unité : $\text{cm}^{-1}$	$D_T(\text{Exp})$	$D_T$		$D_T(\text{Exp})$	$D_T$
$\nu_{\text{s PS}}$	623	635	$\nu_{\text{NC(iPr)}}$	1153	1147, 1164
$\delta_{\text{dp,s PC1}}$	673	700	$\delta_{\text{dp,a NC (iPr)}}$	1197	1188
$\nu_{\text{PC1}}$	757	774	$\delta_{\text{dp,s CH3 (iPr)}}$	1365	1356
$\nu_{\text{CH3-CH (iPr)}}$	850, 877	834, 857	$\delta_{\text{dp,s CH (iPr)}}$	1400	1391
$\nu_{\text{PN}}$	970, 983	953,963,1006	$\delta_{\text{dp,a CH3 (iPr)}}$	1450	1443
$\delta_{\text{dp,a NC (iPr)}}$	1008	1006	$\nu_{\text{CH (iPr)}}$	2869, 2929, 2966	2934, 2944, 3006
$\delta_{\text{dp,a CH (iPr)}}$	1120	1110	$\nu_{\text{CH (ClH)}}$	-	3100

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

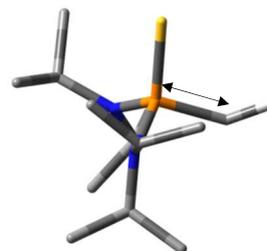
La concordance entre nos spectres expérimentaux et le spectre calculé du carbène triplet nous permet d'avoir la première caractérisation de cette espèce transitoire par piégeage en matrice d'argon. Les fréquences vibrations spécifiques de cette espèce sont donc l'élongation de la liaison P-S ( $\nu_{P-S}$ : 667  $\text{cm}^{-1}$ ), l'élongation des liaisons P-N<sub>iPr</sub> ( $\nu_{P-N}$ : 858  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'élongation de la liaison P-C<sub>1</sub> ( $\nu_{C1-P}$ : 757  $\text{cm}^{-1}$ ) qui correspond à une simple liaison ayant la même fréquence de vibration que les molécules précédentes.



$\nu_{PS}$  : 623  $\text{cm}^{-1}$



$\delta_{dp,s PC1H}$  : 673  $\text{cm}^{-1}$

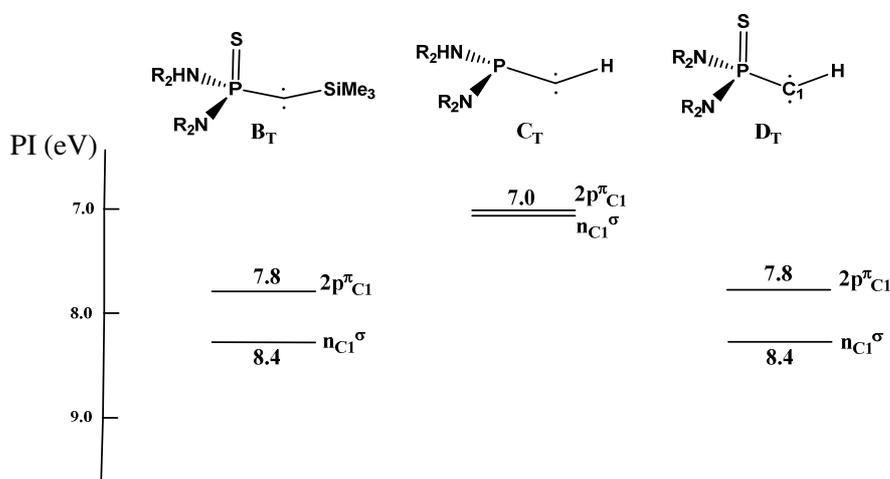


$\nu_{PC1}$  : 757  $\text{cm}^{-1}$

### III – Les phospha et thiophospha-carbènes

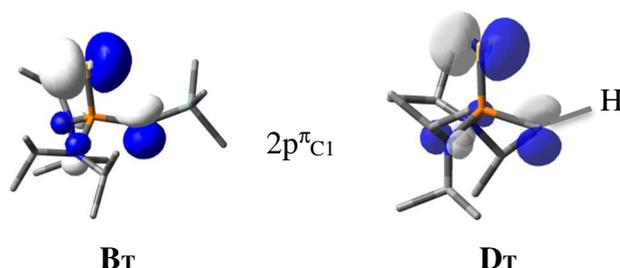
#### 3. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons pu vérifier les possibilités de générer par réaction de photolyse et de thermolyse des phospha-carbènes et des thiophospha-carbènes. Nous avons ainsi, pu pour la première fois caractériser par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et par spectrométrie infrarouge sans ambiguïté le phospha-carbène **C<sub>T</sub>** et les thiophosphacarbènes **B<sub>T</sub>** et **D<sub>T</sub>**. Les différentes géométries, les fréquences de vibration principales ainsi que la nature des orbitales moléculaires ionisées de ces carbènes ont également été caractérisé grâce à l'aide de la modélisation.



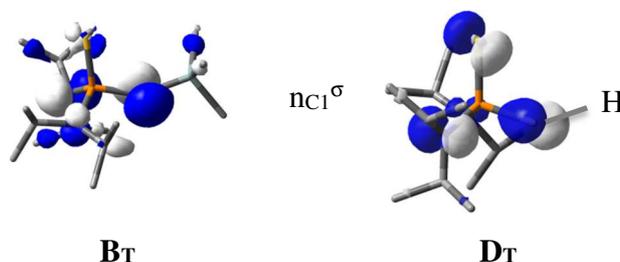
**Figure III-31** : Positions énergétiques des orbitales  $2p^{\pi}_{C1}$  et  $n_{C1}^{\sigma}$  pour les différents carbènes

Comme nous le montre le diagramme ci-dessus, pour les thiophosphacarbènes, les substituants (-H ou -SiMe<sub>3</sub>), n'ont aucune incidence sur la position de la  $2p^{\pi}_{C1}$ . Cela est certainement dû au fait que, pour cette orbitale le poids le plus important étant porté par le soufre, les substituants ne vont pas avoir d'influence sur sa position.



En outre, concernant l'orbitale  $n_{C1}^{\sigma}$  si l'orbitale est « pure » pour **B<sub>T</sub>**, **D<sub>T</sub>** a à nouveau un poids non négligeable sur la paire libre du soufre annulant ainsi l'effet qu'aurait pu avoir le substituant sur sa position.

### III – Les phopha et thiophospha-carbènes



En revanche, pour la molécule **C<sub>T</sub>**, la  $2p^{\pi}_{C1}$  et la  $n_{C1}^{\sigma}$  vont être fortement déstabilisées montrant ainsi l'influence de la substitution de la paire libre du phosphore par le soufre.

Les modes IR spécifiques de carbènes à l'état triplet ont également pu être observé. Nous constatons que la présence du soufre n'a aucune influence sur la position de la fréquence de vibration  $\nu_{C1-P}$  ( $756\text{ cm}^{-1}$ ) pour **C<sub>T</sub>** et **D<sub>T</sub>**.

En revanche, les substituants ont une forte influence lorsque l'on remplace  $\text{SiMe}_3$  par H sur la fréquence de vibration  $\nu_{C1-P}$  avec une valeur correspondant à une simple liaison pour **C<sub>T</sub>** et **D<sub>T</sub>**, une double liaison pour **B<sub>T</sub>** et une triple liaison pour **A<sub>S</sub>**.

**Tableau 21** : Fréquences spécifiques des phosphino et thiophosphino-carbènes

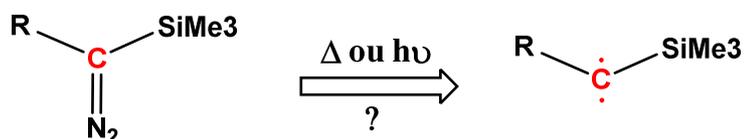
	A <sub>S</sub>	B <sub>T</sub>	C <sub>T</sub>	D <sub>T</sub>
$\nu_{C1-P}$	1419	960	756	757
$\nu_{S-P}$	–	667	–	635

Les phosphathiirènes n'ont pas pu être caractérisés lors de cette étude. Cependant, il serait intéressant de renouveler l'étude du couplage cryostat/spectromètre IR à plus haute température en utilisant par exemple le xénon, le CO ou encore le CO<sub>2</sub> comme gaz vecteur, afin de vérifier si ces molécules ne pourraient pas être plus accessibles.

#### Bibliographie

- (118) Granier, M.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. First Direct Evidence for Nitrile Imine-Diazo Isomerization. Synthesis of Relatively Stable N-Silylated Nitrile Imines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (10), 1350–1351. <https://doi.org/10.1002/anie.198813501>.
- (119) Soleilhavoup, M.; Baceiredo, A.; Dahan, F.; Bertrand, G. Photochemical Behavior of Thioxophosphoranyl Diazo Compounds: Evidence for Transient  $\lambda$ -5-Phosphathiirenes and for Structural Isomerizations of the Diazo Group. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (8), 1500–1504. <https://doi.org/10.1021/ic00034a034>.
- (120) Granier, M.; Baceiredo, A.; Dartiguenave, Y.; Dartiguenave, M.; Menu, M. J.; Bertrand, G. Synthesis and Reactivity of Stable Phosphorus-Substituted Nitrilimines. X-Ray Crystal Structure of C-[Bis(Diisopropylamino)Thioxophosphoranyl]-N-[Bis(Diisopropylamino)Phosphanyl]Nitrilimine. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (17), 6277–6285. <https://doi.org/10.1021/ja00173a014>.

**Etude théorique des silacarbènes transitoires -  
Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à  
rayonnement UVet spectrométrie infrarouge**



**R : H, SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>**

Mot clés : Composés diazoïques - Silacarbènes – Potentiels d'ionisation (PI) – Orbitales moléculaires - Fréquences de vibration – Carbènes triplet

## IV. Etude théorique des silacarbènes transitoires - Caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et spectrométrie infrarouge

Dans la continuité de l'étude de l'influence des hétéroéléments sur la nature des carbènes, nous nous sommes par la suite intéressés à la famille du silicium. Le motif portant le silicium que nous avons choisi est le groupement triméthylsilyle, qui a pour particularité de rendre la molécule plus volatile, ce qui devrait faciliter notre protocole expérimental.

### A. Etude théorique

Avant de procéder à l'étude expérimentale, nous avons réalisé une étude théorique qui avait pour but de déterminer les différents mécanismes de décomposition thermique de nos précurseurs diazoïques.

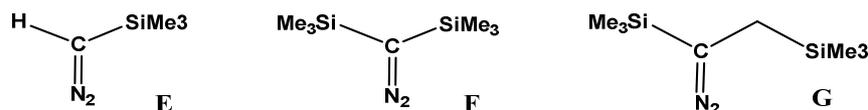


Figure III-32 : Précurseurs de silacarbènes étudiés

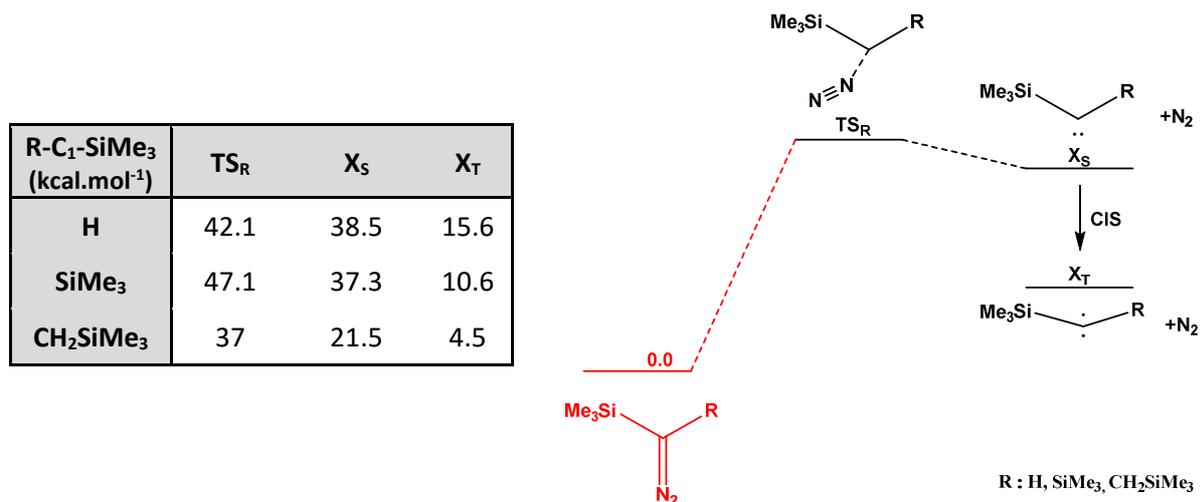
De plus, la mise en évidence directe de ces différents carbènes n'ayant à ce jour jamais pu être réalisée au niveau expérimental, nous avons fait appel à la modélisation afin d'élargir nos connaissances sur ces molécules, leurs structures géométriques et leurs propriétés électronique.

#### 1. Mécanisme de décomposition des précurseurs E, F et G

L'étape d'élimination est cinétiquement favorisée, avec des barrières d'activation, pour toutes les molécules, accessibles aux températures de thermolyse ( $37.0 < T_{SR} < 47.1$ ) avec R : H, SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>. En effet, nous montrerons dans la partie expérimentale suivante que la réaction de thermolyse a lieu à partir de température supérieure à 400°C.

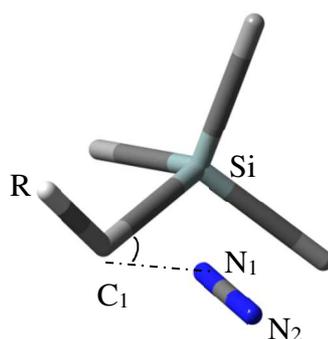
L'étude des paramètres géométriques des états de transition révèle que la distance C<sub>1</sub>=N<sub>1</sub> subit une forte élongation pour les composés E et G ( $50\% \approx 1.960 \text{ \AA}$ ) impliquant le passage par un état de transition tardif.

## IV – Les silacarbènes



**Figure III-33 :** Profil énergétique d'obtention du silacarbène

Pour le composé **F** le diazote n'est plus en interaction avec le carbone carbénique, la distance étant de 3.0 Å (augmentation de 144%) dans l'état de transition.



**Tableau 22 :** Paramètres géométriques des composés diazoïques, des états de transition et des carbènes singulet et triplet

Distance/Angle	Composés diazoïques RC(N <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> et états de transition vers les carbènes					
	R : H		R : SiMe <sub>3</sub>		R : CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	
Å / °	E	TS	F	TS	G	TS
Si-C <sub>1</sub>	1.868	1.884	1.879	1.852	1.873	1.884
C <sub>1</sub> -R	1.084	1.099	1.879	1.833	1.522	1.474
Si-C <sub>1</sub> -R	124.9	114.5	127.7	133.2	124.8	118.6
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1.295	1.945	1.295	3.170	1.293	2.004
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	1.129	1.095	1.130	1.091	1.136	1.097
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	178.1	161.6	180.0	134.8	179.2	150.4
Si-C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	-0.1	121.8	74.3	-99.4	22.0	-101.0
Distance/Angle	Carbènes singulet et triplet RCSI <sub>3</sub>					

Å / °	R : H		R : SiMe <sub>3</sub>		R : CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	
	E <sub>S</sub>	E <sub>T</sub>	F <sub>S</sub>	F <sub>T</sub>	G <sub>S</sub>	G <sub>T</sub>
Si-C <sub>1</sub>	1.867	1.829	1.836	1.838	1.882	1.822
C <sub>1</sub> -R	1.105	1.080	1.836	1.838	1.527	1.451
Si-C <sub>1</sub> -R	111.4	160.0	134.5	180.0	118.4	157.8

### 2. Influence des substituants sur la stabilité des carbènes

La mesure de la stabilité des carbènes est déterminée soit en comparant l'écart énergétique entre les carbènes singulets et les carbènes triplets ( $\Delta E_{ST}$ ), soit en déterminant la Stabilité Energétique des Carbènes (SEC). Ces deux méthodologies ont donc été utilisées afin de connaître la nature électronique des carbènes obtenus.

Ainsi, l'analyse de ces résultats nous montre que les carbènes triplets sont tous thermodynamiquement plus stables que les carbènes singulets, le passage du carbène singulet au carbène triplet se faisant par conversion intersystème.

**Tableau 23 :** Valeurs théoriques des SEC et écart singulet / triplet (kcal.mol<sup>-1</sup>)

Me <sub>3</sub> Si-C-R	SEC		$\Delta E_{ST}$
	Singulet	Triplet	
-H	2.8	11.9	-22.0
-SiMe <sub>3</sub>	9.5	22.4	-17.0
-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	25.8	27.8	-26.7

De plus, pour tous les composés nous constatons que les différents substituants offrent une meilleure stabilisation des carbènes par rapport à l'hydrogène. Enfin, nous constatons que les substituants offrent des stabilisations différentes, avec une plus forte stabilisation du carbène pour R= CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> et une moins forte stabilisation avec R=H. Cette tendance devrait donc se vérifier expérimentalement.

### 3. Conclusion

Au vu de ces différents résultats, l'étape d'élimination du diazote sera facilement réalisable lors de la thermolyse de tous nos précurseurs diazoïques. Les carbènes obtenus devraient tous être des carbènes à l'état triplet, les carbènes singulets n'étant pas les espèces thermodynamiquement favorisées d'un point de vue théorique.

## B. Etude du triméthylsilyldiazométhane

Le triméthylsilyldiazométhane est un composé diazoïque non explosif généralement stabilisé dans du solvant qui s'avère être un très bon précurseur de carbène<sup>21,125</sup>. La grande réactivité du carbène généré après thermolyse ou photolyse n'a jamais réellement pu conduire à une caractérisation directe.

En effet, les premiers travaux à avoir envisagé le passage par le carbène ont été réalisés par le groupe de G. Urry<sup>126</sup>. Il généra le composé 1,1-diméthyl-sylacyclopropane (**2**) issu du réarrangement du carbène transitoire en réalisant une  $\alpha$ -élimination sur le (chlorométhyl)triméthylsilane en présence de lithium.

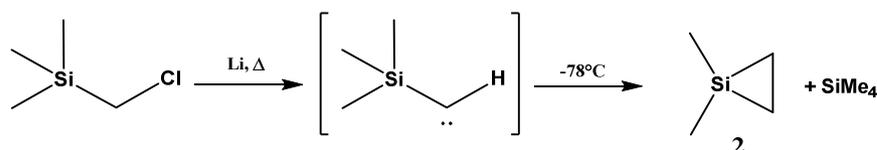


Figure -III-34 : Identification indirect du carbène par G. Urry

Un peu plus tard, H. Shechter<sup>127</sup> utilisa également le triméthylsilyldiazométhane comme précurseur de carbène en réalisant une réaction de thermolyse (400°C) et une réaction de photolyse en présence d'alcool afin de piéger le carbène généré.

Il put ainsi, de façon indirecte, prouver le réarrangement du carbène en silène en caractérisant le dimère du silène qu'il obtint comme produit majoritaire et par piégeage du silène par différents alcools à basse température (-78°C).

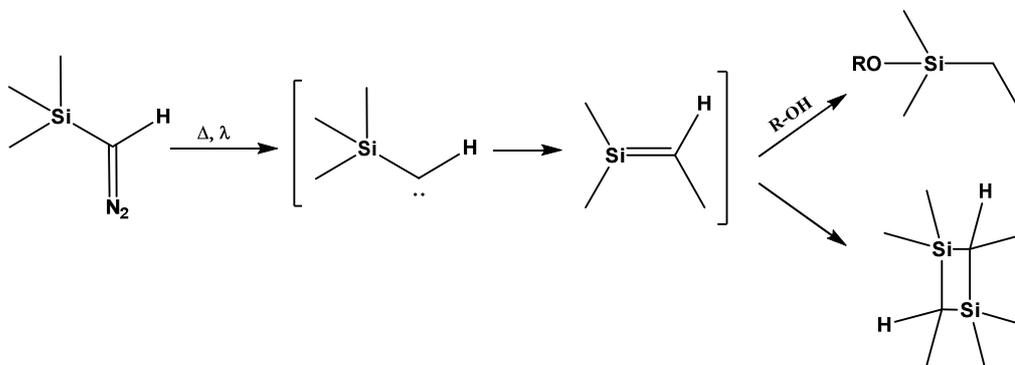
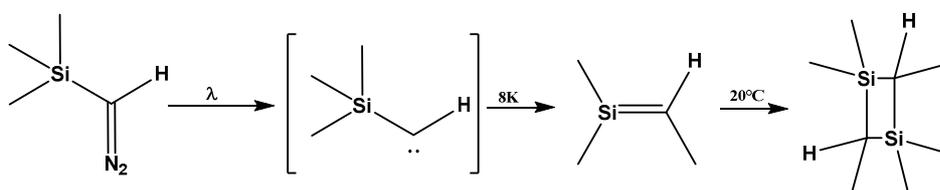


Figure -III-35 : Identification indirect du silène par Shechter

Ces résultats prometteurs, ont conduit Barton<sup>128</sup> à réaliser une analyse RPE qui lui permit de déterminer que l'état fondamental du carbène avait une structure triplet. Par la suite, il réalisa un piégeage en matrice d'argon du triméthylsilyldiazométhane à 8 K, sur lequel il fit une photolyse en utilisant un filtre qui laissait passer des longueurs d'ondes supérieures à 300 nm. A nouveau, la grande réactivité de ce carbène rendit sa caractérisation impossible. En revanche, il put le caractériser par piégeage chimique en utilisant des alcènes<sup>129</sup> ou l'oxygène<sup>130</sup>.

Le silène put quant à lui être isolé et caractérisé par spectrométrie infrarouge sur la matrice d'argon à 8 K, puis en remontant à température ambiante le dimère put être à son tour caractérisé par spectrométrie de masse.

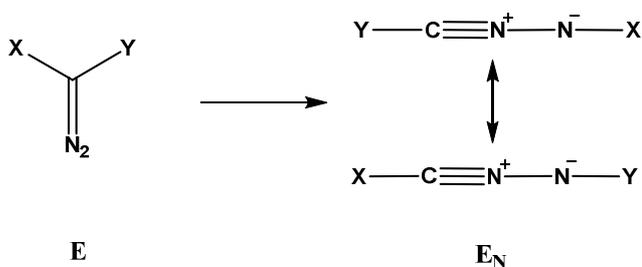


**Figure -III-36 :** Identification du silène par Barton

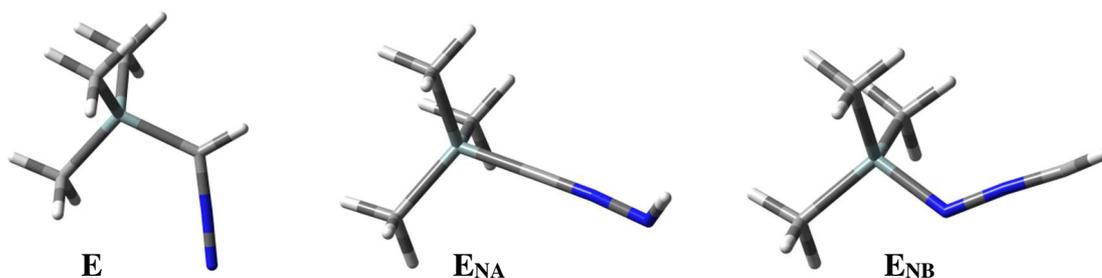
Par la suite, de nombreuses publications<sup>131,132</sup> ont eu pour objet la réactivité du silène obtenu après thermolyse ou photolyse de son précurseur diazoïque. Le carbène de son côté ne fut jamais caractérisé.

### 1. Etude théorique sur la stabilité du triméthylsilyldiazométhane

Si les composés diazoïques sont connus pour être relativement inertes à température ambiante le fait d'introduire des hétéroéléments (X = Si, Ge, N, P ou As) peut modifier leur réactivité et, par exemple, ils pourraient se réorganiser en nitrilimine, leur isomère.



**Figure III-37 :** Passage du composé diazoïque à la nitrilimine

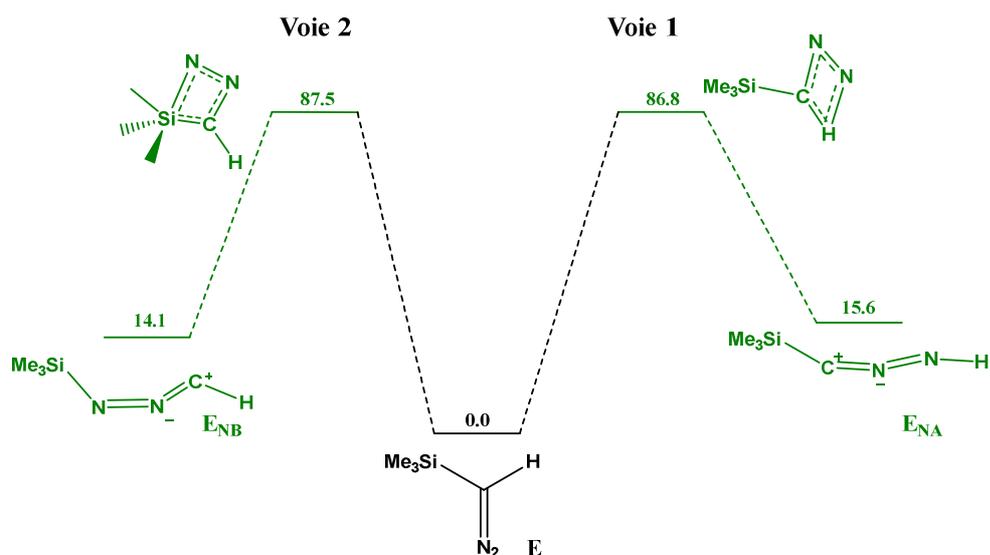


**Figure III-38 :** Le triméthylsilyldiazométhane **E** et les deux nitrilimines **ENA** et **ENB** modélisés en CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

Afin de mieux comprendre le mécanisme impliquant le passage du composé diazoïque aux nitrilimines, nous avons entrepris une étude théorique sur ces 3 composés. Les trois isomères ont été optimisés avec la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*.

Si les deux nitrilimines se sont avérées être isoénergétiques, le composé diazoïque est quant à lui thermodynamiquement le plus stable ( $14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Deux voies possibles permettent le passage du composé **E** à la nitrilimine **ENA** ou **ENB**. La voie 1 correspond à l'insertion du diazote dans la liaison C-H. La seconde voie correspond à l'insertion du diazote dans la liaison Si-C.

La barrière d'activation pour accéder aux différentes nitrilimines étant importante ( $86 \text{ kcal.mol}^{-1}$  de moyenne), nous pouvons considérer que les nitrilimines ne seront accessibles que si le composé **E** est chauffé à très forte température.



**Figure III-39 :** Mécanisme représentant le passage du composé diazoïque aux nitrilimines

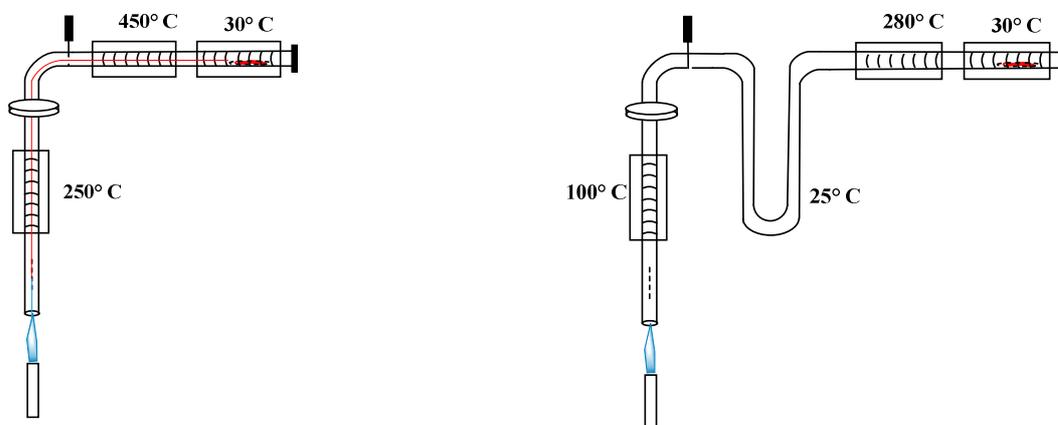
### 2. Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV de la réaction de thermolyse du composé E

Le mode opératoire choisi pour l'étude du triméthylsilyldiazométhane est le même que celui utilisé pour l'étude des diazophosphines. La ligne de vide sous vide dynamique ( $\sim 10^{-5}$  mbar) est composée d'un four de vaporisation dans lequel va se trouver notre échantillon. Le triméthylsilyldiazométhane est une molécule qui se vaporise à basse température.

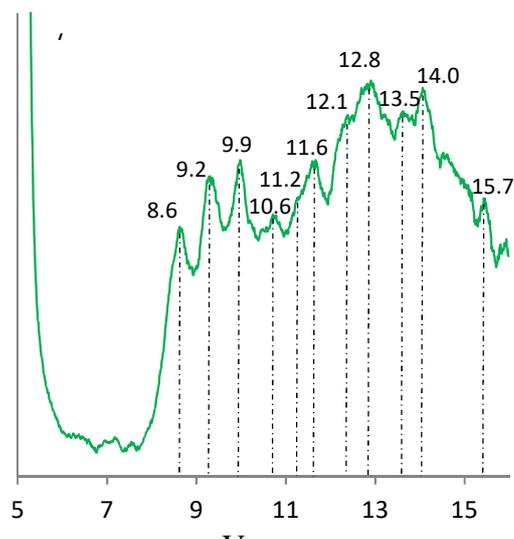
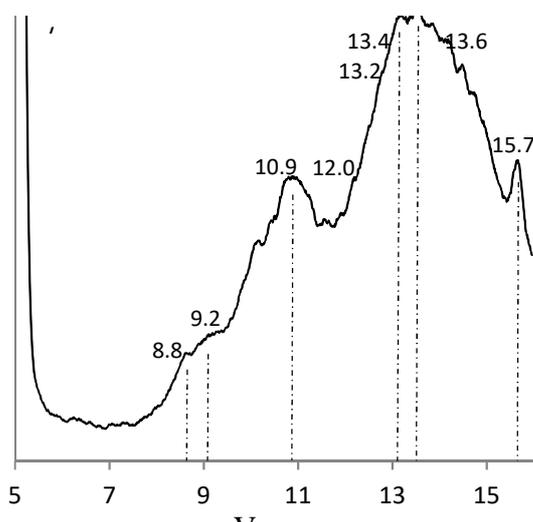
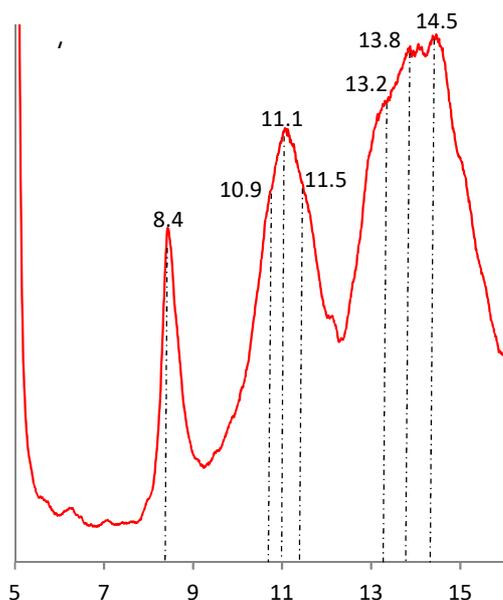
Le premier spectre, correspondant au triméthylsilyldiazométhane, a été enregistré sous pression réduite, avec un four de vaporisation à température ambiante et les fours de thermolyse et interne à  $100^{\circ}\text{C}$  afin d'éviter la condensation des vapeurs sur les parois.

Le second spectre a été enregistré avec le four de thermolyse à  $450^{\circ}\text{C}$ .

Enfin, la dernière analyse a été réalisée en ajoutant au montage un piège qui avait pour fonction de refroidir notre vapeur obtenue après thermolyse en la faisant passer dans un tube à température ambiante permettant une réaction intra ou inter moléculaire, donnant potentiellement accès à des molécules thermodynamiquement plus stables.



## IV – Les silacarbènes



Le spectre du composé diazoïque **E** se caractérise par une première bande large centrée à 8.4 eV. Ensuite, une bande plus intense et plus large centrée à 11.1 eV apparaît. Enfin la dernière bande, deux fois plus intense que la seconde, commence à 12.8 eV et se termine vers 15.5 eV et comporte plusieurs sommets (13.2 eV, 13.8 eV et 14.5 eV).

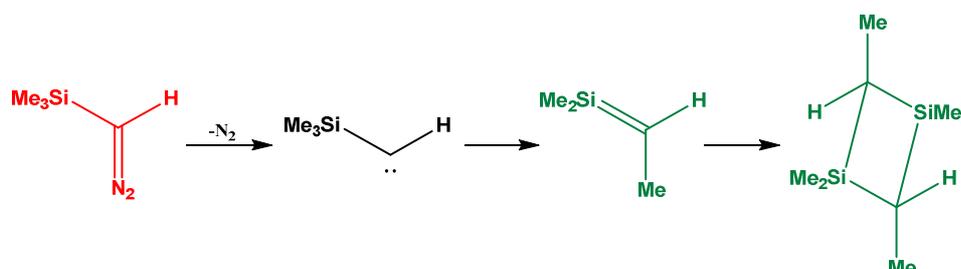
La réaction de thermolyse à 450°C modifie le spectre précédent. Le spectre enregistré présente maintenant trois bandes d'intensités croissantes. La première bande large, possède deux sommets à 8.8 eV et 9.2 eV. La seconde bande, plus intense, est centrée à 10.9 eV. Le dernier massif est centré à 13.6 eV. Nous pouvons en outre constater la présence d'une bande fine à 15.7 eV caractéristique du diazote, confirmant la rupture de la liaison C-N<sub>2</sub> et donc le passage potentiel par le carbène.

Enfin, le dernier spectre comprend de très nombreuses bandes fines. Nous avons ainsi 6 bandes centrées à 8.6 eV, 9.2 eV et 9.9 eV, 10.6 eV, 11.2 eV et 11.6 eV.

Ces bandes sont suivies par une bande plus intense et plus large comportant 3 sommets à 12.8 eV, 13.5 eV et 14.0 eV. Enfin nous constatons à nouveau une bande à 15.7 eV caractéristique du diazote

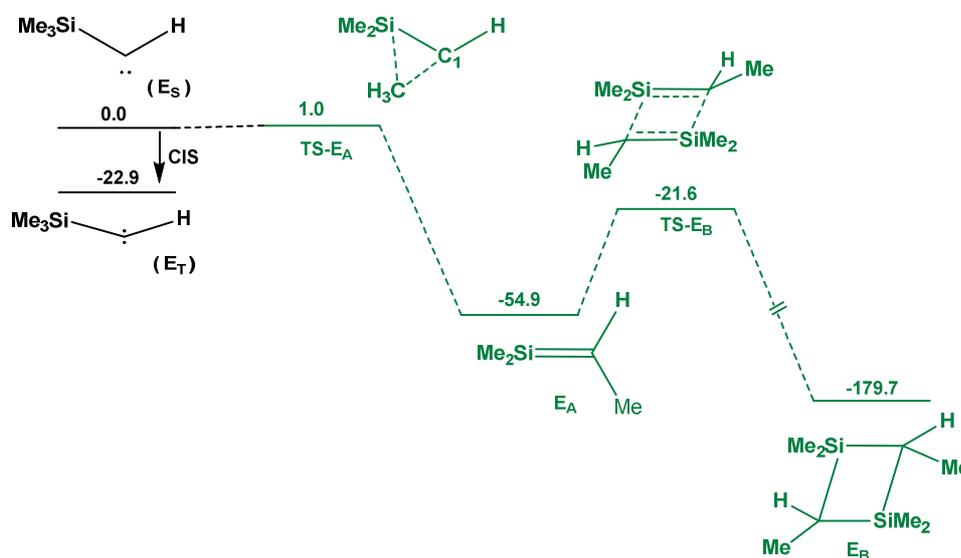
## a) *Interprétation des spectres*

Nous pouvons potentiellement décrire le mécanisme réactionnel par une décomposition à haute température du composé diazoïque en carbène et en diazote, suivie par un réarrangement du carbène en silène qui pourrait par la suite se dimériser.



**Figure III-40** : Décomposition thermique du triméthylsilyldiazométhane

Afin de confronter cette hypothèse et d'interpréter les spectres photoélectroniques de façon rigoureuse, nous avons entrepris une étude computationnelle pour chacune de ces molécules. Rappelons que le chemin réactionnel envisagé pour la décomposition du composé diazoïque qui a été étudié précédemment est en faveur du carbène triplet.



**Figure III-41** : Mécanisme de réarrangement du carbène en dimère ( $\Delta G$  kcal.mol<sup>-1</sup>)

Comme nous le confirme le mécanisme réactionnel ci-dessus le triméthylsilylcarbène se réarrange très facilement en silène ( $TS-E_A$ :  $1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) qui est thermodynamiquement plus stable. Ces résultats confirment les résultats décrits précédemment lors du piégeage du silène en matrice ou du carbène par des alcènes. L'état de transition pour passer du carbène au silène est isoénergétique avec le carbène.

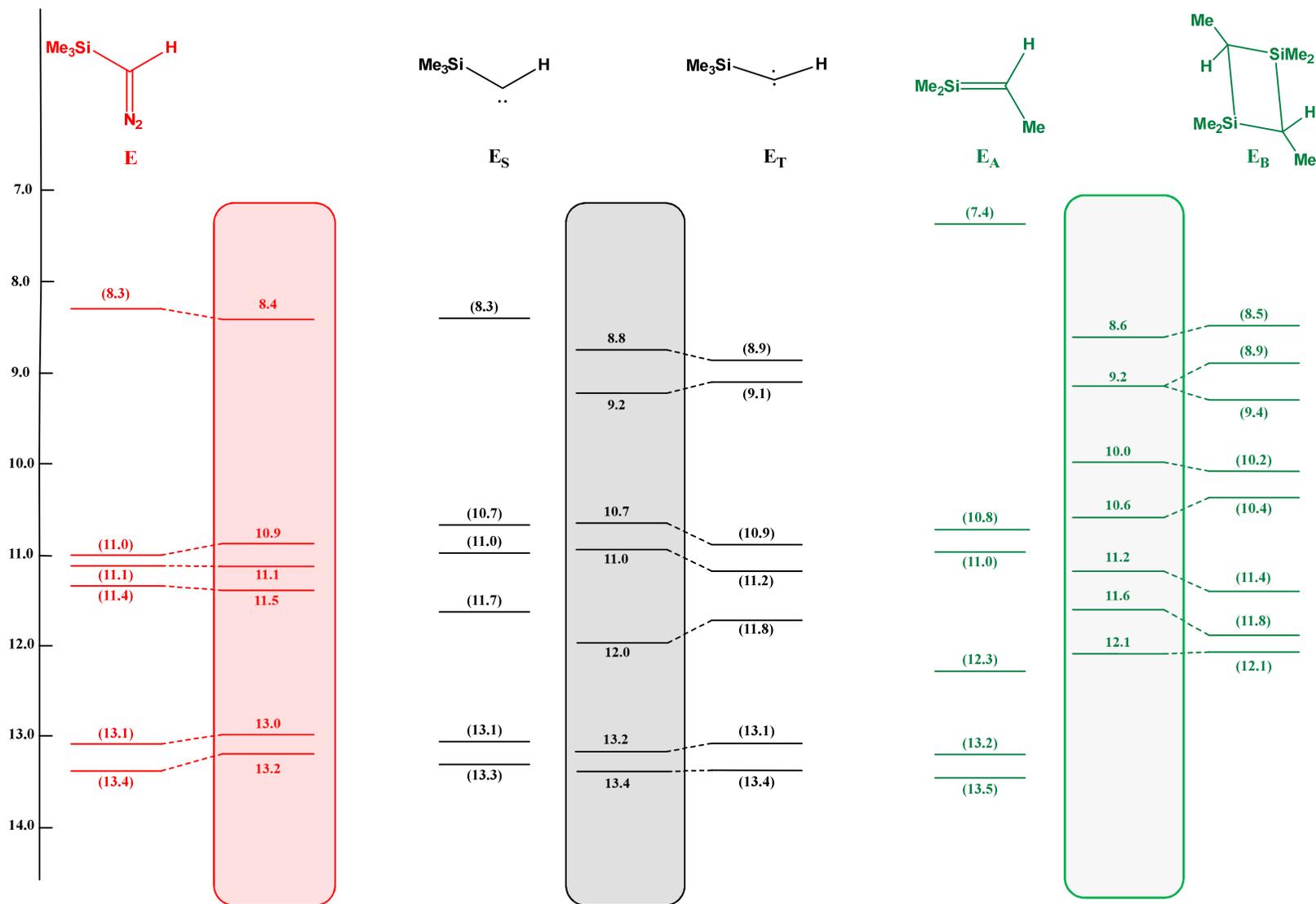
Le passage du silène au dimère, présente une barrière d'activation de l'ordre de  $33 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , facilement accessible pour les températures utilisées lors de notre mode opératoire. Le dimère est ainsi l'espèce chimique thermodynamiquement la plus favorisée de tout ce mécanisme.

Nous constatons ainsi, que théoriquement le silène et le dimère sont des espèces pouvant être isolées lors des réarrangements du carbène.

Nous allons donc par la suite, comparer les énergies d'ionisation de chaque molécule potentielle avec les valeurs des potentiels d'ionisation expérimentaux obtenus.

Le diagramme ci-dessous représente la confrontation de ces résultats pour les trois étapes de notre mécanisme réactionnel.

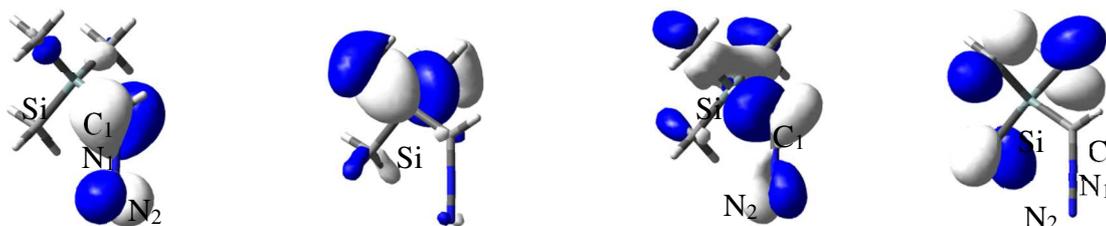
# IV – Les silacarbènes



**Diagramme 1** : Nature et position des orbitales Kohn Sham (eV) calculées pour **E** et les différentes molécules cibles. Les valeurs calculées sont ( ) et les potentiels d'ionisation sont dans les cartouches

## IV – Les silacarbènes

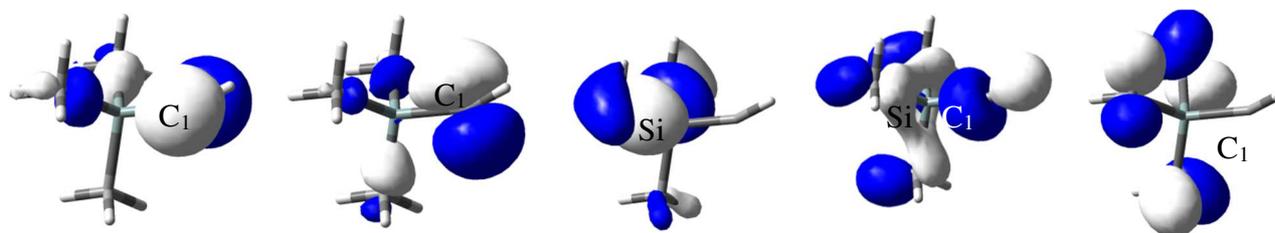
L'étude théorique de **E** nous donne des énergies d'ionisation en bon accord avec les résultats expérimentaux, la différence étant de 0.1 eV. Nous pouvons ainsi attribuer la première bande centrée à 8.4 eV à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la  $\pi_{\text{CN}_1}$  et la paire libre  $n_{\text{N}_2}$ . La bande suivante centrée à 11.1 eV est attribuée aux ionisations des orbitales  $\sigma_{\text{SiC}_{\text{Me}}}$ . Enfin la dernière bande comprend plusieurs ionisations issus d'éjection d'électrons d'orbitale  $\sigma$  ( $\sigma_{\text{C}(\text{Me})\text{H}}$ ,  $\sigma_{\text{SiC}(\text{Me})}$ , ...).



**8.4 eV** :  $\pi_{\text{CN}_1} - n_{\text{N}_2}$       **10.9-11.1 eV** :  $\sigma_{\text{SiC}_{\text{Me}}}$       **11.5 eV** :  $\sigma_{\text{C}_1\text{Si}} - n_{\text{N}_2}$       **13.2 eV** :  $\sigma_{\text{C}(\text{Me})\text{H}}$

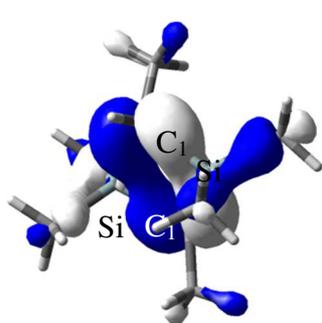
Concernant l'obtention d'un carbène, nous constatons que les confrontations des valeurs théoriques et expérimentales tendent plus pour une caractérisation du carbène à l'état triplet comme le laissait présager l'étude théorique. En effet, la première énergie d'ionisation du carbène singulet correspondant à la paire libre du carbone carbénique  $n_{\text{C}_1\sigma}$  à une valeur trop éloignée de la valeur expérimentale ( $\neq 0.5$  eV).

Ainsi, les deux sommets de la première bande à 8.8 eV et 9.1 eV peuvent être attribués respectivement à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la  $2p_{\pi_{\text{C}_1}}$  et la  $n_{\text{C}_1\sigma}$  du carbone carbénique. La bande suivante à 10.9 eV correspondrait aux ionisations des orbitales  $\sigma_{\text{SiC}}$ . Ensuite, nous avons pouvons attribuer l'épaule à 12.0 eV à l'ionisation de la  $\sigma_{\text{C}_1\text{Si}}$ . Les orbitales suivantes peuvent être attribuées aux ionisations des orbitales  $\sigma$  ( $\sigma_{\text{C}(\text{Me})\text{H}}$ ,  $\sigma_{\text{SiC}(\text{Me})}$ , ...).

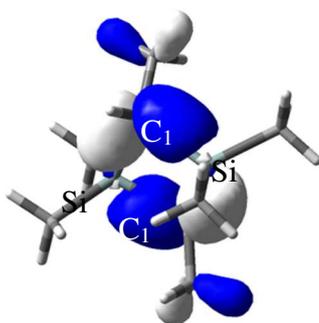


**8.8 eV** :  $2p_{\pi_{\text{C}_1}}$       **9.1 eV** :  $n_{\text{C}_1\sigma}$       **10.9 eV** :  $\sigma_{\text{SiC}(\text{Me})}$       **12.0 eV** :  $\sigma_{\text{C}_1\text{Si}}$       **13.2 eV** :  $\sigma_{\text{C}(\text{Me})\text{H}}$

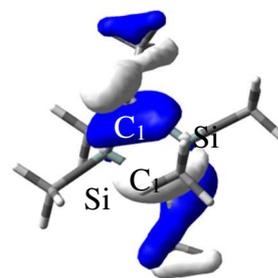
Enfin, concernant le réarrangement possible lorsque nous rajoutons de la distance dans notre système expérimental, le silène n'a pas pu être identifié. En effet, théoriquement la première énergie d'ionisation qui correspondait à la liaison  $\pi_{\text{SiC}}$  avait une valeur de 7.4 eV. Or, la première bande de notre spectre photoélectronique se trouve à 8.6 eV. En revanche, le spectre obtenu est plus en accord avec une espèce dimérique. L'étude théorique nous permet ainsi d'interpréter la première bande comme étant l'ionisation d'orbitales  $\sigma_{\text{SiC}_1}$ . Le second pic à 9.2 eV correspond à l'éjection d'électron localisés sur une orbitale  $\sigma_{\text{CH}}$  antiliante. Le troisième pic à 10.0 eV correspond essentiellement aux  $\sigma_{\text{SiCMe}}$ . Les bandes suivantes correspondent aux autres ionisations d'orbitales  $\sigma$  ( $\sigma_{\text{C(Me)H}}$ ,  $\sigma_{\text{SiC(Me)}}$ , ...).



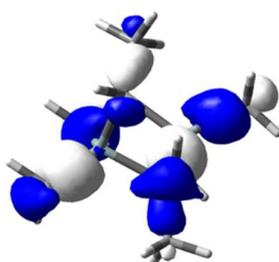
8.6 eV :  $\sigma_{\text{SiC}_1}$



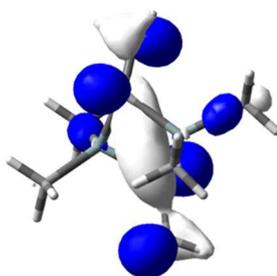
8.9 eV :  $\sigma_{\text{SiC}_1}$



9.2 eV :  $\sigma_{\text{SiCMe}}$



10.0 eV :  $\sigma_{\text{SiCMe}}$



10.6 eV :  $\sigma_{\text{C(Me)H}}$

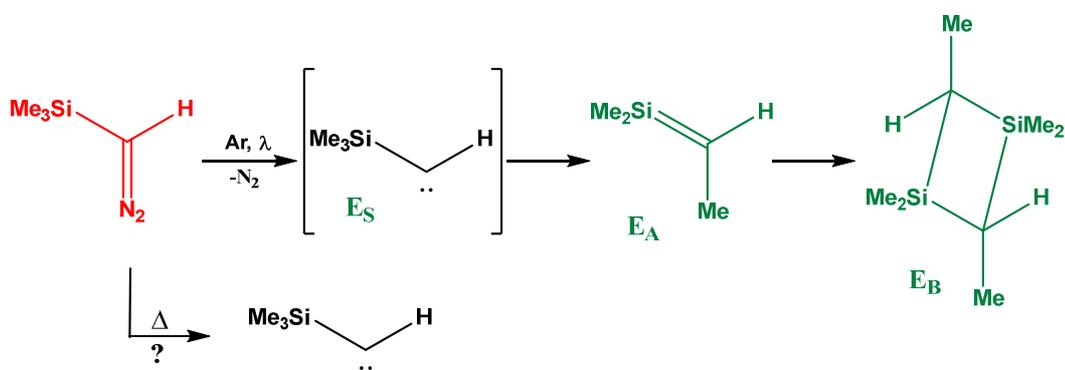
### b) Conclusion

Ainsi, grâce à la confrontation des données théoriques et expérimentales nous avons pu donner une interprétation de nos spectres électroniques pour les différents composés issus de la thermolyse du triméthylsilyldiazométhane. Nous avons ainsi pu identifier pour la première fois le carbène triplet correspondant et suivre *in situ* son réarrangement en dimère appuyant la formation transitoire du carbène.

Afin de conforter les résultats obtenus par l'analyse spectrophotométrie électronique, nous avons élargi cette étude en réalisant un piégeage en matrice d'argon à 4K du précurseur diazoïque E pour lui faire subir des réactions de photolyse et de thermolyse afin d'analyser les produits de ces réactions par spectrométrie IR.

### 3. Etude de la décomposition du triméthylsilyldiazométhane par spectrométrie infrarouge

Le piégeage en matrice d'argon du triméthylsilyldiazométhane, afin d'étudier sa décomposition par thermolyse et/ou photolyse, est largement documenté, comme nous avons pu le voir précédemment avec les travaux de T. J. Barton, W. Sander et H. Shechter.



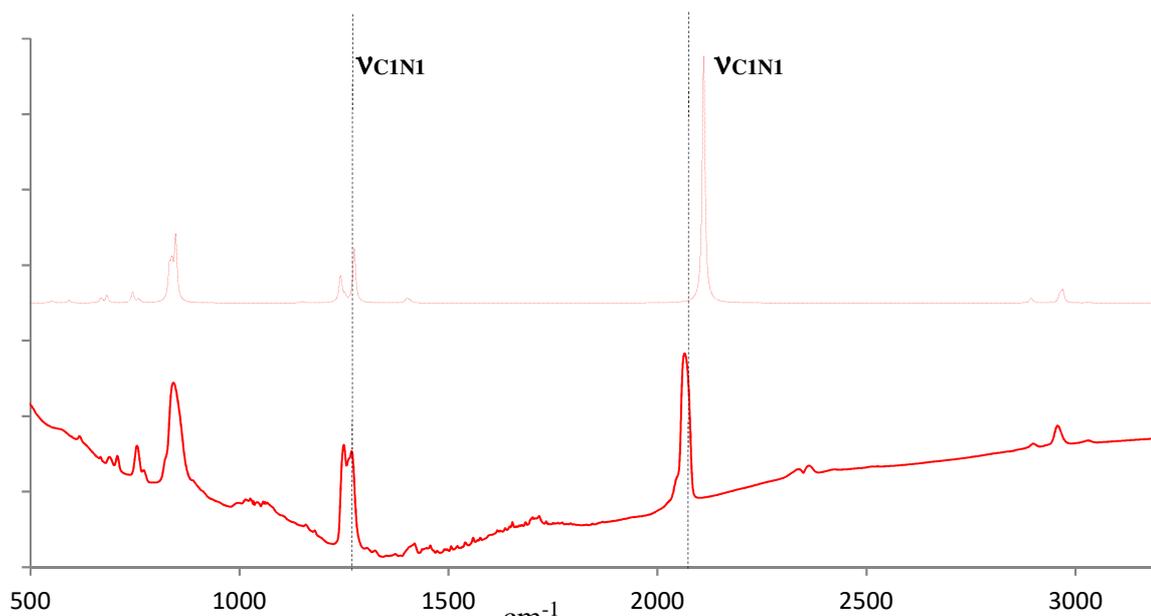
**Figure III-42** : Mécanisme d'obtention du carbène supposé

Durant leurs études, ils n'ont pas trouvé les conditions opératoires pour pouvoir isoler le carbène. Seul le silène et son dimère ont pu être caractérisés par spectrométrie infrarouge.

Notre ligne de vide utilisée pour la thermolyse durant l'analyse SPE a permis de caractériser le carbène à l'état triplet. Nous avons donc pris le parti de l'utiliser à nouveau dans le cadre de cette étude.

Le mélange gazeux comportant le triméthylsilyldiazométhane et l'argon a ainsi été piégé sur une fenêtre à 4 K puis caractérisé par spectrométrie IR. Ce spectre a été comparé avec celui calculé.

Nous constatons ainsi que lorsque l'on applique un facteur correctif de 5%, les fréquences de vibrations théoriques et expérimentales se superposent avec toujours une légère sur estimation sur la fréquence de vibration de la liaison CN. Les vibrations caractéristiques de cette molécule sont l'élongation de la liaison  $\text{N}_1=\text{N}_2$  ( $\nu_{\text{N}_1\text{N}_2}$ ) à  $2065 \text{ cm}^{-1}$  et l'élongation de la liaison  $\text{C}_1=\text{N}_1$  ( $\nu_{\text{C}_1\text{N}_1}$ ) à  $1265 \text{ cm}^{-1}$ .



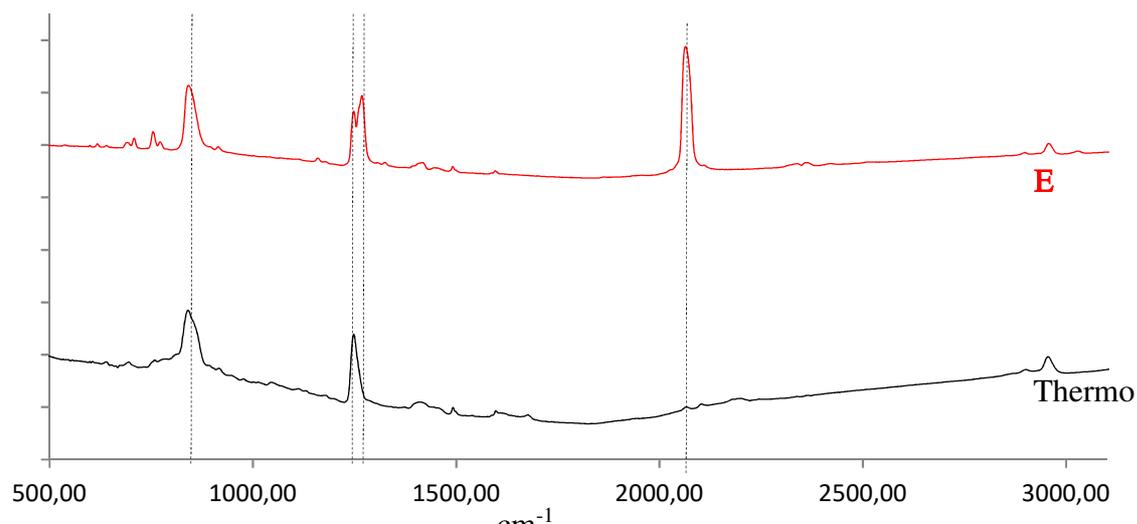
**Figure III-43 :** — spectre infrarouge du triméthylsilyldiazométhane ; --- spectre infrarouge du triméthylsilyldiazométhane modélisé en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

Le tableau 13 résume l'interprétation du spectre obtenu avec les principales fréquences obtenues et calculées.

**Tableau 24 :** Données infrarouge du composé **E** isolé en matrice d'argon à 4K et calculs par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

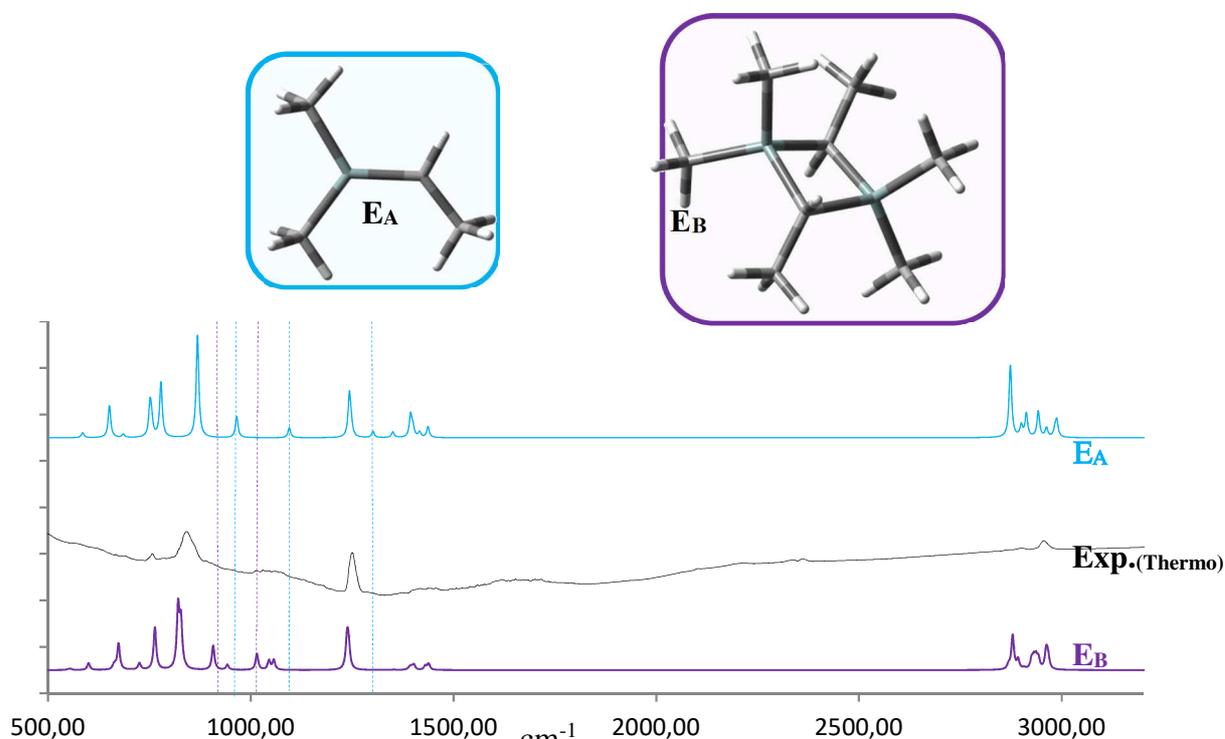
Unité : cm <sup>-1</sup>	E <sub>Exp</sub>	E <sub>Théo</sub>		E <sub>Exp</sub>	E <sub>Théo</sub>
$\delta_{dp,s} \text{ CH}_3 \text{ (Si)}$	754	759	$\delta_{dp,a} \text{ CH}_3 \text{ (CH}_3)$	1417	1407
$\delta_{dp,a} \text{ CH}_3 \text{ (Si)}$	843	833	$\nu_{\text{NN}}$	2065	2110
$\delta_{dp,s} \text{ (C1)H}$	1167	1150	$\nu_{\text{CH}} \text{ (CH}_3)$	2899	2894
$\delta_{dp,s} \text{ (CH}_3)\text{H}$	1246	1243	$\nu_{\text{CH}} \text{ (C1H)}$	2899	3031
$\nu_{\text{C1N1}}$	1265	1275			

Pour l'étude de la réaction de thermolyse du composé **E**, nous avons utilisé les mêmes températures que lors de l'analyse SPE. Ainsi, le mélange gazeux composé du composé **E** dilué dans l'argon a été piégé sur la fenêtre du cryostat à 4 K après passage par le four de thermolyse (450°C).



**Figure III-44 :** — spectre infrarouge du triméthylsilyldiazométhane ; — spectre infrarouge après réaction de thermolyse à 450°C

La thermolyse du composé diazoïque permet ainsi d'enregistrer un autre spectre. En effet, les bandes caractéristiques du composé **E** ne sont plus présentes. Les composés **EA** et **EB** étant les deux espèces chimiques à avoir été identifiées après thermolyse et photolyse du composé **E** dans les études précédentes, nous les avons donc modélisés et comparés à notre spectre expérimental.



**Figure III-45 :** Comparaison du spectre de l'espèce obtenu après thermolyse de **E** avec celui calculé des composés **EA** et **EB**.

## IV – Les silacarbènes

Les bandes caractéristiques du silène **EA** ( $\nu_{\text{C}=\text{Si}}$  :  $1298 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{CH}_3}$  ( $1094 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  ( $966 \text{ cm}^{-1}$ ), et les bandes caractéristiques du dimère **EB** ( $\nu_{\text{C}-\text{CH}_3}$  :  $1015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  ( $906 \text{ cm}^{-1}$ ) n'étant pas présentes dans le spectre expérimental nous en déduisons donc que nous avons affaire à une autre espèce.

Nous devons ensuite, envisager l'obtention du carbène correspondant en étudiant la réaction de photolyse couplée à la modélisation.

Nous avons réalisé la photolyse du mélange argon/triméthylsilyldiazométhane à 4 K. Le composé **E** présentant deux maximums d'absorption (233 nm et 385 nm), nous avons réalisé un calcul théorique afin de déterminer à quelle longueur d'onde il fallait irradier la matrice. La première bande étant associée à la transition  $\pi_{\text{C}=\text{N}_2} \rightarrow \pi^*_{\text{N}=\text{N}_2}$ , nous avons donc irradié la matrice à 254 nm pendant 1h30. Le fait d'irradier la matrice pendant toute cette durée, n'a engendré aucune modification de la température de notre matrice. Le spectre obtenu après photolyse a été comparé au spectre obtenu après thermolyse et aux spectres calculés **Es** et **ET**.

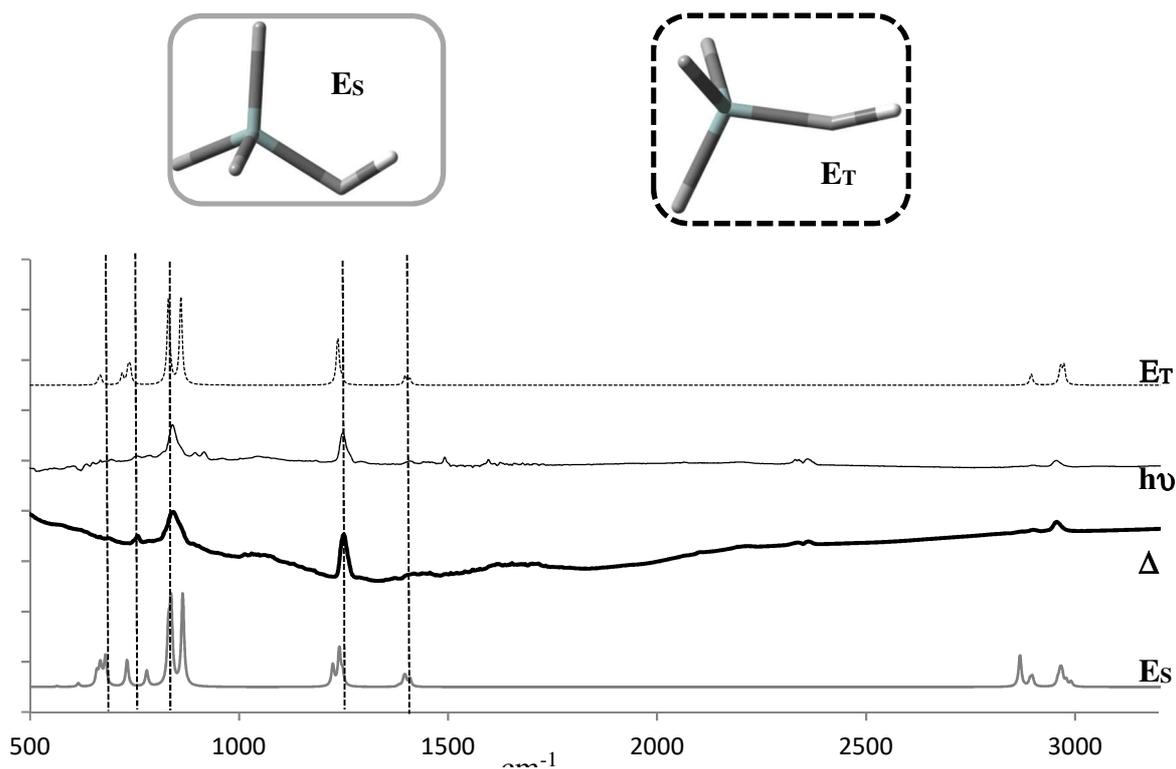


Figure III-46 : \_\_\_\_ spectre infrarouge de l'espèce obtenue après réaction de photolyse \_\_\_\_ et réaction de thermolyse — ; \_\_\_\_ spectre infrarouge calculé du carbène singulet; ---- spectre infrarouge calculé du carbène triplet

## IV – Les silacarbènes

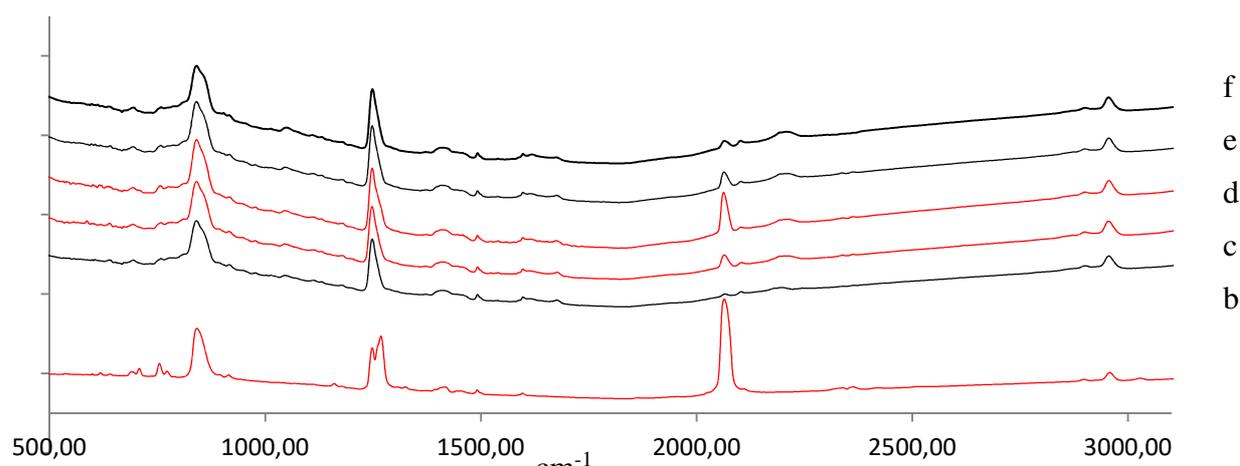
Les spectres infrarouges calculés des carbènes **E<sub>S</sub>** et **E<sub>T</sub>** ont une forte similarité ce qui ne nous permet pas de conclure avec certitude sur la nature du carbène obtenu après photolyse et thermolyse. Cependant, l'étude théorique nous a permis de conclure que le carbène triplet est l'espèce thermodynamiquement favorable et l'étude SPE-UV va dans le sens de sa caractérisation.

Nous pouvons donc postuler que l'espèce piégée correspond majoritairement au carbène triplet. L'interprétation du spectre infrarouge **E<sub>T</sub>** est donc décrite dans le tableau suivant.

**Tableau 25** : Données infrarouge du composé **E<sub>T</sub>** isolé en matrice d'argon à 4K et calculs par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

Unité : cm <sup>-1</sup>	<b>E<sub>T</sub></b> (Exp)	<b>E<sub>T</sub></b> (théo)		<b>E<sub>T</sub></b> (Exp)	<b>E<sub>T</sub></b> (théo)
<b>v<sub>SiC1</sub></b>	730	735	<b>δ<sub>dp,aCH</sub> (CH<sub>3</sub>)</b>	1409	1408
<b>δ<sub>dp,a</sub> CH<sub>3</sub> (Si)</b>	840, 852	831, 861	<b>v<sub>CH</sub> (CH<sub>3</sub>)</b>	2878	2896
<b>δ<sub>dp,s</sub> (CH<sub>3</sub>)H</b>	1249	1246	<b>v<sub>CH</sub> (CH<sub>3</sub>)</b>	2954	2966

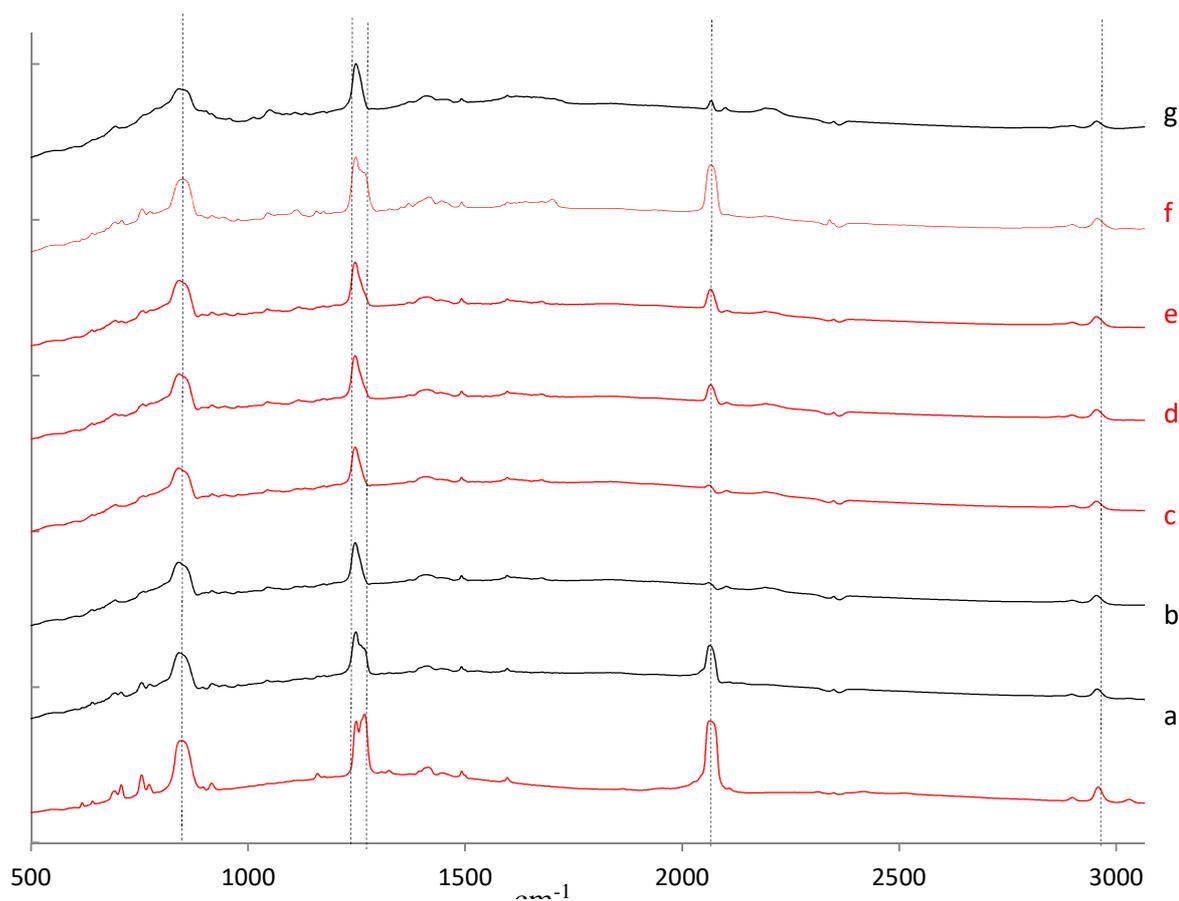
Par la suite nous avons constaté un comportement particulier lors de l'augmentation de la température de la matrice. En effet, la bande correspondant à la vibration de la liaison N<sub>1</sub>N<sub>2</sub> (**v<sub>NN</sub>**) du composé diazoïque augmente lentement à 20K (**c**) et plus rapidement à 40K (**d**).



**Figure III-47** : Comparaison des spectres expérimentaux obtenus après réaction de photolyse et **réchauffement** de la matrice (effet de cage).

Il semble que nous retrouvons le spectre correspondant au produit diazoïque de départ. Afin de confirmer que ce spectre correspondait bien à notre précurseur, nous avons irradié à nouveau notre matrice à 254 nm. Le spectre (e) correspond à une irradiation de la matrice d'argon à 40K pendant 1 heure et le spectre (f) correspond à une irradiation pendant une nuit. Nous obtenons à nouveau la signature spectrale du composé **Et**. A cette température, la réaction de photolyse est beaucoup plus lente, nous laissant penser que nous avons un équilibre entre le produit **E** et l'espèce réactive **Et** dû à la mobilité de l'azote dans notre matrice à 40K. Cette réaction est caractéristique de l'effet de cage. En effet, l'azote et notre espèce carbénique sont piégés au milieu de molécule d'Ar permettant ainsi la recoordination lors de l'élévation de la température

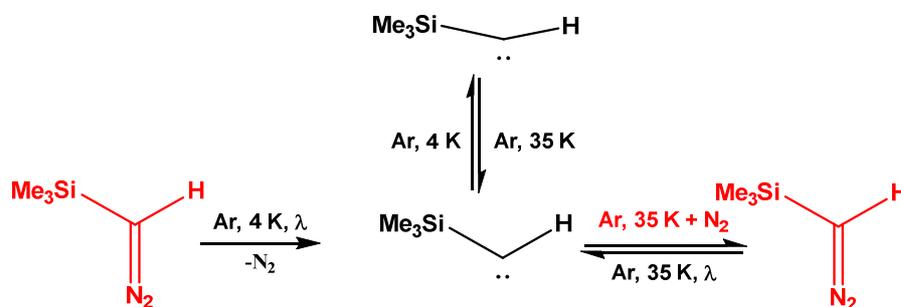
Afin de confirmer cette théorie, nous avons réalisé la même expérience en dopant la matrice d'azote, afin de vérifier si le passage du carbène au composé diazoïque était amélioré. Le mélange d'argon et d'azote est de l'ordre de 50%. La figure ci-dessous résume les résultats obtenus.



**Figure III-48** : Comparaison des spectres expérimentaux obtenus après réaction de photolyse et **réchauffement** de la matrice (Ar/N)

On peut noter que le fait d'avoir une matrice composée de 50% d'azote ne ralentit pas la photolyse de notre précurseur diazoïque (a : 45 min ; b 800 min) à 4K. En revanche, lorsque la matrice se trouve à 25K, le carbène ne réagit pas avec l'azote environnant (c). Il faut atteindre une température de 35K pour avoir un début de réaction (d) et au bout d'une nuit la rétro réaction est quasi quantitative (f). De plus, si on irradie la molécule à nouveau on retrouve un spectre comparable à notre première réaction de photolyse.

Il est donc possible d'avoir une rétro réaction totale, lorsque l'on dope notre matrice avec de l'azote à une température suffisamment haute pour lui permettre de se déplacer dans la matrice. Ceci montre en outre, que notre carbène est stable à 35 K pendant plusieurs jours ce qui n'avait jusqu'à présent jamais été constaté.

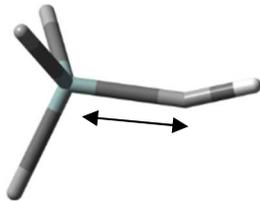


**Figure III-49** : Schéma réactionnel proposé lors de la réaction de photolyse du triméthylsilyldiazométhane en matrice d'argon

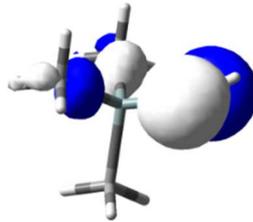
Ainsi, la figure IV-18 résume la réactivité du composé diazoïque soumis à une réaction de photolyse. La photolyse à 4 k conduit au carbène singulet qui après le passage par une conversion intersystème conduit au carbène triplet plus stable thermodynamiquement. Lorsque l'on augmente la température de notre matrice la molécule peut donc reprendre sa configuration singulet. A cette température, l'azote piégé dans la matrice d'argon (effet de cage) peut réagir avec le carbène pour revenir au composé diazoïque de départ. Lorsque l'on réalise à nouveau la photolyse de cette espèce nous retrouvons un spectre correspondant à celui du carbène.

## 4. Conclusion

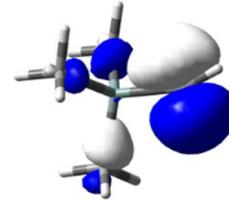
Cette confrontation expérience/théorie multi-techniques nous a permis d'avoir une signature spectrale du carbène triplet issue de la thermolyse et de la photolyse du triméthylsilyldiazométhane ce qui n'avait jusque-là jamais pu être réalisé



$\nu_{\text{SiC1}} : 730 \text{ cm}^{-1}$



$8.8 \text{ eV} : 2p\pi_{\text{C1}}$

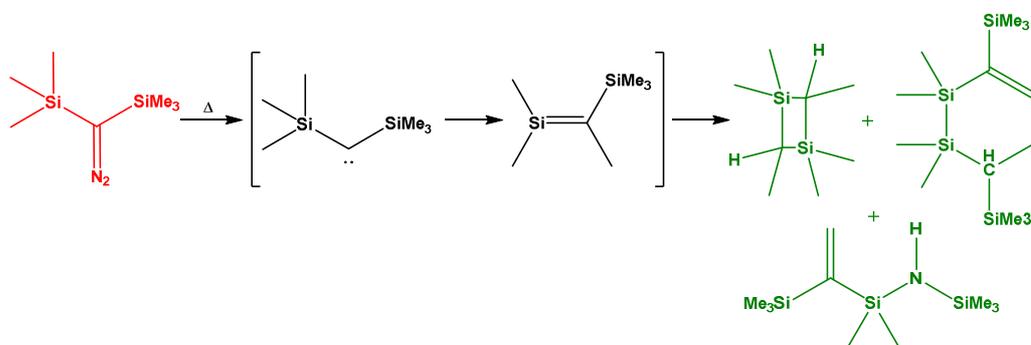


$9.1 \text{ eV} : n_{\text{C1}\sigma}$

### C. Etude de la décomposition du bis(triméthylsilyl)diazométhane.

La synthèse du bis(triméthylsilyl)diazométhane fut développée par T.C Flood<sup>133</sup> en 1971 dans le but d'obtenir un précurseur permettant l'accès au bis(triméthylsilyl)carbène et d'étudier sa réactivité. Si le carbène ne put être caractérisé, le piégeage chimique permit d'obtenir des adduits prouvant le passage par celui-ci.

Plus tard, T. J. Barton<sup>134</sup> travailla sur la réactivité de cette molécule en s'inspirant des travaux qu'il avait réalisés sur le triméthylsilyldiazométhane. La réaction de thermolyse ne permit d'accéder ni au carbène, ni au silène. Seuls les dimères du silène cyclique et linéaire et le disilazane pur ont été caractérisés.



**Figure III-50 :** Thermolyse et/ou photolyse du bis(triméthylsilyl)diazométhane

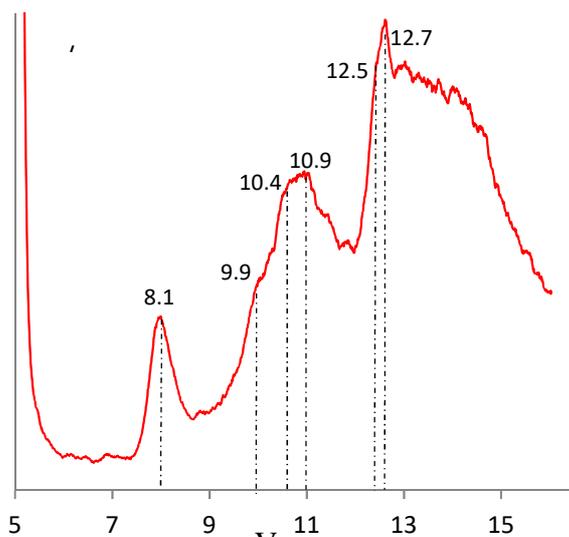
Nous nous sommes donc inspirés des travaux de Barton, pour synthétiser le bis(triméthylsilyl)diazométhane et étudier sa réactivité par spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV et par spectrométrie infrarouge.

#### 1. Etude par SPE-UV

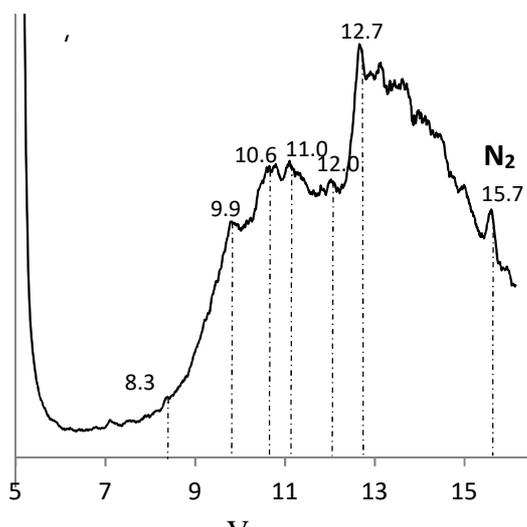
Le montage de thermolyse est identique à celui utilisé précédemment. Ainsi, la vaporisation du produit de départ a été réalisée à la température de 70°C sous vide dynamique ( $\sim 10^{-5}$  mbar). La réaction a été réalisée avec le four de thermolyse à 650°C. Le premier spectre, correspond à celui du bis(triméthylsilyl)diazométhane. Le second spectre a été enregistré avec le four de thermolyse à 650°C. Enfin, la dernière analyse a été réalisée en ajoutant au montage un piège, qui avait pour fonction de refroidir notre vapeur obtenue après thermolyse en la faisant passer dans un tube à température ambiante permettant une réaction intra et/ou inter moléculaire donnant accès à des molécules thermodynamiquement plus stables. Les spectres photoélectroniques issus de ces analyses sont décrits ci-dessous.

## IV – Les silacarbènes

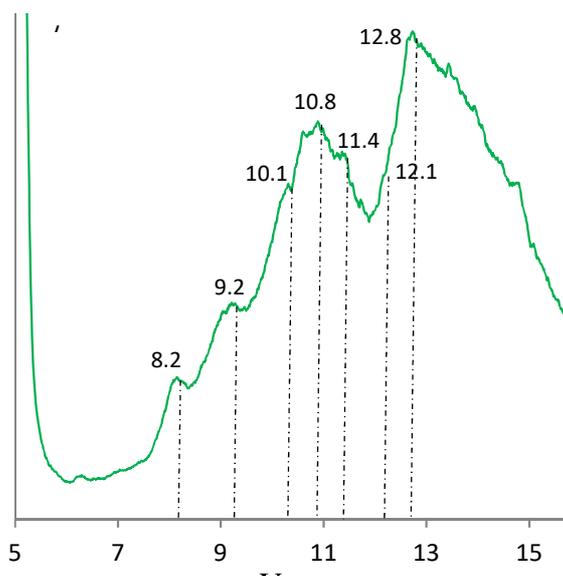
Le composé diazoïque est caractérisé par un spectre présentant une bande et deux massifs. Une première bande large (7.5 à 8.7 eV) centrée à 8.1 eV. Une bande plus intense et plus large apparaît centrée à 10.9 eV et comportant deux épaulements à 9.9 eV et 10.4 eV. Enfin le dernier massif, deux fois plus large que la seconde bande commence à 12.0 eV et va jusqu'à 16.0 eV et comporte plusieurs sommets (12.7 eV, 13.1 eV et 14.1 eV).



Le spectre correspondant à la réaction de thermolyse à 650°C présente une première bande centrée à 9.9 eV avec un épaulement à 8.3 eV. Le second massif possède plusieurs sommets à 10.6 eV et 11.0 eV. La dernière bande est centrée à 12.7 eV. Nous pouvons en outre constater la présence d'une bande fine à 15.7 eV correspondant au diazote.

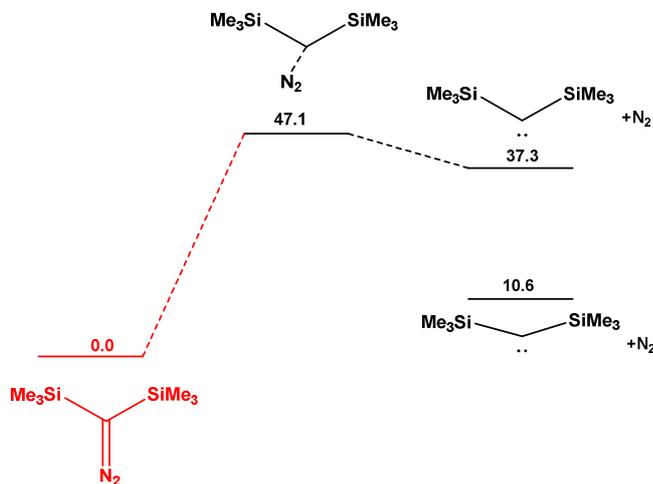


Le dernier spectre comprend 4 bandes centrées respectivement à 8.2 eV, 9.2 eV, 10.8 eV et 12.8 eV avec des épaulements à 10.1 eV, 11.4 eV, 11.7 eV et 12.1 eV.



## a) Etude théorique du mécanisme de décomposition

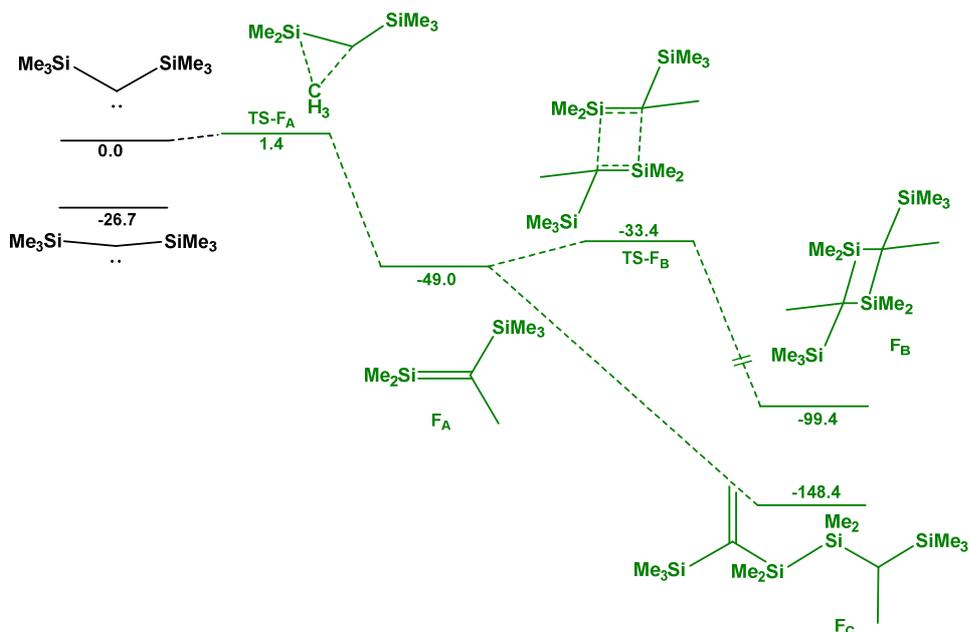
Rappelons que le chemin réactionnel envisagé pour la décomposition du composé diazoïque a été étudié précédemment et tend vers l'obtention d'un carbène triplet.



**Figure III-51** : Mécanisme réactionnel d'obtention du carbène ( $\Delta G$  : kcal.mol<sup>-1</sup>)

Il est raisonnable de penser que le réarrangement du carbène passe dans un premier temps par le silène qui devrait être facilement accessible du fait de la faible barrière d'activation calculée.

De plus, les produits de dimérisation cyclique ou acyclique s'avère être les espèces les plus stables thermodynamiquement de notre mécanisme de réarrangement.



**Figure III-52** : Mécanisme proposé pour la thermolyse du bis(triméthylsilyl)diazométhane ( $\Delta G$  : kcal.mol<sup>-1</sup>)

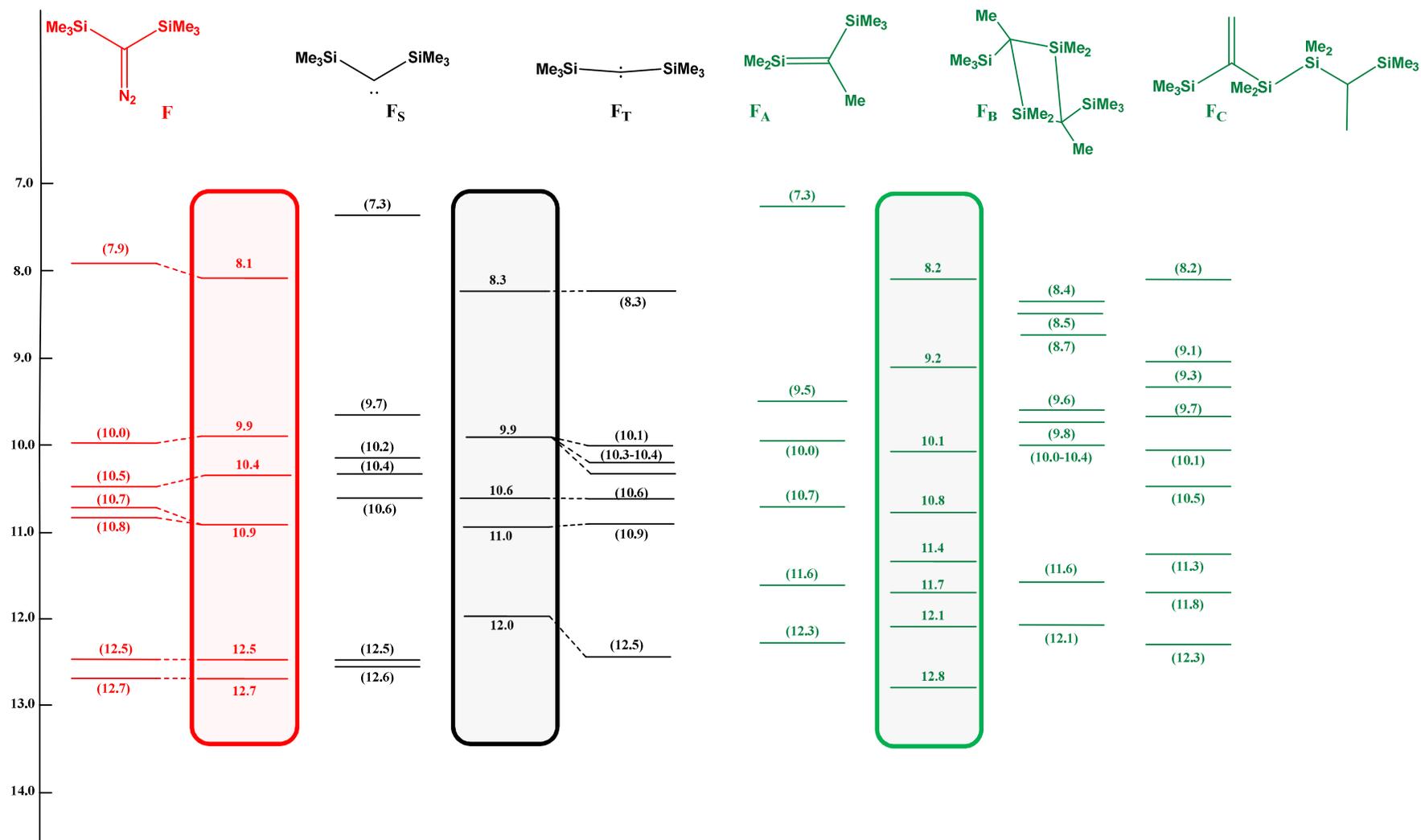
## IV – Les silacarbènes

---

Afin de vérifier l'ensemble de ces hypothèses, nous avons comparé les énergies d'ionisation avec les valeurs des potentiels d'ionisation expérimentales pour chaque espèce postulée.

Le diagramme ci-dessous représente la confrontation de ces résultats pour les trois étapes de notre mécanisme réactionnel.

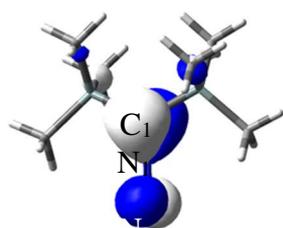
# IV – Les silacarbènes



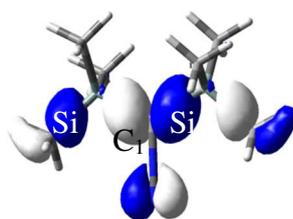
**Diagramme III-4 :** Nature et position des orbitales Kohn Sham (eV) calculées pour **F** et pour les différentes molécules cibles. Les valeurs calculées sont ( ) et les potentiels d'ionisation sont dans les cartouches

## IV – Les silacarbènes

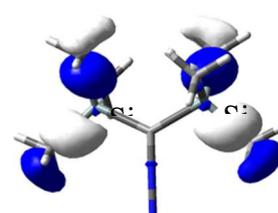
Pour le composé diazoïque de départ, nous pouvons attribuer la première bande centrée à 8.1 eV à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire antiliante localisée sur la liaison  $\pi_{\text{CN1}}$  et la paire libre  $n_{\text{N2}}$ . L'épaule à 9.9 eV correspond essentiellement à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur les liaisons  $\sigma_{\text{SiC1}}$ . L'épaule à 10.4 eV correspond à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la liaison  $\sigma_{\text{SiC(Me)}}$ . La bande centrée à 10.9 eV correspond aux ionisations des liaisons  $\sigma_{\text{C1Si}}$  liante. Enfin les dernières bandes comprennent les ionisations des différentes orbitales  $\sigma_{\text{CMeH}}$ .



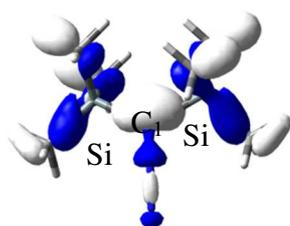
8.1 eV :  $\pi_{\text{CN1}} + n_{\text{N2}}$



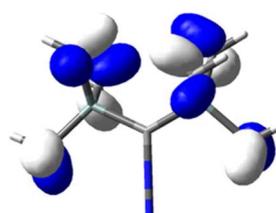
9.9 eV :  $\sigma_{\text{SiC1}}$



10.4 eV :  $\sigma_{\text{SiC(Me)}}$



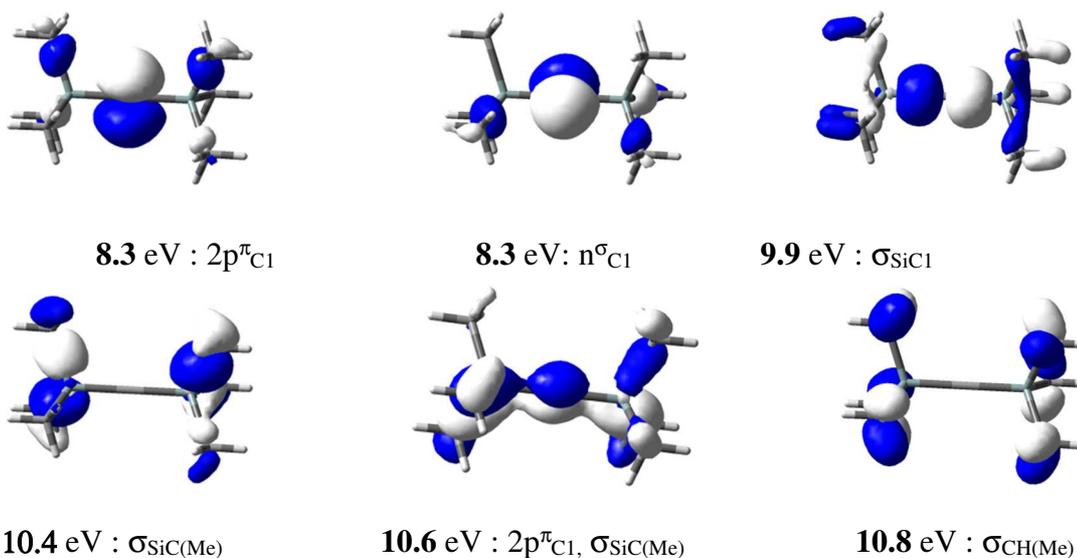
10.9 eV :  $\sigma_{\text{SiC1}}$



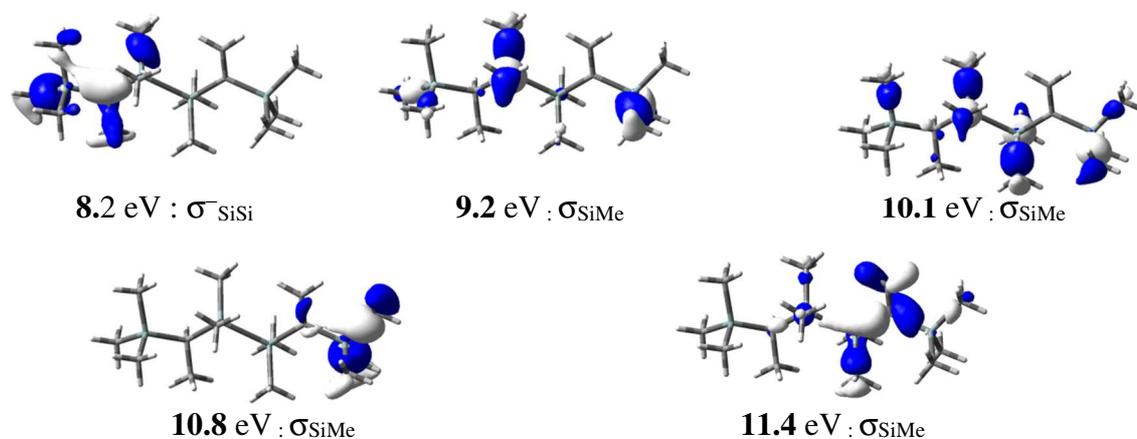
12.5 eV :  $\sigma_{\text{CMeH}}$

La première énergie d'ionisation du carbène singulet correspondant à la paire libre du carbone carbénique  $n_{\text{C1}\sigma}$ , a une valeur trop éloignée de la valeur expérimentale ( $\neq 1.0$  eV) permettant d'exclure sa formation.

En revanche, si nous considérons les valeurs calculées par le carbène à l'état triplet, nous obtenons une meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux (erreur de 0.2 eV en moyenne ce qui reste acceptable). Ainsi, dans l'hypothèse que nous avons obtenu le carbène  $\mathbf{F_T}$ , le premier l'épaule à 8.3 eV comprend deux ionisations, une correspondant à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la  $2p_{\text{C1}}^{\pi}$  et l'autre à celle de la paire  $n_{\text{C1}}^{\sigma}$  du carbone carbénique. La bande suivante centrée à 9.9 eV correspond aux ionisations des orbitales  $\sigma_{\text{SiC}}$  et  $\sigma_{\text{SiC1}}$ . La bande à 10.6 eV peut être attribuée à la combinaison liante de l'ionisation de l'orbitale  $2p_{\text{C1}}^{\pi}$  avec les ionisations des orbitales  $\sigma_{\text{SiC1}}$  suivies des ionisations des orbitales  $\sigma_{\text{CH}}$ .



Concernant le réarrangement possible de **F<sub>T</sub>** dû à la mise en place du piège rallongeant le parcours du flux gazeux, le spectre obtenu ne peut pas être attribué à celui du silène, en effet théoriquement la première énergie d'ionisation qui correspondait à la liaison  $\pi_{SiC}$  apparaît à 7.3 eV, or la première bande du spectre photoélectronique se situe à 8.2 eV. De la même manière, le spectre calculé du dimère cyclique ne correspond pas au spectre obtenu. Seules les énergies d'ionisation du dimère linéaire sont en accord avec les potentiels d'ionisation expérimentaux. Ainsi, la bande centrée à 8.2 eV correspondrait à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la liaison  $\sigma_{SiSi}$ . Les bandes à 9.2 eV, 10.1 et 10.8 eV correspondent aux ionisations des orbitales  $\sigma_{SiMe}$ . La bande à 11.4 eV comprend l'ionisation de l'orbitale  $\sigma_{CCH_2}$  et les ionisations suivantes comprennent celles des orbitales  $\sigma_{CH}$



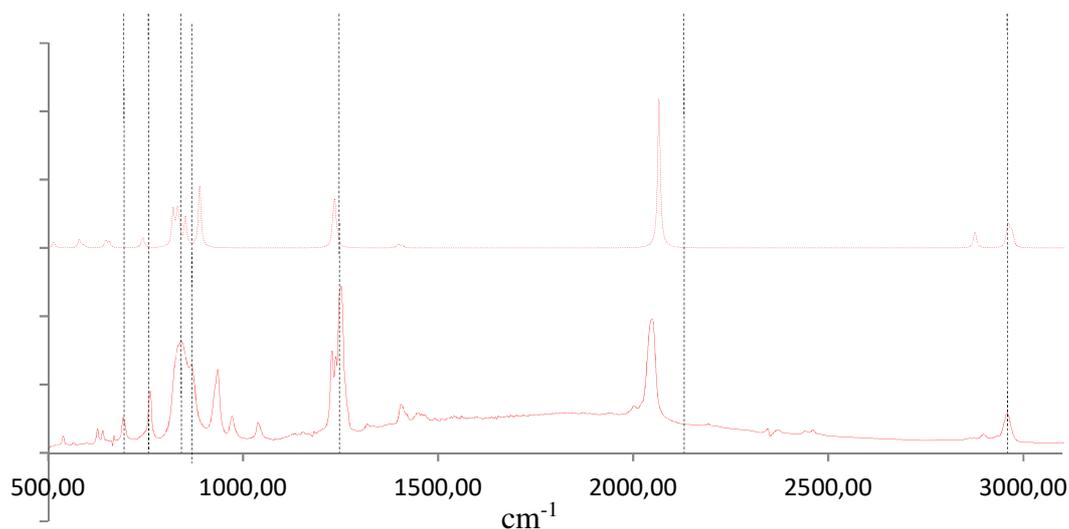
Comme pour chaque espèce étudiée, nous avons entrepris ici aussi une étude de réactions de thermolyse et photolyse couplées à la spectrométrie IR à partir d'une matrice à quelques K.

### 2. Etude du bis(triméthylsilyl)diazométhane par spectrométrie infrarouge

Tous les travaux publiés à ce jour mettant en jeu la décomposition du bis(triméthylsilyl)diazométhane n'ont montré que seul l'identification du silène et de ses produits de réarrangement, notamment les dimères était possible.

La ligne de vide déjà utilisée pour la réaction de thermolyse durant les analyses de spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV sera également utilisée ici.

Le mélange gazeux comportant le bis(triméthylsilyl)diazométhane chauffé à 70°C et l'argon a ainsi été piégé, sur une fenêtre à 4 K.



**Figure III-53 :** Comparaison du spectre IR du bis(triméthylsilyl)diazométhane — avec la molécule modélisée en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311++G\*\* ----

Les spectres se superposent avec toujours une légère sur estimation pour la fréquence de vibration de la liaison  $N_1=N_2$  ( $\nu_{N_1N_2}$ ). L'interprétation de la nature des bandes est présentée ci-dessous.

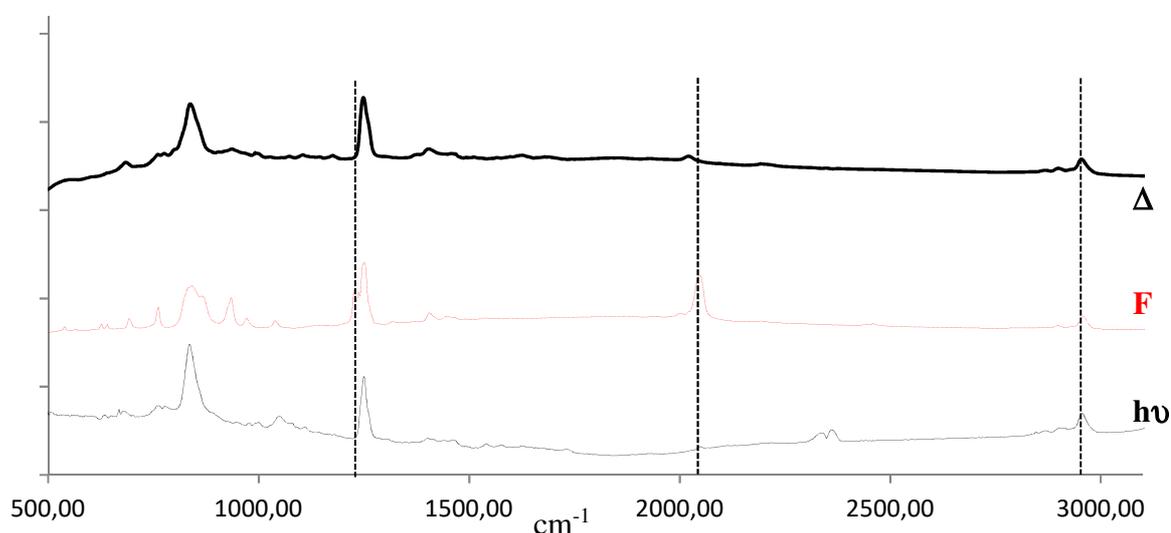
## IV – Les silacarbènes

**Tableau 26 :** Données IR de **F** isolé en matrice d'argon à 4 K et calculs par la méthode CAM/B3LYP/6-311++G\*\* (en  $\text{cm}^{-1}$ )

	$F_{\text{Exp}}$	$F_{\text{Théo}}$		$F_{\text{Exp}}$	$F_{\text{Théo}}$
$\delta_{\text{dp,s}} \text{CH}_3 \text{ (Si)}$	760	747	$\delta_{\text{dp,a}} \text{CH (CH}_3)$	1405	1409
$\delta_{\text{dp,a}} \text{CH}_3 \text{ (Si)}$	823, 840	821, 855	$\nu_{\text{NIN}_2}$	2042	2101
$\nu_{\text{SiCl}}$	929	918	$\nu_{\text{CH (CH}_3)}$	2892	2894
$\nu_{\text{CIN}}$	1229	1241	$\nu_{\text{CH (CH}_3)}$	2960	2962
$\nu_{\text{dp,sCIN}} ; \delta_{\text{dp,s}} \text{CH}_3$	1250	1245			

Pour le montage de photolyse nous avons irradié la matrice à une longueur d'onde de 254 nm ( $\lambda_{\text{max}}$  de la molécule diazoïque) pendant 2h.

La réaction de thermolyse du produit **F** a quant à elle été réalisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse SPE-UV avec l'argon comme gaz vecteur. Le produit de thermolyse a été piégé sur notre fenêtre à basse température. Lors du dépôt de notre matrice la température est montée à 15K.



**Figure III-54 :** Comparaison du spectre du produit **F** \_\_\_\_\_ avec \_\_\_\_\_ spectre infrarouge de l'espèce obtenue après réaction de photolyse \_\_\_\_\_ et réaction de thermolyse \_\_\_\_\_ ; spectre infrarouge calculé du carbène singulet; ---- spectre infrarouge calculé du carbène triplet

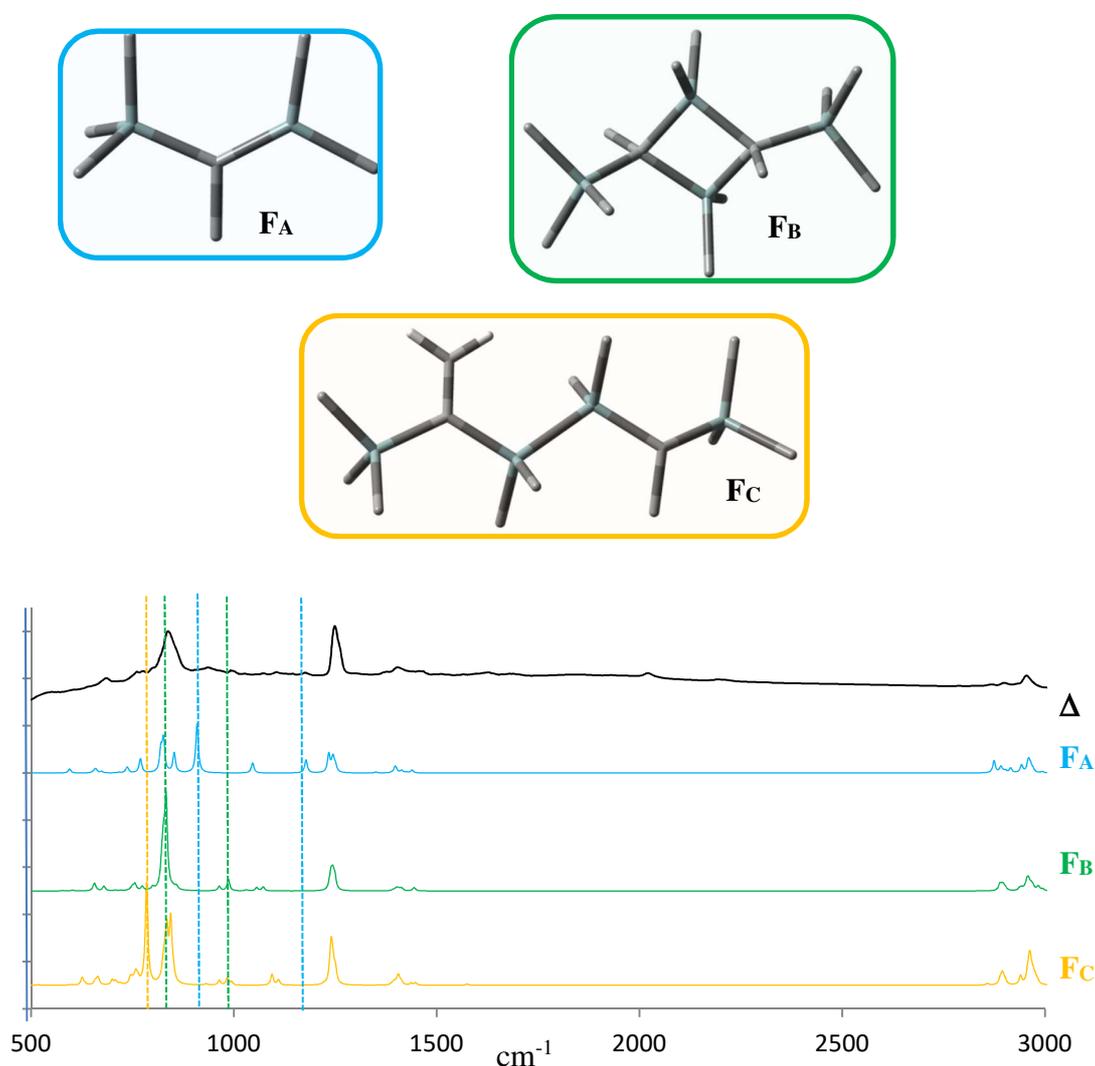
Comme nous pouvons le constater sur le figure ci-dessus les spectres obtenus sont comparables et ne possèdent plus les bandes caractéristiques du composé diazoïque comme celle

## IV – Les silacarbènes

correspondant à l'élongation de la liaison  $N_1=N_2$  ( $\nu_{N_1N_2}$ ) à  $2042\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la fréquence de vibration à  $1229\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'élongation de la liaison  $C_1=N_1$  ( $\nu_{C_1N_1}$ ).

Afin d'identifier l'espèce générée par ces deux voies, nous avons comparé le spectre expérimental à ceux calculés pour les molécules potentielles **FA**, **FB** et **FC**, composés qui avaient été caractérisés comme majoritaires lors des études précédentes.

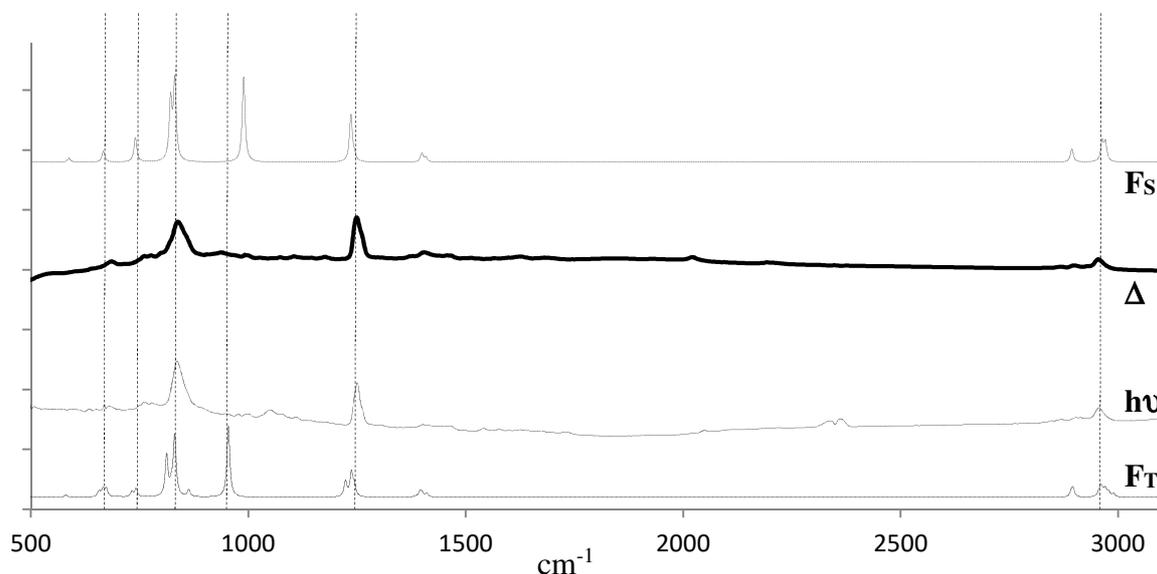
Nous constatons que les bandes caractéristiques des molécules réarrangées à savoir ( $\delta_{dp,s\text{CH}_2}$  :  $1109\text{ cm}^{-1}$  ;  $\nu_{CC(H_2)}$  :  $1574\text{ cm}^{-1}$ ) pour le dimère linéaire, ( $\nu_{SiCl}$  :  $963$  et  $965\text{ cm}^{-1}$ ) dans le dimère cyclique et ( $\nu_{C_1C(H_3)}$  :  $1046\text{ cm}^{-1}$ ) dans le silène ne sont pas présentes sur le spectre.



**Figure III-55** : Comparaison du spectre expérimental de la réaction de photolyse avec les spectres des molécules **FA**, **FB** et **FC**.

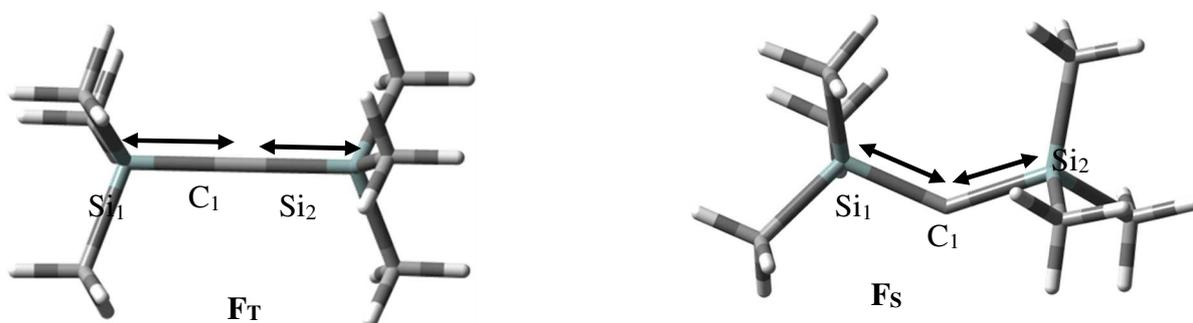
Par la suite, les spectres de photolyse et de thermolyse ont été comparés aux spectres calculés des carbènes triplet et singulet. L'étude théorique nous a montré que l'espèce favorisée lors de la

réaction de thermolyse était le carbène triplet. Malheureusement, cette comparaison ne nous permet pas de statuer de façon formelle sur la nature du carbène généré, les bandes étant relativement semblables.



**Figure III-56 :** \_\_\_\_ spectre infrarouge de l'espèce obtenue par réaction de photolyse et par réaction de thermolyse — ; - - - - spectre infrarouge calculé du carbène singulet et \_\_\_\_ spectre infrarouge du carbène triplet modélisé en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

Cependant, pour notre spectre expérimental, aucune bande n'est présente entre 900 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette zone nous devrions trouver une bande à 989  $\text{cm}^{-1}$  pour le carbène triplet et à 953  $\text{cm}^{-1}$  pour le carbène singulet correspondant à la fréquence de vibration d'élongation de la liaison Si-C<sub>1</sub>.



En effet, la différence majeure entre le carbène singulet et triplet est son angle Si<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Si<sub>2</sub>. Pour le carbène singulet l'angle est de 134.5° et il est de 179.9° pour le carbène triplet. Ainsi, si le moment dipolaire de la molécule singulet est calculé pour avoir une valeur de 1.3 Debye, il est

nul pour le carbène triplet du fait de la symétrie de la molécule. La vibration d'élongation symétrique de la liaison  $\text{Si}_1\text{C}_1\text{Si}_2$  devrait donc être inactive pour notre carbène triplet et active pour notre carbène singulet. Aucune bande n'étant visible entre  $900$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , nous en déduisons donc que l'espèce piégée à  $4\text{K}$  obtenue après photolyse et thermolyse peut être le carbène triplet.

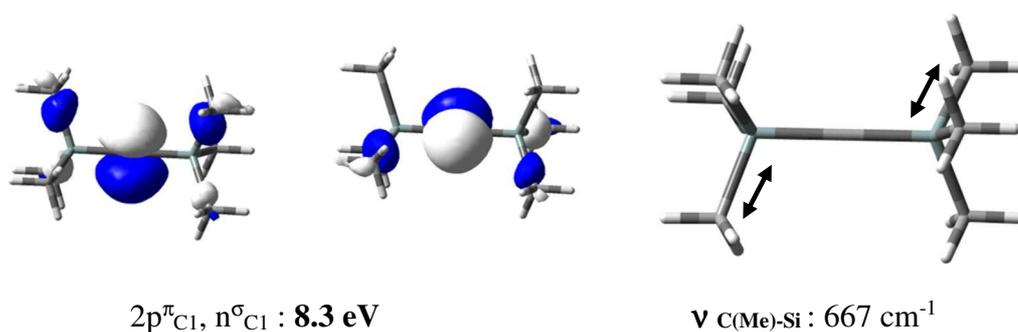
Nous pouvons donc donner l'interprétation ci-dessous pour le spectre IR du carbène  $\text{F}_T$ .

**Tableau 27** : Données IR de  $\text{F}_T$  isolé en matrice d'argon à  $4\text{ K}$  et calculées par la méthode CAM/B23LYP/6-311++G\*\* (en  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\text{F}_T$ (Exp)	$\text{F}_T$ (théo)		$\text{F}_T$ (Exp)	$\text{F}_T$ (théo)
$\nu_{\text{C(Me)-Si}}$	682	667	$\delta_{\text{dp,a CH (CH}_3\text{)}}$	1404	1408
$\delta_{\text{dp,a CH}_3\text{ (Si)}}$	829, 838	821,830	$\nu_{\text{CH (CH}_3\text{)}}$	2869	2894
$\nu_{\text{SiCl}}$	-	989	$\nu_{\text{CH (CH}_3\text{)}}$	2898	2963
$\delta_{\text{dp,s CH}_3}$	1250	1235	$\nu_{\text{CH (CH}_3\text{)}}$	2954	2971

### 3. Conclusion

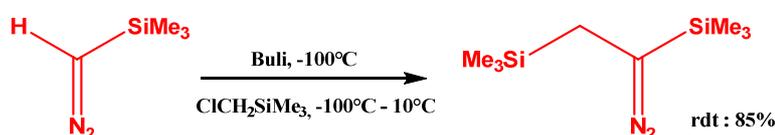
Cette confrontation expérience/théorie multi techniques nous a permis d'avoir une signature spectrale du carbène bis(triméthylsilyl)méthylène qui n'avait jusque-là jamais pu être caractérisé.



## D. Etude de la décomposition du ((méthyltriméthylsilyl)triméthylsilyl) diazométhane

Nous avons donc pu identifier un carbène entouré d'un ou de deux groupements de type silyle. Comment se comportera le carbène lorsqu'il sera en présence d'un espaceur. Nous avons ainsi, décidé d'étudier le comportement du composé diazoïque **G** lors de la réaction de thermolyse ou de photolyse.

Pour la synthèse de la molécule **G** le même mode opératoire que les synthèses précédentes a été utilisé. Il est nécessaire d'effectuer la synthèse avec précaution sous atmosphère contrôlée. Dans le cas contraire le produit s'enflamme instantanément.



**Figure III-57** : Synthèse du ((méthyltriméthylsilyl)triméthylsilyl)diazométhane

### 1. Etude par SPE-UV

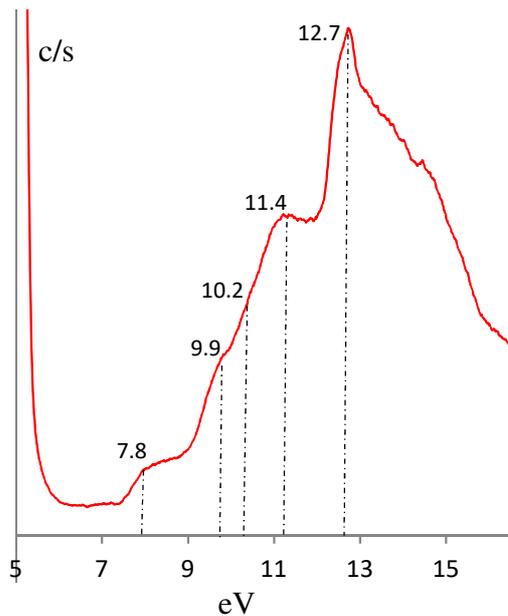
Le montage de thermolyse est identique à celui utilisé précédemment. Ainsi la vaporisation du produit de départ a été obtenue à 60°C sous vide dynamique ( $\sim 10^{-5}$  mbar). Pour la thermolyse du composé diazoïque, elle a été réalisée avec un four de thermolyse porté à une température de 650°C.

Le premier spectre, correspondant au produit de départ **G**.

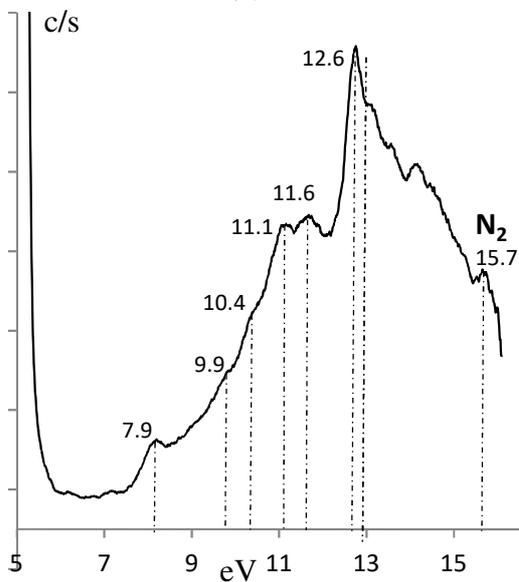
Le second spectre a été enregistré avec le four de thermolyse à 650°C.

Enfin, la dernière analyse a été réalisée en ajoutant au montage un piège qui avait pour fonction de refroidir notre vapeur afin de réaliser une réaction intramoléculaire donnant accès à des molécules thermodynamiquement plus stables. Les spectres photoélectroniques issus de ces analyses sont décrits ci-dessous.

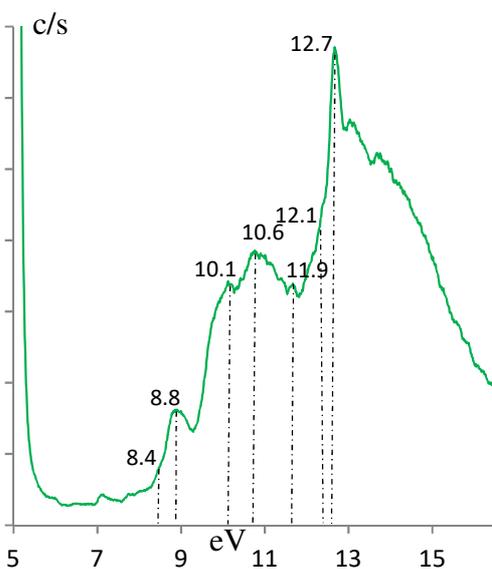
## IV – Les silacarbènes



L'espèce diazoïque **G** donne un spectre mal résolu, composé d'une première bande large (7.2 à 9.0 eV) centrée à 7.8 eV. Ensuite se dessine une bande plus intense et plus large (9.0 à 11.6 eV) avec un sommet à 11.4 eV et comportant deux épaulements à 9.9 et 10.2 eV. Enfin la dernière bande, deux fois plus large que la seconde commençant à 12.0 eV et allant jusqu'à 16.0 eV est composée de plusieurs sommets (12.7 eV, 14.6 eV).



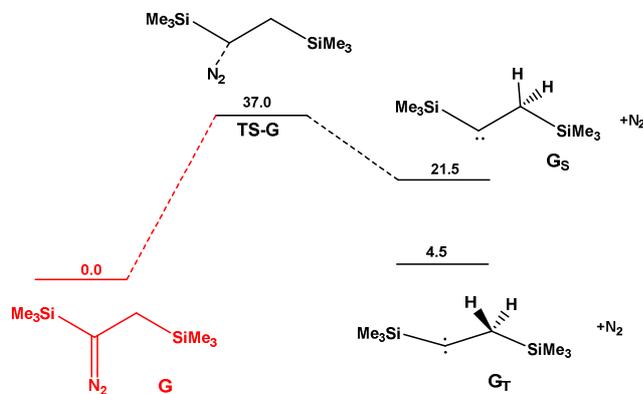
Le spectre correspondant à la réaction de thermolyse possède une première bande centrée à 7.9 eV avec un épaulement à 7.7 eV. La seconde bande possède plusieurs sommets à 11.1 eV et 11.6 eV avec des épaulements à 9.9 et 10.4 eV. Le dernier massif allant de 12.2 à 16.0 eV et centré à 12.6 eV et comprend plusieurs sommets. Nous pouvons en outre constater la présence d'une bande fine à 15.7 eV correspondant au diazote.



Le dernier spectre comprend 4 bandes croissantes centrée respectivement à 8.8 eV, 9.7 eV, 10.1 eV, 10.6 eV et 12.7 eV avec des épaulements à 8.4 eV, 11.9 eV, et 12.1 eV.

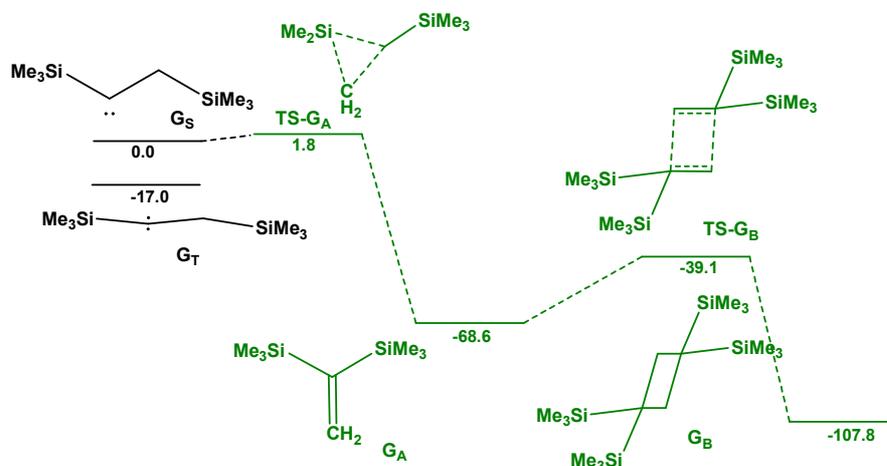
## a) Etude théorique du mécanisme de décomposition

Le chemin réactionnel envisagé pour la décomposition du dérivé diazoïque **G**, a été étudié afin de proposer un mécanisme nous permettant d'accéder aux molécules supposées.



**Figure III-58** : Mécanisme de décomposition du composé diazoïque **G**

La barrière d'activation pour la rupture de la liaison C=N<sub>2</sub> est accessible à la température de thermolyse utilisée dans notre protocole (37.0 kcal.mol<sup>-1</sup>). Le carbène aura un état triplet favorisé, car il est 17.0 kcal.mol<sup>-1</sup> plus bas en énergie que le carbène singulet et quasiment isoénergétique avec le produit de départ.



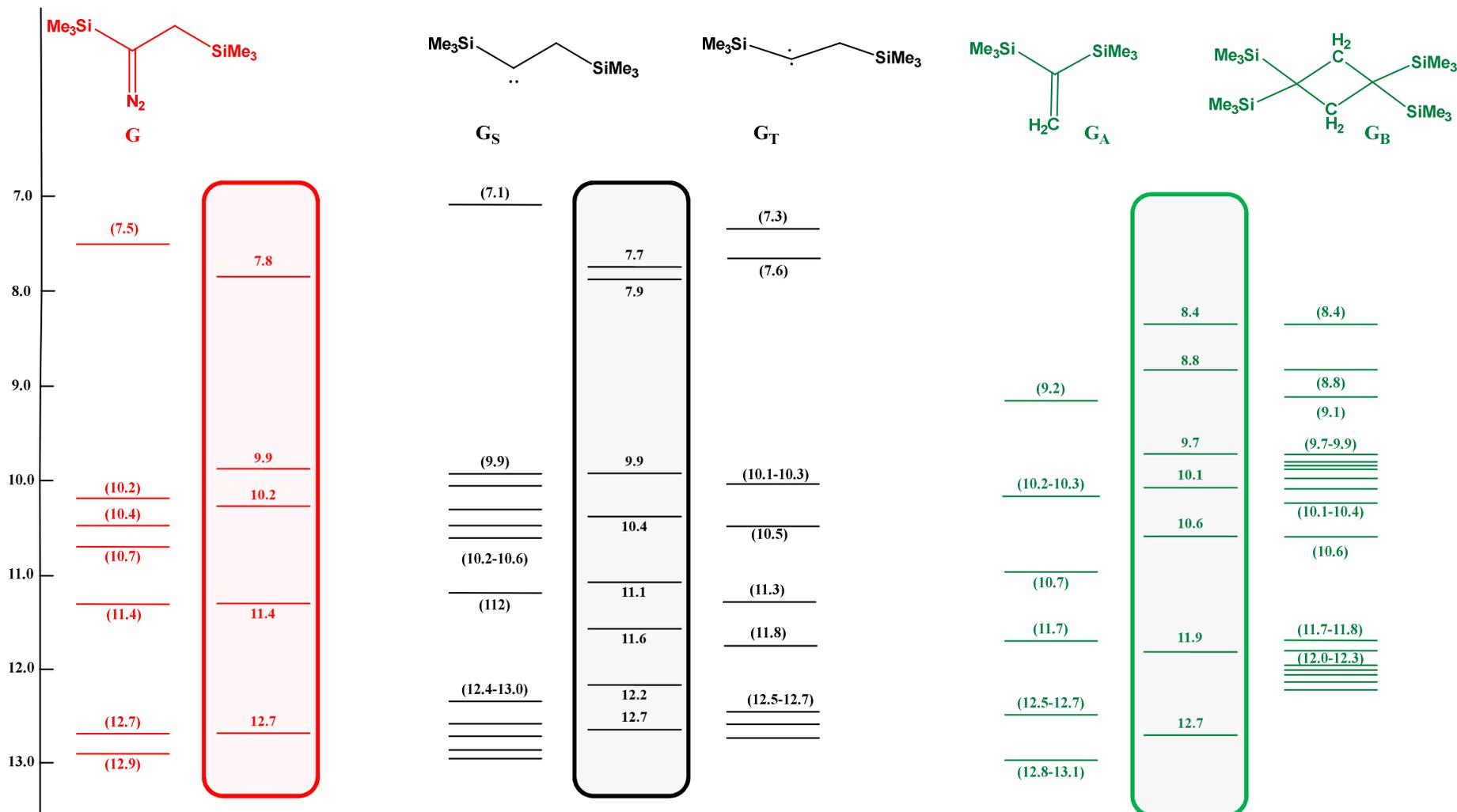
**Figure IV 28** : Mécanisme de réarrangement du carbène

Concernant le réarrangement du carbène, le silène n'est pas l'espèce favorisée. Par contre, une réaction intramoléculaire est calculée favorable donnant le 1,1-bis(triméthylsilyl)éthène **GA**. Cet oléfine pourra se dimériser par la suite pour donner **GB**, espèce la plus stable thermodynamiquement dans le mécanisme proposé.

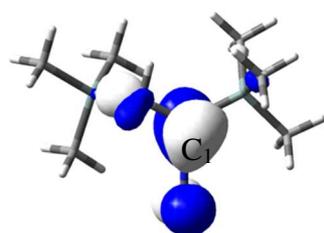
Le diagramme ci-dessous représente la confrontation de ces résultats pour les trois étapes du mécanisme réactionnel proposé.

# IV – Les silacarbènes

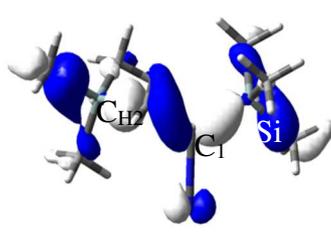
Diagramme III-5 : Nature et position des orbitales Kohn Sham (eV) calculées G et pour les différentes molécules cibles. Les valeurs calculées sont ( ) et les potentiels d'ionisation sont dans les cartouches



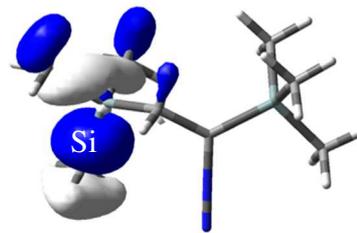
Pour le composé diazoïque **G**, la première bande centrée à 7.8 eV correspond à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire localisée sur la liaison  $\pi_{\text{CN1}}$  et la paire libre  $n_{\text{N2}}$  en combinaison antiliante. L'épaule à 9.9 eV correspond à l'éjection d'un électron essentiellement localisé sur les orbitales  $\sigma_{\text{SiC(Me)}}$ . Les ionisations suivantes, nombreuses, peuvent être attribuées à l'ensemble des orbitales  $\sigma$  de cette molécule.



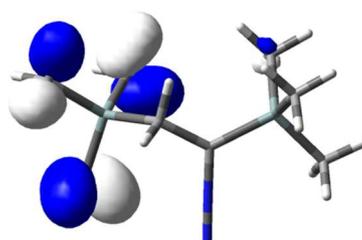
**7.8 eV** :  $\pi_{\text{CN1}} + n_{\text{N2}}$



**9.9 eV** :  $\sigma_{\text{SiC1}} - \sigma_{\text{C1CH2}}$



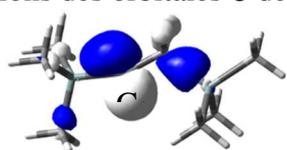
**10.2 eV** :  $\sigma_{\text{SiC1}} - \sigma_{\text{SiC(Me)}}$



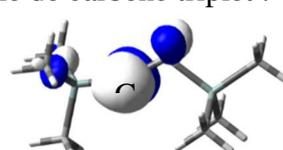
**11.4 eV** :  $\sigma_{\text{C(Me)H}}$

Le spectre expérimental, après réaction de thermolyse, semble cohérent avec celui calculé pour le carbène à l'état triplet (erreur de 0.3 eV en moyenne ce qui reste acceptable). Le carbène singulet peut être écarté les valeurs calculées étant éloignées des valeurs expérimentales ( $\neq 0.7$  eV).

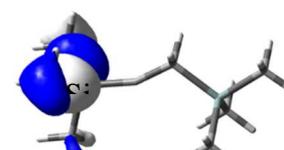
Ainsi, la première bande centrée à 7.9 eV comprend deux ionisations qui correspondent respectivement à l'éjection d'électrons de l'orbitale moléculaire localisée sur la  $2p_{\text{C1}}$  et de la  $n_{\text{C1}}$  du carbone carbénique. Les épaulements suivant à 9.9 eV et 10.4 eV correspondent aux ionisations des orbitales  $\sigma_{\text{SiC(Me)}}$  et  $\sigma_{\text{SiC1}}$  antiliantes. L'ensemble des autres massifs peut être attribué aux ionisations des orbitales  $\sigma$  de la molécule de carbène triplet.



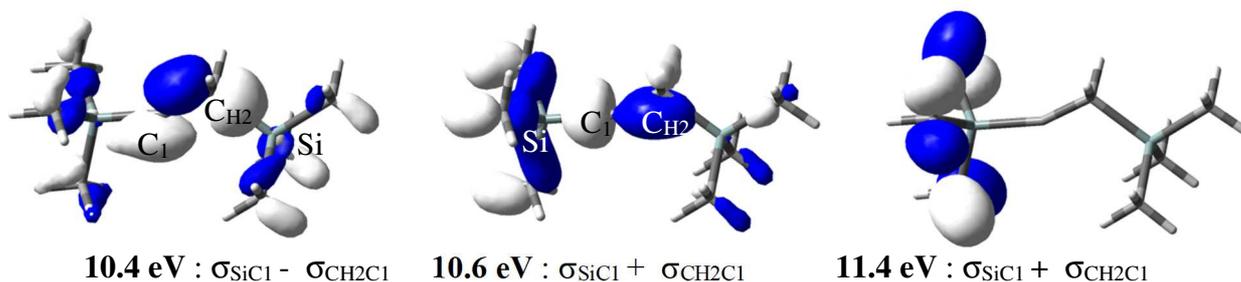
**7.9 eV** :  $2p_{\text{C1}}$



**7.9 eV** :  $n_{\text{C1}}$

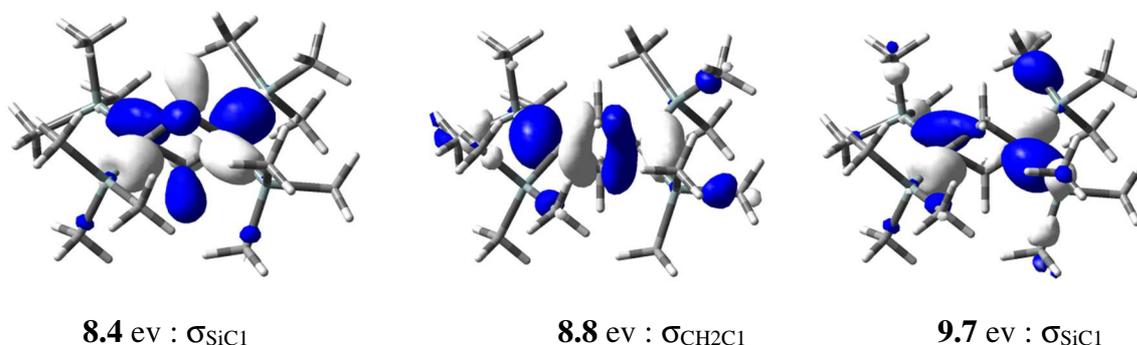


**9.9 eV** :  $\sigma_{\text{SiC(Me)}}$



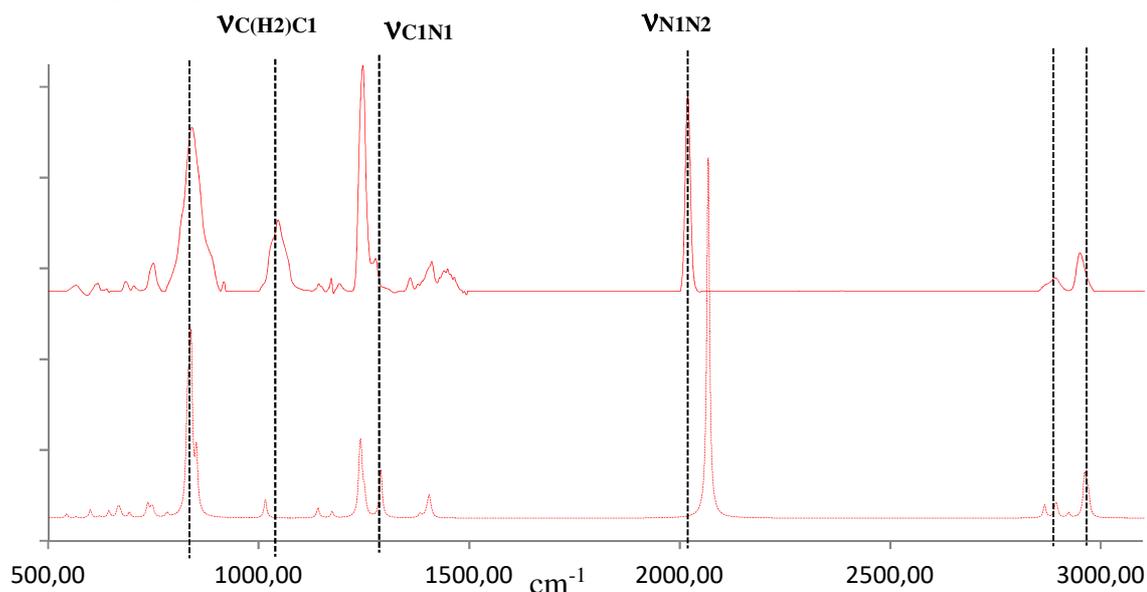
Enfin, concernant le réarrangement observé grâce à l'allongement de la ligne de réaction, l'alcène **GA** ne sera pas l'espèce caractérisée lors de cette analyse. En effet, théoriquement la première énergie d'ionisation qui correspond à la liaison  $\pi_{\text{CC}}$  est calculée à 9.3 eV. Or, la première bande de notre spectre photoélectronique se situe à 8.4 eV. Par contre, le dimère cyclique **GB** est la molécule dont les valeurs calculées des énergies d'ionisation se rapprochent le plus des valeurs expérimentales. L'épaule à 8.4 eV correspondrait donc à l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire  $\sigma_{\text{SiC1}}$  liante. La bande à 8.8 eV peut être attribuée à une ionisation de l'orbitale moléculaire  $\sigma_{\text{C(H2)C1}}$  antiliante. L'épaule à 9.7 eV correspond à l'ionisation de la  $\sigma_{\text{SiC1}}$  liante. La bande à 10.1 eV correspond à l'ionisation de la  $\sigma_{\text{C1C(H2)}}$ . Les potentiels d'ionisation suivant correspondent aux autres ionisations des  $\sigma_{\text{SiC(Me)}}$  puis  $\sigma_{\text{CH}}$ .

Afin de conforter les résultats obtenus grâce à la spectroscopie photoélectronique, nous allons comme pour les autres dérivés diazoïques étudiés dans cette thèse, les soumettre à des réactions de thermolyse et photolyse couplées à un spectromètre IR après avoir piégées les espèces en matrice de gaz rare.



## 2. Etude de la décomposition du composé **G** par spectrométrie infrarouge

Le mélange gazeux comportant le composé **G** (chauffé à 70 °C) et de l'argon ont ainsi été piégé, sur une fenêtre à 4 K. Une analyse a été réalisée par spectrométrie IR. La comparaison du spectre expérimental avec le spectre calculé de la molécule **G** n'a pas été aussi évidente que celles effectuées pour les composés précédents.



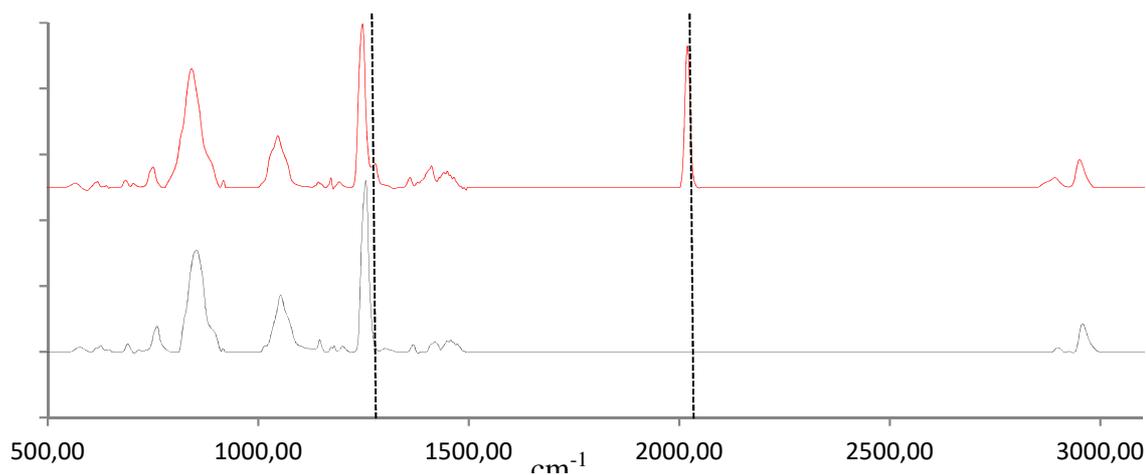
**Figure III-59** : Comparaison du spectre IR du composé **G** enregistré avec le montage de photolyse — avec la molécule **G** modélisée en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311++G\*\* ----

En effet, même si les résultats sont en assez bon accord avec les spectres calculés, en revanche l'intensité relative n'est pas toujours respectée notamment pour la bande à 1047  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C(H2)C1}}$ ). Les bandes spécifiques du composé **G** sont donc celles correspondant à l'élongation de la liaison NN ( $\nu_{\text{NN}}$  : 2019  $\text{cm}^{-1}$ ) et à l'élongation de la liaison  $\text{C}_1\text{N}$  ( $\nu_{\text{C1N}}$  : 1290  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tableau 28** : Données IR de **G** isolé en matrice d'argon à 4 K et calculées par la méthode CAM/B3LYP/6-311++G\*\* (en  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\mathbf{G}_{\text{Exp}}$	$\mathbf{G}_{\text{Théo}}$		$\mathbf{G}_{\text{Exp}}$	$\mathbf{G}_{\text{Théo}}$
$\delta_{\text{dp,s}} \text{CH}_3$ (Si)	748	748	$\nu_{\text{C1N}}$	1290	1263
$\delta_{\text{dp,a}} \text{CH}_3$ (Si)	823, 840	831, 851	$\delta_{\text{dp,a}} \text{CH}$ ( $\text{CH}_3$ )	1432	1405
$\nu_{\text{C(H2)C1}}$	1051	1014	$\nu_{\text{NN}}$	2019	2068
$\delta_{\text{dp,s}} \text{CH}_2$	1134	1138	$\nu_{\text{CH}}$ ( $\text{CH}_3$ )	2863	2890
$\delta_{\text{dp,s}} \text{CH}_3$	1243	1239	$\nu_{\text{CH}}$ ( $\text{CH}_3$ )	2950	2961

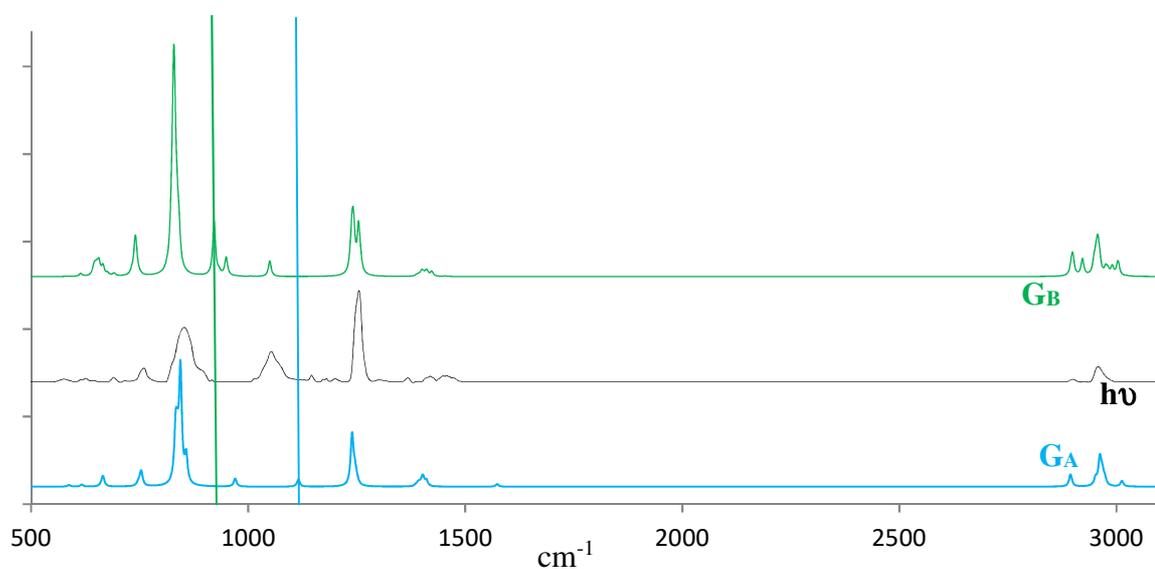
Nous avons par la suite réalisé une réaction de photolyse sur notre matrice à 254 nm pendant 3 h. Comme nous le montre la figure ci-dessous, les bandes spécifiques du composé **G** ont disparu, nous confirmant ainsi que nous avons obtenu une autre espèce. Nous l'avons comparé aux spectres calculés des composés **G<sub>A</sub>** et **G<sub>B</sub>** qui comme nous l'avons montré précédemment, sont les molécules thermodynamiquement les plus stables.



**Figure III-60** : spectre du composé **G** **avant** et **après** réaction de photolyse

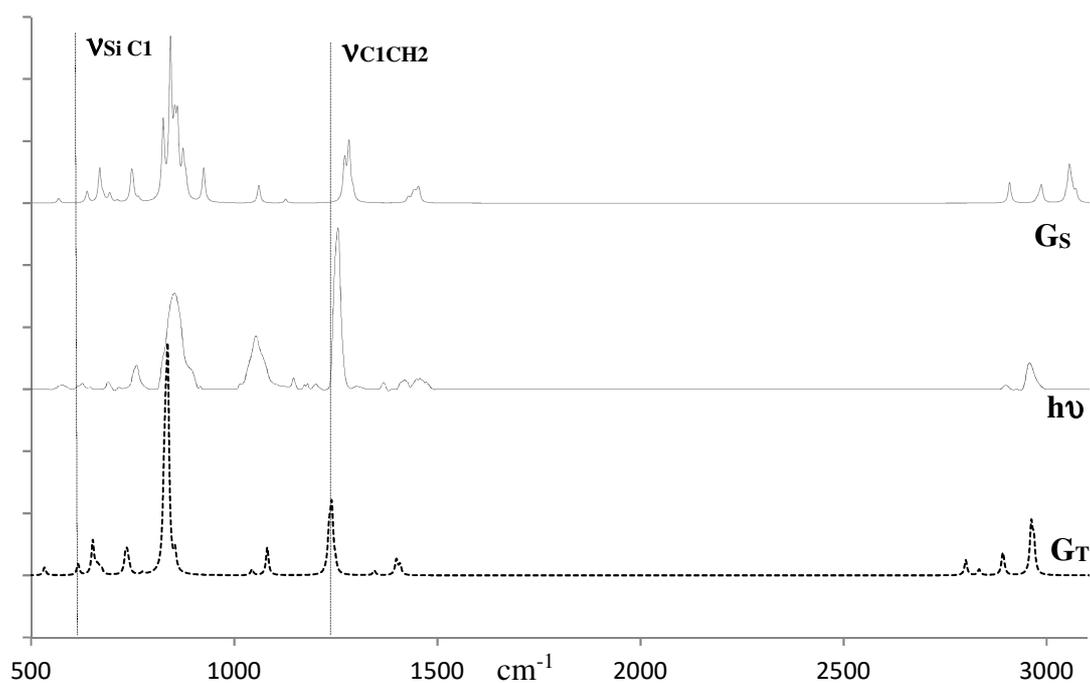


A nouveau les composés les plus stables ne semblent pas être les molécules isolées après photolyse. En effet, les bandes infrarouges spécifiques de l'alcène **G<sub>A</sub>** SiC<sub>1</sub>Si ( $\nu_{C1N}$  : 1107 cm<sup>-1</sup>) et pour le dimère **G<sub>B</sub>** ( $\delta_{dp,s} C1CH2$  : 920 cm<sup>-1</sup>) ne sont pas observées sur notre spectre expérimental.



**Figure III-61 :** comparaison des spectres de  $G_A$  et  $G_B$  calculés avec le spectre obtenu après photolyse

Si, l'étude théorique réalisée en début de chapitre nous a confirmé que l'espèce carbénique la plus stable était le carbène triplet, la comparaison avec notre spectre expérimental ne nous permet malheureusement pas de trancher de façon certaine le fait qu'un seul état électronique du carbène ait été caractérisé.



**Figure III-62 :** comparaison du spectre de  $G_s$  et  $G_t$  calculé avec le spectre obtenu après photolyse

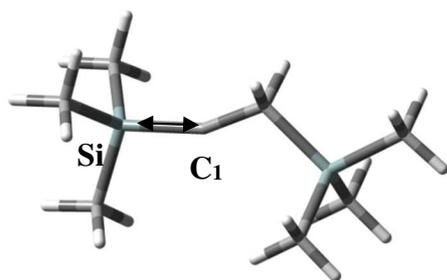
Nous supposons donc que l'espèce majoritairement obtenue par photolyse est un carbène avec une tendance vers une espèce ayant un état triplet du fait de l'absence de la bande à  $924\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C1CH}_2}$ ).

Dans le tableau ci-dessous sont représentées les données principales pour le carbène à l'état triplet ( $\text{G}_T$ ).

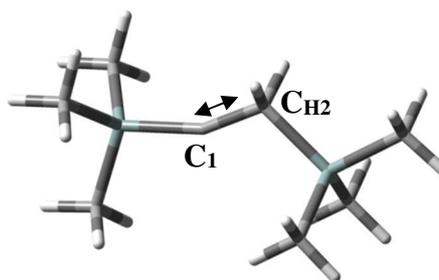
**Tableau 29** : Données infrarouge pour le composé  $\text{G}_T$  isolé en matrice d'argon à 4 K et calculées par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

Unité : $\text{cm}^{-1}$	$\text{G}_T$ Exp	$\text{G}_T$ Théo		$\text{G}_T$ Exp	$\text{G}_T$ Théo
$\nu_{\text{Si C1}}$	640	647	$\nu_{\text{C1CH}_2}$	1240	1248
$\delta_{\text{dp,a CH}_3}(\text{Si})$	840,880	834,845	$\delta_{\text{dp,a CH}}(\text{CH}_3)$	1417	1398
$\delta_{\text{dp,a CH}_2}$	1025	1080	$\nu_{\text{CH}}(\text{CH}_3)$	2896	2891
$\delta_{\text{dp,s CH}_2}$	1134	1138	$\nu_{\text{CH}}(\text{CH}_3)$	2956	2963

La concordance entre du spectre expérimental avec le spectre calculé du carbène triplet nous permet d'avoir la première caractérisation de cette espèce transitoire par piégeage en matrice d'argon. Les fréquences vibrations spécifiques de cette espèce sont donc l'élongation de la liaison  $\text{SiC}_1$  ( $\nu_{\text{Si C1}}$  :  $640\text{ cm}^{-1}$ ), l'élongation des liaisons  $\text{CC}_{\text{H}_2}$  ( $\nu_{\text{C1CH}_2}$  :  $1134\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspond à une simple liaison ayant la même fréquence de vibration que les molécules précédentes.



$\nu_{\text{Si C1}}$  :  $640\text{ cm}^{-1}$



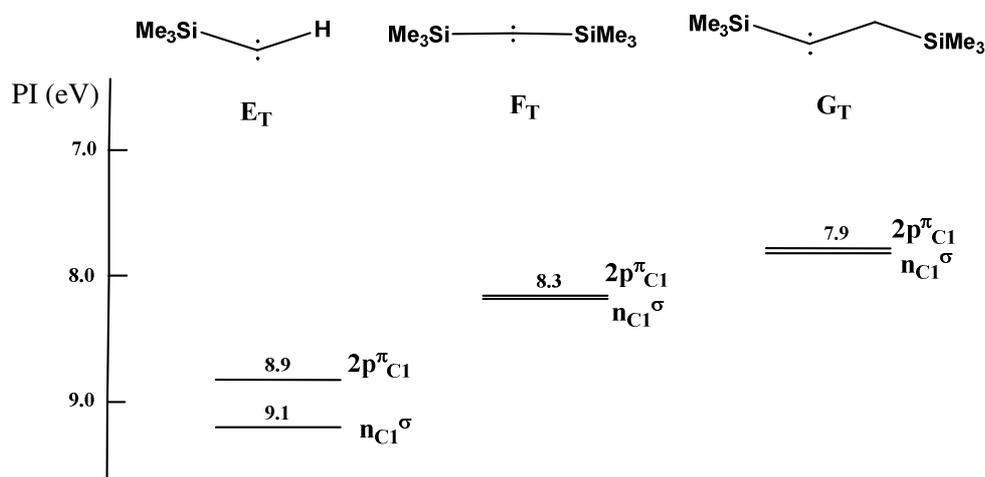
$\nu_{\text{C1CH}_2}$  :  $1134\text{ cm}^{-1}$

### E. Conclusion

La confrontation expérience / théorie nous a permis de pouvoir pour la première fois avoir une empreinte électronique d'une série de silacarbène obtenu après réaction de photolyse et/ou thermolyse de leurs précurseur diazoïques spécifiques. Cette caractérisation multitechniques nous a permis d'avoir la détermination non ambiguë des premiers potentiels d'ionisation de ces silacarbènes à l'état triplet, ainsi que leurs fréquences de vibrations et d'élargir ainsi nos connaissances sur leur configuration électronique.

**Tableau 30** : Paramètres géométriques des différents silacarbènes caractérisés

Distance / Angle Å / °	R		
	H	SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>
Si-C <sub>1</sub>	1.829	1.838	1.822
C <sub>1</sub> -R	1.080	1.838	1.451
a Si-C <sub>1</sub> -R	160.0	180.0	157.8



**Figure III-63** : positions énergétiques des orbitales  $n_{C1}\sigma$  et  $2p\pi_{C1}$  pour les différents silacarbènes

Nous avons par la même pu étudier l'influence des substituants sur la  $n_{C1}\sigma$  et la  $2p\pi_{C1}$  des différents carbènes. Nous constatons ainsi, qu'il y a une forte déstabilisation de la  $n_{C1}\sigma$  et  $2p\pi_{C1}$  lorsque l'on procède au remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement triméthylsilyle (0.6 eV) dû à leur effet inductif. Cette déstabilisation est encore plus importante pour

le carbène contenant l'espaceur (1.2eV), non seulement dû à l'effet inductif du SiMe<sub>3</sub>, mais également à l'interaction déstabilisante entre la paire 2p<sup>π</sup><sub>C1</sub> et la sigma Si-C antipériplanaire comme observé ci-dessus.

Les modes IR spécifiques de carbènes à l'état triplet ont également pu être observé. Nous constatons que les substituants ont une forte influence lorsque l'on remplace H par SiMe<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>. Ainsi, la fréquence de vibration ν<sub>SiC1</sub> a une valeur correspondant à une simple liaison pour **E<sub>T</sub>** et **G<sub>T</sub>**. **F<sub>T</sub>** à une fréquence de vibration théorique ν<sub>SiC1</sub> à 989 cm<sup>-1</sup> proche d'une double liaison expliquant la géométrie linéaire de cette molécule.

**Tableau 31** : Fréquences spécifiques des sila-carbènes

	<b>E<sub>T</sub></b>	<b>F<sub>T</sub></b>	<b>G<sub>T</sub></b>
<b>ν<sub>C1-Si</sub> (exp.)</b>	730	-	647
<b>ν<sub>C1-Si</sub> (théo.)</b>	735	989	647
<b>ν<sub>C1-R</sub> (exp.)</b>	2954	-	1262
<b>ν<sub>C1-R</sub> (théo.)</b>	3288	989	1262

Il serait intéressant de renouveler l'étude du couplage cryostat/spectromètre IR à plus haute température (-100°C) en utilisant par exemple le xénon, le CO ou le CO<sub>2</sub> comme gaz vecteur, afin de tenter de caractériser les carbènes à l'état singulet et leurs silènes correspondant. Ces analyses devraient être réalisées dans un avenir proche.

## Bibliographie

- (121) Lebreton, J. Synthèse de molécules marquées “à froid”. 138.
- (122) Connolly, J. W.; Urry, G. The Wurtz Reaction of Chloromethyltrimethylsilane. A Classical Study. *J. Org. Chem.* **1964**, *29* (3), 619–623. <https://doi.org/10.1021/jo01026a024>.
- (123) Kreeger, B. L.; Shechter, H. The Chemistry of Trimethylsilylcarbene. *Tetrahedron Letters* **1975**, *16* (25), 2061–2064. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)75294-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)75294-4).
- (124) Barton, T. J.; Burns, G. T.; Goure, W. F.; Wulff, W. D. Silylene to Silene Thermal Rearrangement. Generation and Rearrangement of Cyclopropylsilylene and Vinylsilylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (4), 1149–1150. <https://doi.org/10.1021/ja00368a064>.
- (125) Haszeldine, R. N.; Scott, D. L.; Tipping, A. E. Carbene Chemistry. Part 111. Reactions of Diazomethyltrimethylsilane. **1974**, 4.
- (126) Trommer, M.; Sander, W.; Patyk, A. Oxidation of Methylsilenes with Molecular Oxygen. A Matrix Isolation Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (25), 11775–11783. <https://doi.org/10.1021/ja00078a016>.
- (127) Sekiguchi, Akira.; Ando, Wataru. Decompositions of Polysilylated Diazomethanes. Silene Formations by Selective Silyl Migration. *Organometallics* **1987**, *6* (9), 1857–1860. <https://doi.org/10.1021/om00152a005>.
- (128) Sekiguchi, Akira.; Sato, Takashi.; Ando, Wataru. Intramolecular Reaction of Silene. Evidence for the Isomerization of Silaacrylate to Alkoxyketene. *Organometallics* **1987**, *6* (11), 2337–2341. <https://doi.org/10.1021/om00154a012>.
- (129) Seyferth, D.; Flood, T. C. Bis(Trimethylsilyl)Diazomethane. *Journal of Organometallic Chemistry* **1971**, *29* (2), C25–C28. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86116-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86116-1).
- (130) Barton, T. J.; Hoekman, S. K. Bis(Trimethylsilyl)-, Trimethylsilyltrimethylgermyl-, and Bis(Trimethylgermyl)Diazomethane. Synthesis and Chemistry of Quantitative Silene and Germene Precursors. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (5), 1584–1591. <https://doi.org/10.1021/ja00525a020>.

## V. Conclusion générale

Ce travail de thèse a consisté à développer une approche multi techniques donnant accès, de façon non ambiguë, à des espèces transitoires obtenues après réaction de photolyse et réaction de thermolyse, de précurseurs diazoïques. En effet ces systèmes étant très réactifs, des conditions expérimentales particulières – de synthèses et de caractérisations – doivent être mise en place.

Pour cela, nous avons mis au point un nouveau couplage, à savoir un spectromètre Infrarouge couplé à un cryostat à hélium. Ce dernier nous a permis de piéger à basse température des espèces transitoires puis d'enregistrer leurs fréquences de vibration spécifiques. L'interprétation des différents spectres a été réalisée grâce à la confrontation entre les spectres expérimentaux et ceux modélisés.

Ainsi, de façon tout à fait originale, nous avons pu confronter les résultats expérimentaux, à la fois issus de la spectroscopie photoélectronique UV et ceux provenant de la spectrométrie IR afin de caractériser des espèces carbéniques hétérosubstituées.

Ces carbènes transitoire (triplet) qui n'avaient jusque-là jamais pu être identifié, ont été caractérisés grâce à leurs potentiels d'ionisation, obtenus en phase gazeuse (SPE-UV), et leurs fréquences de vibration enregistrées à l'état solide grâce à la spectrométrie IR.

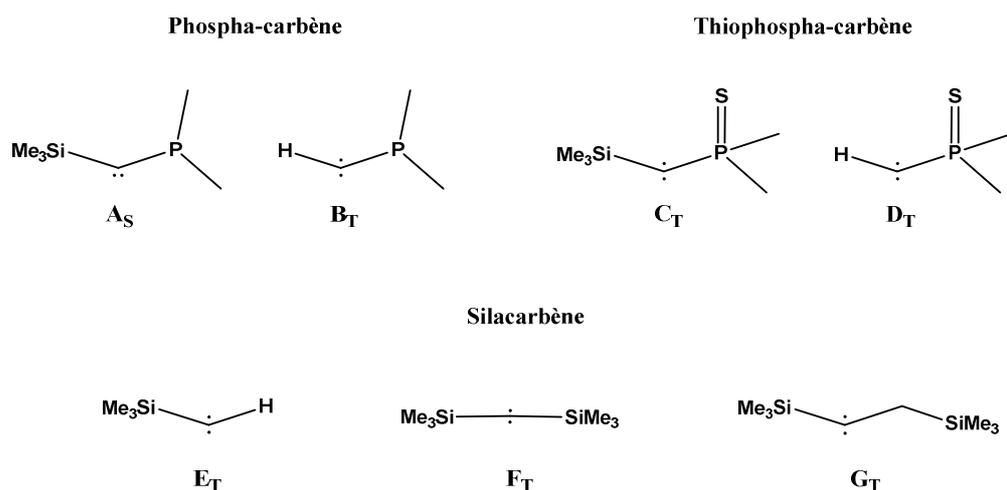


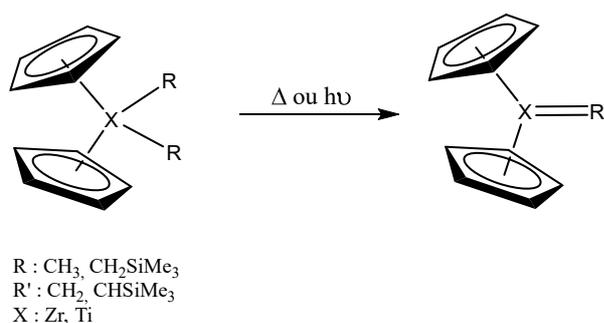
Figure V 1 : Carbènes caractérisés grâce à l'approche multi techniques, SPE-UV, spectrométrie IR couplée au cryostat et modélisation par la méthode CAM-B3LYP/6-311++G\*\*

En outre, l'étude des différents mécanismes réactionnels nous a permis de valider les chemins réactionnels donnant accès aux espèces thermodynamiquement plus stables qui avaient été caractérisées lors des précédentes études.

## Perspectives

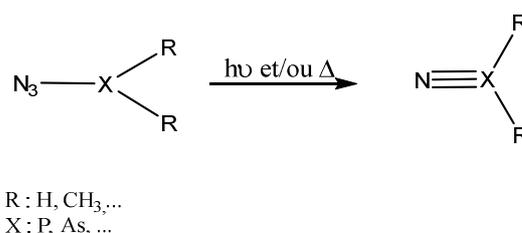
Ces résultats prometteurs ont permis non seulement la mise au point « technique » du système cryostat/IR pour lequel nous avons aucune expérience mais également de valider cette approche multi technique pour l'étude d'espèces transitoires. Ainsi, les différentes perspectives qui s'offrent à nous à court terme sont de :

- déterminer quel effet pourrait avoir un métal lorsqu'il met en jeu des sila-carbène transitoires comme ligands. Les travaux ont été initiés et les résultats sur des complexes de titane et de zirconium semblent prometteurs.



**Figure III-64** : Voie de synthèse pour accéder complexes d'alkylidènes

De la même façon, nous souhaitons utiliser cette approche pour obtenir les signatures spectrales de nitrènes hétérosubstitués comme les phosphinonitrène ou les arsinonitrène obtenus après réaction de thermolyse et de photolyse des azotures. En effet, ces composés sont de longues dates postulés comme espèces transitoires mais leur existence directe n'a pu être avancée que très récemment grâce à l'utilisation de groupements spécifiques apportant leur stabilisation thermodynamique nécessaire.

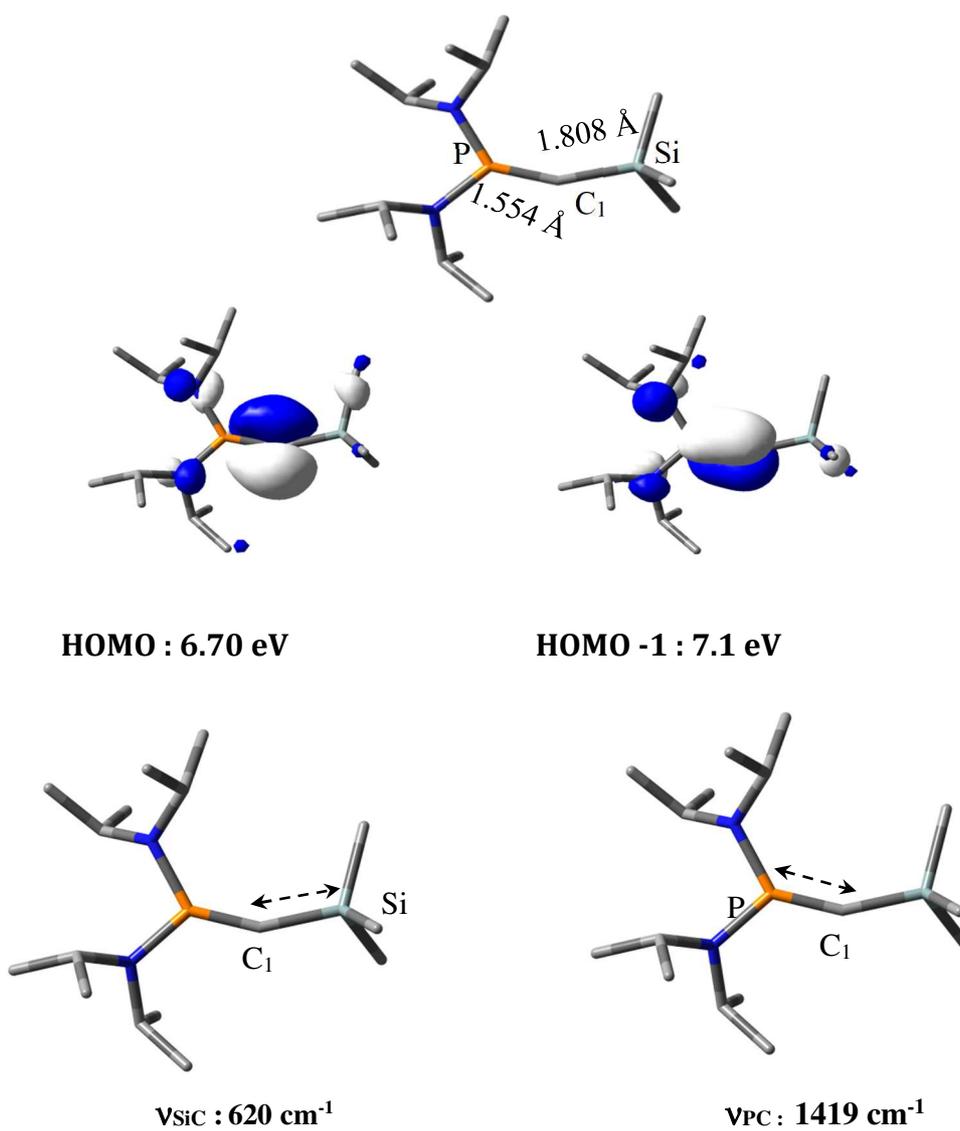


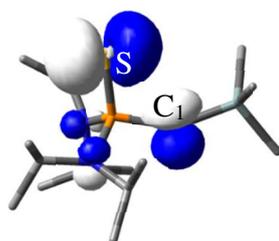
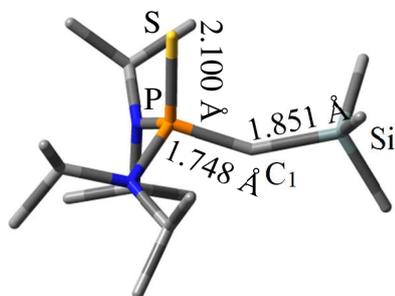
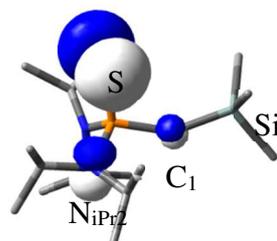
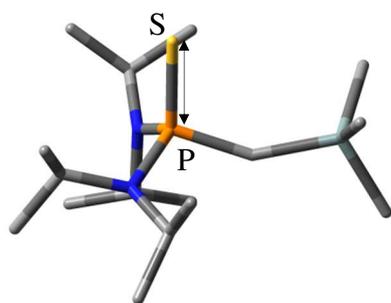
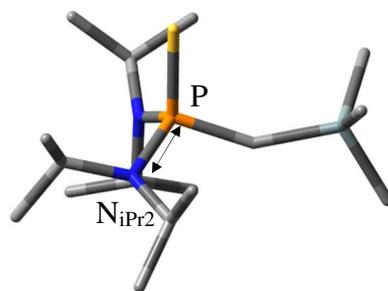
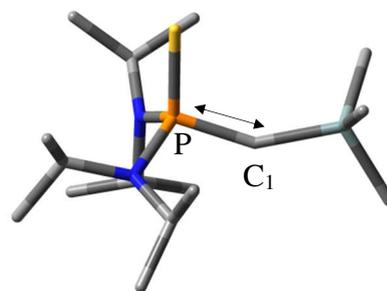
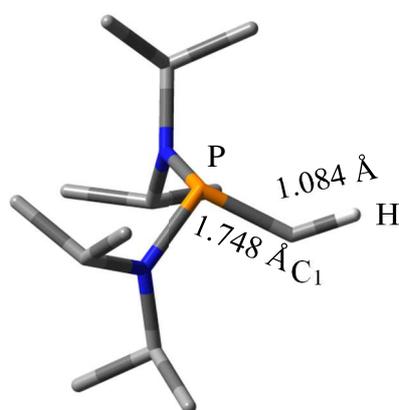
**Figure III-65** : Voie de synthèse pour accéder aux nitrènes hétérosubstitués

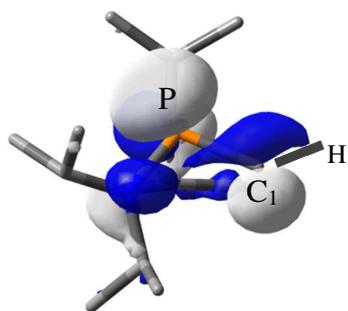
## ANNEXES

## 1. Bilan

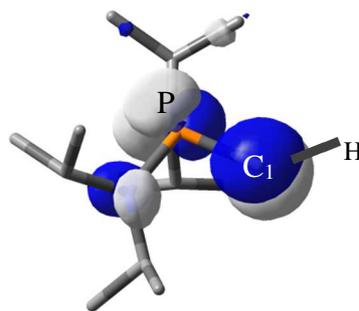
As



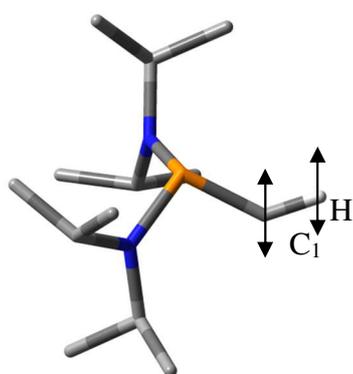
**B<sub>T</sub>****HOMO : 7.8 eV****HOMO-1 : 8.0 V****v<sub>PS</sub> : 667 cm<sup>-1</sup>****v<sub>PN</sub> : 858 cm<sup>-1</sup>****v<sub>CIP</sub> : 960 cm<sup>-1</sup>****C<sub>T</sub>**



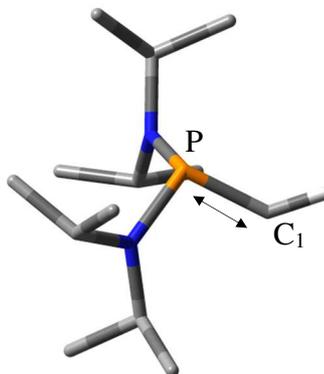
HOMO : 7.0 eV



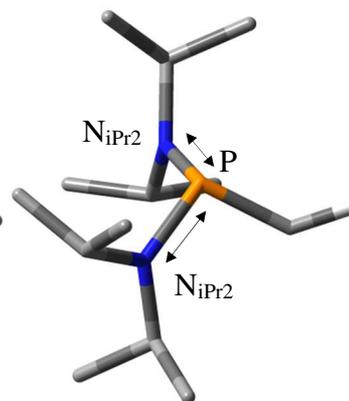
HOMO-1 : 7.0 eV



$\delta_{dp,s} CH : 725 \text{ cm}^{-1}$

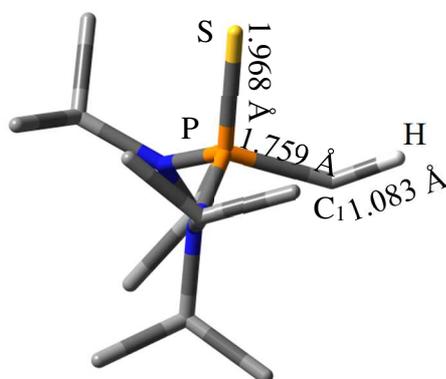


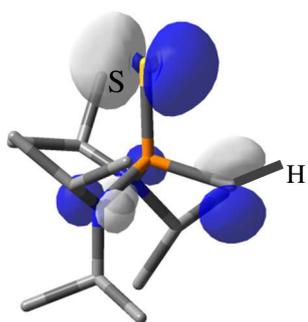
$\nu_{P-C1} : 756 \text{ cm}^{-1}$



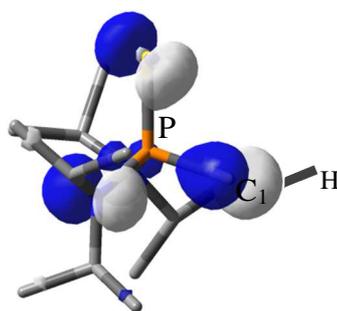
$\nu_{P-N} : 845, 862 \text{ cm}^{-1}$

D<sub>T</sub>

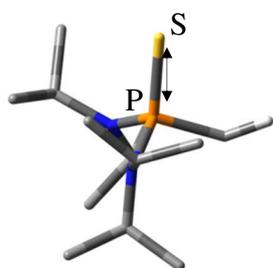




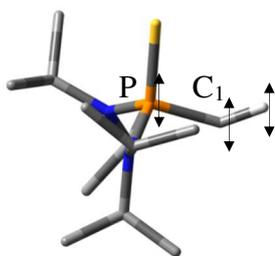
HOMO : 7.8 eV



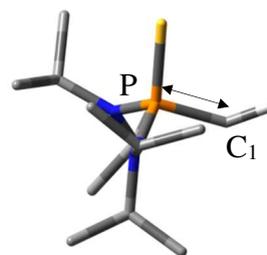
HOMO-3 : 8.4 eV



$\nu_{PS} : 623 \text{ cm}^{-1}$

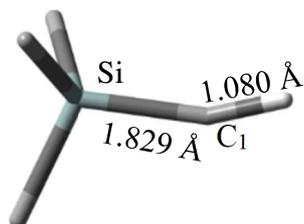


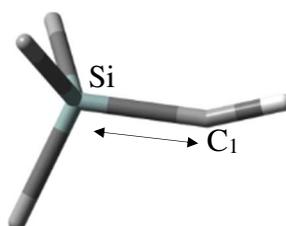
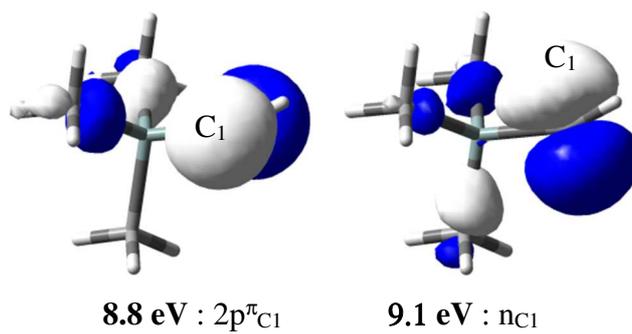
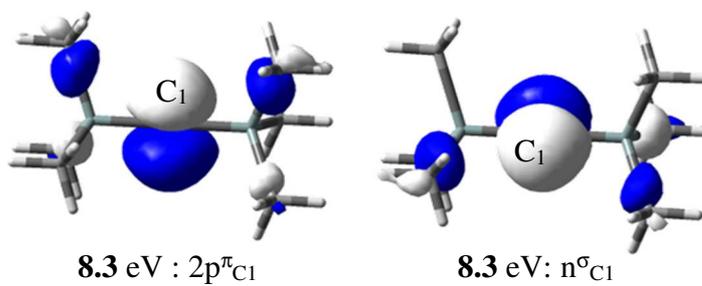
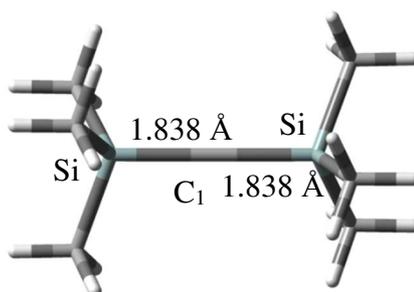
$\delta_{dp,s PC1H} : 673 \text{ cm}^{-1}$

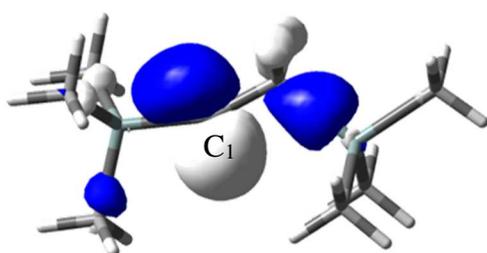
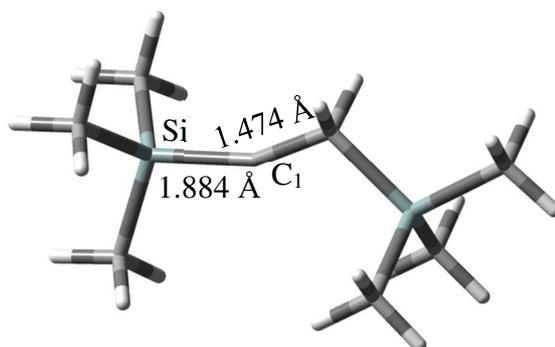


$\nu_{PC1} : 757 \text{ cm}^{-1}$

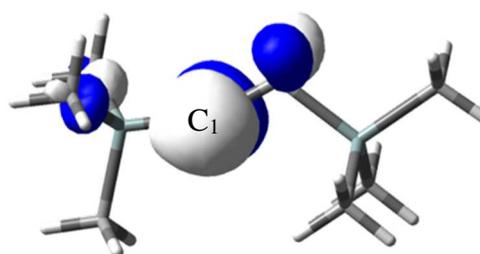
$E_T$



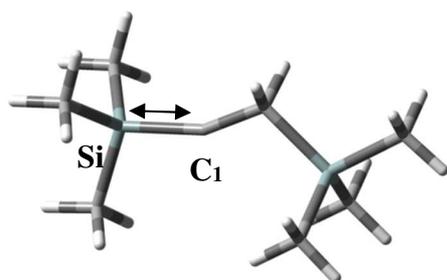
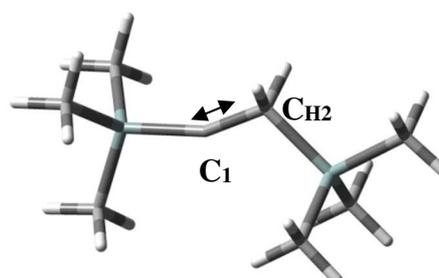
**F<sub>T</sub>**

G<sub>T</sub>

HOMO : 7.9 eV



HOMO -1 : 7.9 eV

 $\nu_{\text{Si C1}} : 640 \text{ cm}^{-1}$  $\nu_{\text{C1CH2}} : 1134 \text{ cm}^{-1}$

## B. Partie expérimentale

Les analyses RMN ont RMN 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ ) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde BBFO.

Les spectres IR ont été réalisés avec un spectromètre THERMO NICOLET serie 6700 Nexus et les analyse SPE-UV ont été réalisées sur l'appareil Phenix II. (Résolution optique  $0.09\text{ cm}^{-1}$ , Résolution spectrale  $0.125\text{ cm}^{-1}$ , Gamme spectrale :  $350 - 7800\text{ cm}^{-1}$ ). Les matrices solides d'argon dopées en précurseur diazoïque, ont été préparées par co-déposition sous vide d'un mélange moléculaire. Le gaz vecteur utilisé pour le mélange matriciel était de l'Argon alphasgaz. Les échantillons isolés sur la matrice ont été irradiés avec une lampe à mercure à basse pression d'une longueur de  $254\text{ nm}$ , et les spectres ont été enregistrés à différentes durées d'irradiation

### Synthèse du (triméthylsilyl) [bis(diisopropylamino)phosphino]diazométhane – A

À une solution de de bis(diisopropylamino)-chlorophosphine (3.4g, 13 mmol) dans 50 ml THF maintenue à  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , on a ajouté au goutte à goutte le sel de lithium de (triméthylsilyl)diazométhane (13 mmol). La solution est maintenue sous agitation pendant 2 heures. Après remonté à température ambiante le solvant est évaporé, le résidu est traité au pentane et filtré pour donner **A** (7,6 g, 85% de rendement) sous la forme d'une huile rouge :

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.9MHz, 298K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : +56

**RMN  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0,23 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1,17 (d, 12 H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1,20 (d, 12 H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 3,3 (sept d, 4 H, CH) ;

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm): -0,80 (d,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 23,80, 23,88, 25,01, 25,12 (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 28,34 (d,  $\text{CN}_2$ ), 48,00 (d, CH) ;

**IR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $2010\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CN}_2$ ).

### Synthèse du triméthylsilyl[Bis(diisopropylamino)thioxophosphoranyl]diazométhane - B

A une solution de pentane (30 ml) de triméthylsilyl[bis(diisopropylamino)phosphanyl] diazométhane **A** (3,7 g, 10 mmol) a été ajouté un excès de soufre. Après avoir agité la solution

pendant 2h, à température ambiante, le mélange a été filtré, et **B** a été obtenu sous forme de cristaux jaunes (2,89 g, rendement de 95%)

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.9MHz, 298K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : + 65.8

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0.31 (d,  $\text{SiMe}_3$ ), 23.7, 23.9, 24.2, 24.3 (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 35.14 (d, CHN)

**RMN  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0.55 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.40 (d, 12H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 1.50 (d, 12H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 3.8 (sept d, 4H, CH)

**IR** : 2050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ )

### Synthèse du bis(diisopropylamino)phosphinodiazométhane - C

À une solution toluénique (15 ml) de diazophosphine **A** (5.0 g, 1 mmol) maintenue à température ambiante on ajoute un large excès de méthanol. Après 1 heures sous agitation, le solvant est évaporé. Le résidu huileux est repris dans du pentane, filtré. Après évaporation du solvant, et traitement au pentane, la solution est filtrée et distillée pour donner **C** (7,6 g, 85% de rendement) sous la forme d'une huile orangée :

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.9MHz, 298K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : +48 ppm ;

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0.95 (d, 12H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 1.05 (d, 12H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ) ; 2.71 (d, 1H,  $\text{CHN}_2$ ) ; 3.20 (sept d, 4H, CH)

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 24.07, 24.14, 24.16, 24.240 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 31.00 (d,  $\text{CN}_2$ ) ; 48,00 (d,  $\text{HCNP}$ ) ;

**IR** : 2030  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CN}_2$ ).

### Synthèse du [Bis(diisopropylamino)thioxophosphoranyl]diazométhane - D

A une solution de toluénique (50 ml) de [bis(diisopropylamino)phosphanyl] diazométhane **C** (2,7 g, 10 mmol) a été ajouté un excès de soufre. Après avoir agité la solution pendant 4h, à température ambiante, le mélange a été filtré, et **D** a été obtenu sous forme de cristaux jaunes (2,89 g, rendement de 95%)

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.9MHz, 298K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : + 57,6

**RMN  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 1.20 (d, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.62 (sept d, 4H, CHN), 3.86 (d, 1H, CHP)

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 22.69, 22.72, 23.01, 23.05 (s,  $\text{CH}_3$ ), 40.28 (d, PC), 46.50 (d, CHN)

**IR** : 2090  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ )

#### **Triméthylsilyldiazométhane - E**

Le Triméthylsilyldiazométhane stabilisé dans l'éther est issue d'une solution commerciale (CAS : 18107-18-1). Le solvant a été évaporé à froid ( $-40^\circ\text{C}$ ), et le produit sous forme d'une huile jaune est utilisé extemporanément.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0.09 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (m, CH)

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : -2.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.05 (s, CH)

**IR** : 2065  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ )

#### **Bis(triméthylsilyl)diazométhane - F**

À une solution de chlorotriméthylsilane (0.9 g, 8.4 mmol) dans 50 ml THF maintenue à  $-78^\circ\text{C}$ , on a ajouté au goutte à goutte le sel de lithium de (triméthylsilyl)diazométhane (8 mmol). La solution est maintenue sous agitation pendant 2 heures à  $-78^\circ\text{C}$ . Après remonté à température ambiante, le solvant est évaporé, le résidu est traité au pentane et filtré pour donner F (0.9 g, 85% de rendement) sous la forme d'une huile orange (1.3 g, rendement de 90%)

**RMN  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0.1 (s,  $\text{CH}_3$ )

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0.23 (s,  $\text{CH}_3$ ), 16.7 (s,  $\text{CN}_2$ )

**IR** : 2042  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ )

#### **((méthyltriméthylsilyl)-triméthylsilyl)diazométhane - G**

À une solution de chlorométhyltriméthylsilane (0.98 g, 8.4 mmol) dans 50 ml THF maintenue à  $-78^\circ\text{C}$ , on a ajouté au goutte à goutte le sel de lithium de triméthylsilyl)diazométhane (8 mmol). La solution est maintenue sous agitation pendant 2 heures à  $78^\circ\text{C}$ . Après remonté à température ambiante le solvant est évaporé, le résidu est traité au pentane et filtré pour donner G (1.4 g, 85% de rendement) sous la forme d'une huile jaune.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 0.1 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.1 (s, 9H;  $\text{CH}_3$ ), 1.8 (d,  $\text{CH}_2$ )

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,6 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : -2.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), -1.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 16.2 (s,  $\text{CH}_2$ ),  
50.2 (s,  $\text{CN}_2$ )

**IR** : 2019  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ )

## C. Calculs DFT

### Base de la chimie théorique

La chimie théorique, correspond à l'utilisation de la mécanique quantique afin de calculer des propriétés chimiques, en s'appuyant sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette équation permet de décrire les systèmes moléculaire afin de déterminer le comportement des électrons dans la molécule<sup>79</sup>. Elle permet, entre autre, de connaître la géométrie, la structure et le mécanisme réactionnel d'une molécule.

Ainsi, dans un modèle indépendant du temps cette équation s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 5$$

Avec  $\hat{H}$  l'opérateur hamiltonien correspondant du système,  $\psi$  la fonction d'onde dépendante des positions des électrons et des noyaux et E l'énergie du système étudié.

Cette équation fondamentale de la mécanique quantique qui permet de comprendre le comportement des électrons et des noyaux dans une molécule peut se résumer ainsi.

Si nous prenons un système composé de N noyaux de masse  $m_N$  et de numéro atomique  $Z_n$  et n électrons de charge q et de masse  $m_e$ , la position de ces particules dans l'espace sera respectivement repérées par les vecteurs  $R_n$  et  $R_i$ , i étant le numéro d'un électron. Nous pouvons ainsi écrire l'Hamiltonien  $\hat{H}$  de ce système comme étant une somme d'opérateurs relatifs aux termes cinétique et potentiel des différentes particules.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad 6$$

Avec :

$\hat{T}_e$  : l'énergie des électrons

$\hat{T}_N$  : l'énergie cinétique des noyaux

$\hat{V}_{Ne}$  : l'interaction entre l'électron et le noyau

$\hat{V}_{ee}$  : l'interaction entre l'électron et un autre électron

$\hat{V}_{NN}$  : l'interaction entre un noyau et un autre noyau

Du fait de sa complexité, cette équation ne peut être résolue tel quel pour des molécules ayant plusieurs atomes. Il sera donc nécessaire de faire quelques approximations afin de la simplifier.

### L'approximation de Born-Oppenheimer

La simplification de Born-Oppenheimer<sup>102</sup> a été proposée en 1927 par M. Born et R. Oppenheimer, et permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en considérant que le mouvement du noyau peut être considéré comme étant nul par rapport au déplacement de l'électron. L'équation peut donc être simplifiée en supprimant l'énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{H}_{B.O.} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad 7$$

Les noyaux étant considéré comme immobile le potentiel  $\hat{V}_{NN}$  correspondant à l'interaction entre deux noyaux, devient donc une constante. On en déduit donc un Hamiltonien dit Hamiltonien électronique  $\hat{H}_{elec}$ .

$$\hat{H}_{elec} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{elec} \text{ avec } \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad 8$$

Cette approximation de Born-Oppenheimer qui dépend uniquement des électrons permet de déterminer les fonctions d'onde électronique  $\varphi_{(Ri)}$  dans un champ fixe de noyaux et par conséquent l'énergie électronique  $E_{elec}$  du système étudié. L'équation 5 devient donc :

$$\hat{H}_{elec} \varphi_{(Ri)} = E_{elec} \varphi_{(Ri)} \quad 9$$

### La fonction d'onde

Afin d'éliminer les termes de répulsion électronique intervenant dans cette équation nous allons nous placer dans le cas d'un modèle à particule indépendant. L'électron sera donc caractérisé par une fonction d'onde mono électronique appelé 'spin-orbitale' qui prend en compte à la fois la position  $R_i$  de l'électron mais également son spin  $s_i$ . La fonction d'onde s'écrit donc :

$$\varphi_{(R1,R2,R3,\dots,Rn)} = u_{1(R1)} \cdot u_{2(R2)} \cdot u_{3(R3)} \dots u_{n(Rn)} \quad 10$$

Avec  $u_{i(Ri)}$  le spin\_orbitale

Suivant le principe de Pauli, tous les électrons étant des fermions qui ne peuvent se trouver au même endroit dans le même état quantique, il est nécessaire de simplifier à nouveau l'équation de la manière suivante :

$$\varphi_{(R_1, R_2, R_3, \dots, R_n)} = -\varphi_{(R_1, R_2, R_3, \dots, R_n)} \quad \mathbf{11}$$

Ce problème a été résolu par J. C. Slater<sup>103</sup> qui proposa d'écrire l'équation précédente comme étant une somme de fonction d'onde dans lequel deux électrons ne peuvent être de même spin ni au même endroit. Cette relation fut appelée déterminant de Slater.

$$\varphi_{(R_1, R_2, R_3, \dots, R_n)} = -\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(R_1) & u_2(R_1) & \dots & u_n(R_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(R_n) & u_2(R_n) & \dots & u_n(R_n) \end{vmatrix} \quad \mathbf{12}$$

### La méthode Hartree-Fock

En chimie computationnelle, la méthode de Hartree-Fock est une approximation pour la détermination de la fonction d'onde à l'état fondamental et de l'énergie à l'état fondamental d'un système quantique à plusieurs corps. Dans cette méthode, la fonction d'onde électronique est approchée à une seule détermination de Slater et pour chaque électron l'Hamiltonien électronique est remplacé par un opérateur mono-électronique appelé opérateur de Fock **13**.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_i (2\hat{j}_i - \hat{k}_i) \quad \mathbf{13}$$

Dans le cas des atomes et des molécules, l'opérateur de Fock a pour expression :

$$\hat{F}_{ui} = \varepsilon_i \cdot u_i \cdot R_i \quad \mathbf{14}$$

Avec  $\varepsilon$  correspondant à l'énergie associée à la fonction d'onde mono-électronique.

Ainsi l'équation d'Hartree-Fock est une simplification de l'équation de Schrödinger pour les électrons en mouvement à l'intérieur d'un potentiel moyen créé par les autres électrons.

### La corrélation électronique

Le cadre général des méthodes de type Hartree-Fock permet de rendre compte des interactions multiélectroniques pour un modèle qui stipule que chaque électron se déplace dans le champ moyen

des autres. Ainsi, la position instantanée d'un électron n'est pas influencée par la position d'un électron voisin. Cette simplification induit une erreur systématique sur le calcul de l'énergie électronique (ou énergie de corrélation). Cette énergie jouant un rôle majeur dans les interactions intermoléculaires elle doit nécessairement être calculé pour traduire les effets de dispersion.

Ainsi, en évaluant cette énergie de corrélation, différentes méthodes dites post Hartree-Fock ont été développées comme l'approche perturbative de Moller-Plesset (MP) ou encore les méthodes « Coupled-Cluster »(CCSD).

Une alternative consiste à utiliser des méthodes mono-déterminantes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (TFD) qui incluent un terme supplémentaire dans l'Hamiltonien monoélectronique : le potentiel d'échange-corrélation.

### **Prise en compte du solvant**

Concernant la prise en compte des effets de solvant, nous avons fait le choix de réoptimiser les différents minima, intermédiaires et états de transition présents sur la surface () d'énergie potentielle en utilisant le modèle SMD, plutôt que de faire des calculs 'single point' d'énergie sur les structures optimisées en phase gazeuse. En effet, la création de charges au sein de certains carbènes pouvait laisser supposer un impact du solvant notamment sur la structure géométrique ou sur leur stabilisation relative. Le solvant qui était de l'argon a été modélisé, de manière implicite, avec une constante diélectrique  $\epsilon$  respectivement de 1,430. Nous avons pris en compte ce solvant, en plus des études en phase gazeuse, dans le chapitre 1.



ECOLE DOCTORALE :  
(ED211)

LABORATOIRE : (IPREM)